İSTANBUL
ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ
ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

TERMOPLASTİK POLİÜRETAN HAZIRLANMASI VE POLİMER HARMANLARINDA KULLANIMI

Kimya Yük.Müh. Nevra TAMER
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Kimyasal Teknolojiler Programı

Danışman

Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ
Prof.Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK

İSTANBUL

Bu çalışma, İstanbul Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: T-521/21102004

Bu çalışma 01/10/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Kimya Mühendisliği** Anabilim Dalı, **Kimyasal Teknolojiler** programında Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi

Prof. Dr. Ahmet KAŞGÖZ (Danışman)
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. Saadet PABUCCUOĞLU
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

Prof. Dr. A.Tunçer ERCİYES
İstanbul Teknik Üniversitesi
Kimya-Metalurji Fakültesi

Prof. Dr. Hüseyin YILDIRIM
Yıldız Teknik Üniversitesi
Fen Fakültesi

Doç. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi
Mühendislik Fakültesi

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması süresince, bilgi ve deneyimleriyle bana her konuda destek olan danışman hocalarım Sayın Prof.Dr. Ahmet KAŞGÖZ ve Sayın Prof.Dr.Mehmet Ali GÜRKAYNAK'a ve çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen başta Sayın Dr.Ali DURMUŞ olmak üzere tüm Kimyasal Teknolojiler ve Proses ve Reaktör Tasarımı Anabilim Dalı akademisyenlerine teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarımın bir kısmını gerçekleştirdiğim PETKİM A.Ş.'de Sayın Dr.Rahim İŞLER ve Sayın Dr.Ayhan EZDEŞİR'e gösterdikleri yakın ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca doktora yapmamı destekleyen, tez çalışmam boyunca, bana her konuda yardımcı olan ve sıkıntılarımı paylaşan eşim ve anneme şükranlarımı sunar, çalışmanın bilim dünyasına faydalı olmasını dilerim.

Eylül 2007 **Nevra TAMER**

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....**i**
İÇİNDEKİLER.....**ii**
ŞEKİL LİSTESİ.....**v**
TABLO LİSTESİ.....**xiv**
SEMBOL LİSTESİ.....**xv**
ÖZET.....**xvi**
SUMMARY.....**xvii**
1. GİRİŞ.....**1**
2. GENEL KISIMLAR.....**2**
2.1 POLİÜRETANLAR.....2
2.1.1 Diizosiyanatlarla Dihidrik Alkollerin Kondenzasyon Reaksiyonları.....3
2.1.2 Termoplastik Poliüretan Üretimi.....5
2.2 İZOSİYANATLAR.....7
2.2.1 İzosiyanat Gruplarının Kimyasal Reaksiyonları.....9
2.2.2 Aromatik Di ve Poliizosiyanatlar.....12
2.2.2 Alifatik İzosiyanatlar.....13
2.3 POLİOLLER.....14
2.3.1 Poliesterler.....14
2.3.2 Polieterler.....15
2.3.3 Yağ Kimyasalları Bazlı Poliol Bileşikleri.....16
2.4 ZİNCİR UZATMA REAKTİFİ.....18
2.5 KATALİZÖRLER.....20
2.6 TERMOPLASTİK POLİÜRETANLARIN PROSSESLENDİRİLMESİ VE KULLANIM ALANLARI.....26
2.7 POLİPROPİLEN.....30
2.8 POLİMER HARMANLARI.....35
2.8.1 Polimer-Polimer Karışabilirliği.....38
2.8.2 Polimer Harmanlarının Analizleri İçin Geliştirilen Metotlar.....42
2.8.3 Polimer Harmanlarının Hazırlanma Metotları.....42
2.8.4 Polimer Harmanlarının Reolojisi.....46

2.8.5 Poliüretan Harmanları....52
2.8.6 Polipropilen Harmanlarına Örnekler....56
3. MALZEME VE YÖNTEM....57
3.1 KİMYASAL MADDELER....57
3.1.1 Ticari Ürünlerin Özellikleri....57
3.2 DENEYSEL METOTLAR....57
3.2.1 Termoplastik Poliüretan Üretimi....57
3.2.2 Polimer Harmanlarının Hazırlanması....58
3.3 ANALİZDE KULLANILAN METOT VE CİHAZLAR....57
3.3.1 Hidroksil İndisi Tayini (ASTM D4274-05) [103]....58
3.3.2 İzosiyanat Tayini (ASTM D5155-07) [104]....58
3.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)....59
3.3.4 Etüv....59
3.3.5 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)....59
3.3.5.1 FTIR Analizi için örnek Hazırlama....60
3.3.6 Ubbelohde Viskozimetresi ve Viskozite Tayini [105]....60
3.3.6.1 Ubbelohde Viskozimetresi için Örnek Hazırlama....60
3.3.7 Su Banyosu....61
3.3.8 Polimer Harmanlama Cihazı....61
3.3.9 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)....61
3.3.10 Mekanik Pres....61
3.3.11 Karıştırma Motoru....61
3.3.12 Reometre....61
3.3.12.1 Stress Değişim Testi (Stress Sweep Test)....64
3.3.12.2 Frekans Değişim Testi (Frequency Sweep Test)....64
3.3.13 Mekanik Test Cihazı....65
4. BULGULAR....66
4.1 TERMOPLASTİK POLİÜRETAN ELDESİ....66
4.1.1 Kullanılan Diol Bileşikleri....66
4.1.2 Termoplastik Poliüretan Reaksiyonları....66
4.2 TERMOPLASTİK POLİÜRETANIN KARAKTERİZASYONU....74

4.2.1 FT-IR Analizi 74
4.2.2 İntrinsik Viskozite [η] Analizi 80
4.2.3 DSC Analizi 82
4.3 TERMOPLASTİK POLİÜRETAN –POLİPROPİLEN HARMANLARI 89
4.3.1 TPU-PP harmanlarının hazırlanması 89
4.4 TPU-PP HARMANLARININ KARAKTERİZASYONU 96
4.4.1 DSC Analizleri 96
4.4.2 Reoloji.....109
4.4.3 SEM 176
4.4.4 Mekanik Özellikler 181
5. TARTIŞMA VE SONUÇ 202
6. KAYNAKLAR 207
7. ÖZGEÇMİŞ 220

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1: Poliüretan elde reaksiyonları 2
Şekil 2.2: Poliüretan bozunma reaksiyonları..... 3
Şekil 2.3: Diastin (a) diol,(b) diamin ile reaksiyonları 4
Şekil 2.4: Ön Polimer (2 Adım) Poliüretan Prosesi..... 6
Şekil 2.5: İzosiyanat grubunun elektronik yapısı 7
Şekil 2.6: İzosiyanat- asit reaksiyonu 8
Şekil 2.7: Izosiyanatın alkolle reaksiyonu..... 9
Şekil 2.8: İzosiyanat ile üretanın reaksiyonu..... 9
Şekil 2.9: İzosiyanat ile aminin reaksiyonu.....10
Şekil 2.10: İzosiyanat ile ürenin reaksiyonu 10
Şekil 2.11: İzosiyanat ile suyun reaksiyonu 10
Şekil 2.12: İzosiyanat ile karboksilik asitin reaksiyonu.....11
Şekil 2.13: İzosiyanatın (a)dimerizasyon ve (b) trimerizasyon reaksiyonları.....11
Şekil 2.14: MDI elde reaksiyonu 12
Şekil 2.15: MDI'ın izomerlerinin oluşumu 13
Şekil 2.16: Poliester elde reaksiyonu 14
Şekil 2.17: Polikarbolakton ester, poli (hekzametilen karbonat) yapıları.....15
Şekil 2.18: Polipropilen glikol eldesi.....15
Şekil 2.19: Politetrametilenglikol eldesi 16
Şekil 2.20: İzosiyanat-amin reaksiyonu 21
Şekil 2.21: İzosiyanatlarla, metal kompleksleri varlığında üretan oluşumu 24
Şekil 2.22: Katalizörün katılma mekanizması.....25
Şekil 2.23: (a) üretan-üretan H bağları, (b) üretan-eter, (c) üretan-ester 29
Şekil 2.24: Elastomerlerin gerilim-uzama grafiği 29
Şekil 2.25: Polipropilen yapısı.....30
Şekil 2.26: Polipropilende spherulit yapı.....32
Şekil 2.27: Boyun oluşumu sırasında kristalin yapının yeniden yönlenmesi.....33
Şekil 2.28: Yarı kristalin bir malzemede boyun oluşumu.....33
Şekil 2.29: Yarı kristalin bir malzemenin gerilim-uzama grafiği.....34
Şekil 2.30: Harmanlarda faz ayrımları.....37
Şekil 2.31: Harmanlara ait saklanan modül(G'),kayıp modül (G'')-frekans (ω) grafiği.47

Şekil 2.32: Uyumsuz (a) ve uyumlaştırılmış (b) polipropilen (PP)/poliamid (PA) harmanlarının gevşeme spektrumları……..……...50
Şekil 2.33: UHMWPE-TPU harmanının gerilme dayanımı grafiği……..…….……....54
Şekil 2.34: UHMWPE-TPU harmanının kopma anında uzama grafiği.....54
Şekil 2.35: TPU/PP harmanlarına ait gerilim-uzama grafiği.....56
Şekil 3.1: Dinamik, salınımlı rotasyonel reometre (paralel plaka).....63
Şekil 3.2: Mekanik test numunesinin boyutları.....63
Şekil 4.1: TPU'nun moleküler yapısı.....74
Şekil 4.2: Deneme 1-5-6'ya ait FTIR spektrumları.....75
Şekil 4.3: Deneme 2-3-4-13'e ait FTIR spektrumları.....76
Şekil 4.4: Deneme 7-8-9-14'e ait FTIR spektrumları.....77
Şekil 4.5: Deneme 10-11-12-15'e ait FTIR spektrumları.....78
Şekil 4.6: Deneme 16-17-18-19'a ait FTIR spektrumları.....79
Şekil 4.7: Hard segment oranına bağlı olarak intrinsik viskozitenin değişimi.....82
Şekil 4.8: Deneme 1-5-6'ya ait DSC grafikleri.....83
Şekil 4.9: Deneme 2-3-4-13'e ait DSC grafikleri.....84
Şekil 4.10: Deneme7-8-9-14'e ait DSC grafikleri.....85
Şekil 4.11: Deneme 10-11-12-15'e ait DSC grafikleri.....86
Şekil 4.12: Deneme 16-17-18-19'a ait DSC grafikleri.....87
Şekil 4.13: Camsı geçiş sıcaklığı(Tg)- hard segment oranı grafiği.....88
Şekil 4.14: PP, B1A, B5A, B6A'ya ait kristalizasyon ekzotermleri.....98
Şekil 4.15: PP, B1B, B5B, B6B'ye ait kristalizasyon ekzotermleri.....98
Şekil 4.16: PP, B2A, B3A, B4A, B13A'ye ait kristalizasyon ekzotermleri.....99
Şekil 4.17: PP, B2B, B3B, B4B, B13B'ye ait kristalizasyon ekzotermleri.....99
Şekil 4.18: PP, B7A, B8A, B9A, B14A'ya ait kristalizasyon ekzotermleri.....100
Şekil 4.19: PP,B8B, B9B, B14B'ye ait kristalizasyon ekzotermleri.....100
Şekil 4.20: PP, B10A, B11A, B12A, B15A'ya ait kristalizasyon ekzotermleri.....101
Şekil 4.21: PP, B10B, B11B, B12B, B15B'ye ait kristalizasyon ekzotermleri.....101
Şekil 4.22: PP, B16A, B17A, B18A, B19A'ya ait kristalizasyon ekzotermleri.....102
Şekil 4.23: PP, B16B, B17B, B18B, B19B'ye ait kristalizasyon ekzotermleri.....102
Şekil 4.24: PP, B1A, B5A, B6A'ya ait 2.erime endotermleri.....103
Şekil 4.25: PP, B1B, B5B, B6B'ya ait 2.erime endotermleri.....103
Şekil 4.26: PP, B2A, B3A, B4A, B13A'ya ait 2.erime endotermleri.....104
Şekil 4.27: PP, B2B, B3B, B4B, B13B'ya ait 2.erime endotermleri.....104

Şekil 4.28: PP, B7A, B8A, B9A, B14A'ya ait 2.erime endotermleri.....105
Şekil 4.29: PP, B7B, B8B, B9B, B14B'ya ait 2.erime endotermleri.....105
Şekil 4.30: PP, B10A, B11A, B12A, B15A'ya ait 2.erime endotermleri.....106
Şekil 4.31: PP, B10B, B11B, B12B, B15B'ya ait 2.erime endotermleri.....106
Şekil 4.32: PP, B16A, B17A, B18A, B19A'ya ait 2.erime endotermleri.....107
Şekil 4.33: PP, B16B, B17B, B18B, B19B'ya ait 2.erime endotermleri.....107
Şekil 4.34: Polipropilenin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi.....110
Şekil 4.35: B1A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 111
Şekil 4.36: B2A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 111
Şekil 4.37: B3A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 112
Şekil 4.38: B4A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 112
Şekil 4.39: B5A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 113
Şekil 4.40: B6A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 113
Şekil 4.41: B7A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 114
Şekil 4.42: B8A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 114
Şekil 4.43: B9A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 115
Şekil 4.44: B10A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 115
Şekil 4.45: B11A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 116
Şekil 4.46: B12A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 116
Şekil 4.47: B13A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 117

Şekil 4.48: B14A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 117
Şekil 4.49: B15A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 118
Şekil 4.50: B16A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 118
Şekil 4.51: B17A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 119
Şekil 4.52: B18A (% 90-% 10) örneğinin% uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 118
Şekil 4.53: B19A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 120
Şekil 4.54: B1B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 121
Şekil 4.55: B2B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 121
Şekil 4.56: B3B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 122
Şekil 4.57: B4B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 122
Şekil 4.58: B5B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 123
Şekil 4.59: B6B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 123
Şekil 4.60: B8B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 124
Şekil 4.61: B9B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 124
Şekil 4.62: B10B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 125
Şekil 4.63: B11B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 125

Şekil 4.64: B12B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 126
Şekil 4.65: B13B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 126
Şekil 4.66: B14B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 127
Şekil 4.67: B15B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 127
Şekil 4.68: B16B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 128
Şekil 4.69: B17B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 128
Şekil 4.70: B18B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 129
Şekil 4.71: B19B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi 129
Şekil 4.72: PP'ye ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri..... 132
Şekil 4.73: B1A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri . 132
Şekil 4.74: B1B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri.. 133
Şekil 4.75: B2A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri . 133
Şekil 4.76: B2B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri.. 134
Şekil 4.77: B3A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri . 134
Şekil 4.78: B3B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri.. 135
Şekil 4.79: B4Aörneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri .. 135
Şekil 4.80: B4B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri.. 136
Şekil 4.81: B5A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri . 136
Şekil 4.82: B5B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri.. 137
Şekil 4.83: B6A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri . 137
Şekil 4.84: B6B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri.. 138
Şekil 4.85: B7A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri . 138
Şekil 4.86: B8A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri . 139
Şekil 4.87: B8B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri.. 139
Şekil 4.88: B9A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri . 140
Şekil 4.89: B9B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri.. 140

Şekil 4.90: B10A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 141
Şekil 4.91: B10B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 141
Şekil 4.92: B11A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 142
Şekil 4.93: B11B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 142
Şekil 4.94: B12A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 143
Şekil 4.95: B12B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 143
Şekil 4.96: B13A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 144
Şekil 4.97: B13B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 144
Şekil 4.98: B14A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 145
Şekil 4.99: B14B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 145
Şekil 4.100: B15A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 146
Şekil 4.101: B15B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 146
Şekil 4.102: B16A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 147
Şekil 4.103: B16B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 147
Şekil 4.104: B17A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 148
Şekil 4.105: B17B örneğine ait saklanan (G'), kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 148
Şekil 4.106: B18A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 149
Şekil 4.107: B18B örneğine ait saklanan (G'), kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 149
Şekil 4.108: B19A örneğine ait saklanan (G'), kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 150
Şekil 4.109: B19B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri 150
Şekil 4.110: Desmopan-PP (70/30) harmanının viskozite-akma hızı eğrisi 156
Şekil 4.111: B1A-B5A-B6A-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri..... 157
Şekil 4.112: B1B-B5B-B6B-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri..... 157

Şekil 4.113: B2A-B3A-B4A-B13A-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri 158
Şekil 4.114: B2B-B3B-B4B-B13B-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri 158
Şekil 4.115: B7A-B8A-B9A-B14A-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri 159
Şekil 4.116: B8B-B9B-B14B-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri..... 159
Şekil 4.117: B10A-B11A-B12A-B15A-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri. 160
Şekil 4.118: B10B-B11B-B12B-B15B-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri . 160
Şekil 4.119: B16A-B17A-B18A-B19A-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri. 161
Şekil 4.120: B16B-B17B-B18B-B19B-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri . 161
Şekil 4.121: B1A-B5A-B6A-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri 164
Şekil 4.122: B1B-B5B-B6B-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri 164
Şekil 4.123: B2A-B3A-B4A-B13A-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri..... 165
Şekil 4.124: B2B-B3B-B4B-B13B-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri..... 165
Şekil 4.125: B7A-B8A-B9A-B14A-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri..... 166
Şekil 4.126: B8B-B9B-B14B-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri..... 166
Şekil 4.127: B10A-B11A-B12A-B15A-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri..... 167
Şekil 4.128: B10B-B11B-B12B-B15B-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri..... 167
Şekil 4.129: B16A-B17A-B18A-B19A-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri..... 168
Şekil 4.130: B16B-B17B-B18B-B19B-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri..... 168
Şekil 4.131: B1A-B5A-B6A-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği..... 170
Şekil 4.132: B1B-B5B-B6B-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği 170
Şekil 4.133: B2A-B3A-B4A-B13A-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği 171
Şekil 4.134: B2B-B3B-B4B-B13B-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği 171

Şekil 4.135: B7A-B8A-B9A-B14A-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği 172
Şekil 4.136: B8B-B9B-B14B-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği 172
Şekil 4.137: B10A-B11A-B12A-B15A-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği 173
Şekil 4.138: B10B-B11B-B12B-B15B-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği 173
Şekil 4.139: B16A-B17A-B18A-B19A-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği 174
Şekil 4.140: B16B-B17B-B18B-B19B-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği 174
Şekil 4.141: B20B (PP/TPU(Desmopan) 70/30) harmanına ait SEM fotoğrafı..... 177
Şekil 4.142: B1B (PP/ Deneme 1, 70/30) harmanına ait SEM fotoğrafı 177
Şekil 4.143: B9A (PP/ Deneme 9, 90/10) harmanına ait SEM fotoğrafı..... 178
Şekil 4.144: B9B (PP/ Deneme 9, 70/30) harmanına ait SEM fotoğrafı 178
Şekil 4.145: B12B (PP/ Deneme 12, 70/30) harmanına ait SEM fotoğrafı 179
Şekil 4.146: B18B (PP/ Deneme 18, 70/30) harmanına ait SEM fotoğrafı 180
Şekil 4.147: Polipropilen örneğinin gerilim-uzama grafikleri 181
Şekil 4.148: B1A-B1B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 182
Şekil 4.149: B2A-B2B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 182
Şekil 4.150: B3A-B3B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 183
Şekil 4.151: B4A-B4B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 183
Şekil 4.152: B5A-B5B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 184
Şekil 4.153: B6A-B6B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 184
Şekil 4.154: B7A-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri..... 185
Şekil 4.155: B8A-B8B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 185
Şekil 4.156: B9A-B9B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 186
Şekil 4.157: B10A-B10B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 186
Şekil 4.158: B11A-B11B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 187
Şekil 4.159: B12A-B12B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 187
Şekil 4.160: B13A-B13B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 188
Şekil 4.161: B14A-B14B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 188
Şekil 4.162: B15A-B15B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 189
Şekil 4.163: B16A-B16B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 189
Şekil 4.164: B17A-B17B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 190
Şekil 4.165: B18A-B18B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 190
Şekil 4.166: B19A-B19B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri 191

Şekil 4.167: PP-B1A-B1B-B5A-B5B-B6A-B6B örneklerinin Young Modülü değişimi 194
Şekil 4.168: PP-B2A-B2B-B3A-B3B-B4A-B4B-B13A-B13B örneklerinin Young Modülü değişimi 194
Şekil 4.169: PP-B7A-B8A-B8B-B9A-B9B-B14A-B14B örneklerinin Young Modülü değişimi 195
Şekil 4.170: PP-B10A-B10B-B11A-B11B-B12A-B12B-B15A-B15B örneklerinin Young Modülü değişimi 195
Şekil 4.171: PP-B16A-B16B-B17A-B17B-B18A-B18B-B19A-B19B örneklerinin Young Modülü değişimi 196
Şekil 4.172: PP-B1A-B1B-B5A-B5B-B6A-B6B örneklerinin akma gerilimi değişimi 196
Şekil 4.173: PP-B2A-B2B-B3A-B3B-B4A-B4B-B13A-B13B örneklerinin akma gerilimi değişimi 197
Şekil 4.174: PP-B7A-B8A-B8B-B9A-B9B-B14A-B14B örneklerinin akma gerilimi değişimi 197
Şekil 4.175: PP-B10A-B10B-B11A-B11B-B12A-B12B-B15A-B15B örneklerinin akma gerilimi değişimi 198
Şekil 4.176: PP-B16A-B16B-B17A-B17B-B18A-B18B-B19A-B19B örneklerinin akma gerilimi değişimi 198
Şekil 4.177: PP-B1A-B1B-B5A-B5B-B6A-B6B örneklerinin akma uzaması değişimi 199
Şekil 4.178: PP-B2A-B2B-B3A-B3B-B4A-B4B-B13A-B13B örneklerinin akma uzaması değişimi 199
Şekil 4.179: PP-B7A-B8A-B8B-B9A-B9B-B14A-B14B örneklerinin akma uzaması değişimi 200
Şekil 4.180: PP-B10A-B10B-B11A-B11B-B12A-B12B-B15A-B15B örneklerinin akma uzaması değişimi 200
Şekil 4.181: PP-B16A-B16B-B17A-B17B-B18A-B18B-B19A-B19B örneklerinin akma uzaması değişimi 201

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Poliüretan zincir uzatma reaktifleri ve yapıları 20
Tablo 2.2: Ticari Termoplastik Poliüretan Adları ve Üreticileri..... 27
Tablo 4.1: Kullanılan diollerin özellikleri 66
Tablo 4.2: Termoplastik poliüretan denemeleri 66
Tablo 4.3: TPU denemeleri ve intrinsik viskozite değerleri 81
Tablo 4.4: Deneme 1-5-6'ya ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve hard segment oranı değerleri..... 84
Tablo 4.5: Deneme 2-3-4-13'e ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve hard segment oranı değerleri.. 84
Tablo 4.6: Deneme 7-8-9-14'e ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve hard segment oranı değerleri.. 85
Tablo 4.7: Deneme 10-11-12-15'e ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve hard segment oranı değerleri 86
Tablo 4.8: Deneme 16-17-18-19'a ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve hard segment değerleri.... 87
Tablo 4.9: Polipropilen ve harmanların DSC sonuçları..... 97
Tablo 4.10: Örneklerin γ_k, G'_k,G''_k değerleri..... 130
Tablo 4.11: Polipropilen ve harmanların ω_c, τ_c, G_c değerleri..... 152
Tablo 4.12: PP ve harmanlara ait gevşeme zamanı değerleri 153
Tablo 4.13: PP ve harmanlara ait Cross model değerleri 155
Tablo 4.14: Polimer harmanlarının mekanik test sonuçları..... 192

SEMBOL LİSTESİ

Φ	: hacim fraksiyonu
G'	: saklanan modül (*storage modulus*)
G''	: kayıp modül (*loss modulus*)
G'_c	: kesişme noktasındaki(*cross over*) saklanan modül değeri
G''_c	: kesişme noktasındaki(*cross over*) kayıp modül değeri
G'_k	: kritik uzama değerindeki saklanan modül değeri
G''_k	: kritik uzama değerindeki kayıp modül değeri
G^0_N	: plato modülü
G^*	: kompleks modül
γ	: uzama hızı
γ_k	: kritik uzama
ΔH_m	: erime entalpisi
ΔH^0_m	: %100 kristalin polipropilenin erime entalpisi (209J/g)
HS	: hard segment
η^*	: dinamik (kompleks) viskozite
$[\eta]$	: intrinsik viskozite
η_0	: sıfır kesme hızı viskozitesi (*zero shear rate viscosity*)
M_e	: düğüm noktaları arası kritik uzunluk
M_w	: iki düğüm arası molekül ağırlığı
n	: kesme hızı sabiti
PP	: polipropilen
R	: gaz sabiti
ρ	: yoğunluk
SS	: soft segment
T	: sıcaklık
T_c	: kristalizasyon sıcalığı
T_g	: camsı geçiş sıcaklığı
T_m	: erime sıcalığı
TPU	: termoplastik poliüretan
τ	: gevşeme hızı
τ_0	: Cross modelden hesaplanan gevşeme zamanı
τ_c	: kesişme noktası frekansından elde edilen gevşeme zamanı
τ_d	: dinamik reolojik parametrelerden hesaplanan gevşeme zamanı
ω	: frekans (rad/sn)
ω_c	: kesişme noktasındaki (*cross over*) frekansı (rad/sn)
X_c	: kristalizasyon derecesi

ÖZET

TERMOPLASTİK POLİÜRETAN HAZIRLANMASI VE POLİMER HARMANLARINDA KULLANIMI

Düşük polariteye sahip ticari polimerlerle daha uyumlu polimer harmanların hazırlanması amacıyla gerçekleştirilen bu tez çalışmasında, yağ kimyasalları bazlı dioller ile polieter diol karışımlarından ilk defa farklı bileşimlerde termoplastik poliüretanlar (TPU) elde edilerek, bu polimerlerin ticari polipropilen (PP) ile iki farklı oranda (PP/TPU = 90/10 ve 70/30) harmanları hazırlanmış ve örneklerin bazı fiziksel özellikleri incelenmiştir.

TPU'ların hazırlanmasında farklı yapı ve özelliklere sahip ürün elde etmek amacıyla kullanılan diol bileşiklerinin oranları ve zincir uzatıcının tipi değiştirilmiştir. Yapısal olarak farklı olan ve buna bağlı olarak da farklı oranda hard segment içeren ürünler FTIR analizi, viskozite ölçümleri ve DSC analizi ile karakterize edilmiştir.

FTIR analizi, ürünlerin hazırlanması esnasında yan reaksiyonların oluşmadığını ve üründe serbest izosiyanat gruplarının kalmadığını göstermiştir. İntrinsik viskozite tayinleri, viskozitenin üründeki hard segment oranı ile orantılı olarak arttığını göstermiştir. DSC analizleri de ürünlerin camsı geçiş sıcaklığının, yine hard segment oranındaki artışa paralel olarak arttığını göstermiştir. Hard segment oranına bağlı olarak ürünlerin intrinsik viskozite değerleri 0,434 – 0,524 dL/g arasında ve camsı geşiş sıcaklıkları ise (-47^{o}C) – (-15^{o}C) arasında değişmektedir.

Elde edilen TPU'lar ile ticari PP'nin eriyikte harmanları iki farklı oranda hazırlanarak, ürünlerin bazı ısıl, reolojik ve mekanik özellikleri belirlenmiştir. Gerçekleştirilen DSC analizleri PP'nin erime ve kristalizasyon sıcaklığı üzerinde TPU'nun yapısının ve miktarının önemli bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Yapılan reolojik testler sonucunda ise 90/10 oranındaki harmanlarda TPU'nun yapıya girmesi ile ürünün daha yumuşak bir yapı kazandığı söylenebilir. Ancak TPU oranı %10'dan %30'a çıkarıldığında özellikle hard segment oranı yüksek olan örneklerde, yüksek ara yüzey gerilimi nedeniyle oluşan uyumsuzluk neticesinde harmanların bazı özelliklerinin olumsuz yönde etkilendiği görülmüştür.

Harmanların mekanik testlerinde, 90/10 oranında hazırlananlarda, TPU'nun yapıya esneklik kazandırması nedeniyle kopma anında uzama değelerinin saf PP'ne göre arttığı belirlenmiştir. TPU oranının artması ile harmanın uzama değerleri yanı sıra Young modülü, akma gerilimi ve kopma anında uzama değerleri de düşmektedir.

Gerek reolojik ve mekanik testler gerekse SEM fotoğrafları sonucunda, 90/10 oranındaki harmanlarda, TPU'nun PP içerisinde daha homojen bir dağılım gösterdiği, TPU oranının artması ile TPU'nun yapısına bağlı olarak dağılımın farklandığı görülmüştür. Ancak genel olarak ticari polieter ya da poliester esaslı TPU ile PP'den hazırlanan harmanlara oranla, polaritesi daha düşük olan yağ kimyasalı esaslı ve uzun hidrokarbon zincirlerine sahip dioller ile elde edilen TPU'lar ile PP'den, bu çalışmada hazırlanan harmanların göreceli olarak daha uyumlu yapıda olduğu görülmüştür.

SUMMARY

PREPARATION OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE AND USAGE IN POLYMER BLENDS

In this study preparing more compatible polymer blends of thermoplastic polyurethane and commercial polymers that have low polarities, were aimed. For the first time, thermoplastic polyurethanes (TPUs) were prepared by mixing of oleochemical diol and polyether diol and they were blended with a commercial polypropylene (PP) in two weight ratios (PP/TPU= 90/10 and 70/30) and their some physical properties were examined.

Different diol and chain extenders were used in the preparation of TPUs having different structure and properties. Structurally different TPUs having various hard segment ratios were characterized by FTIR, intrinsic viscosity and DSC analysis. In samples, by FTIR neither side reaction nor free isocyanate groups were observed. Intrinsic viscosity values and glass transition temperatures (Tg) were linearly increased as hard segment content increased. Depending on the increasing of hard segment content in TPUs, intrinsic viscosity values were changed between 0,434 – 0,524 dL/gr and Tg values were changed between (-47^{o}C) – (-15^{o}C).

TPUs and polypropylene were melt blended in two different ratios and thermal, rheological and mechanical properties were examined. It was found that TPU structure and its weight ratio in blends did not influence much the melting and crystallization temperatures of polypropylene. It can be inferred that blend structure became more elastic by the adding of TPU in blends (PP/TPU=90/10), but in the case of increasing of TPU content (PP/TPU=70/30), especially TPUs with higher hard segment content, because of higher interfacial tension which cause to immiscibility, some properties were affected negatively.

Mechanical tests of blends showed that TPU gave a structural elasticity thus values of elongation at break values were found higher than that of pure PP. Beside the elongation at break values of blends, Young's modulus and yield stress values also decreased by increasing TPU content.

Rheological behavior, mechanical tests and also SEM images showed that TPU particles homogeneously dispersed in 90/10 blends. On the other hand, TPU dispersion is diverted with increasing of TPU ratio depending on the TPU structure. However, it can be concluded that the blends of PP and TPUs which were prepared with oleochemical diols having low polarity and long hydrocarbon chain are more compatible than the blends of PP and TPUs were based on commercial polyether or polyester diol.

1. GİRİŞ

Termoplastik poliüretanlar, yüksek performanslı polimerler olup, çok geniş kullanım alanına sahip polimerlerdir. Otomotiv, köpük, kaplama ve laminasyon, ayakkabı, biomedikal materyaller gibi çok farklı alanlarda kullanılmaktadır. Yağlara çözücülere karşı yüksek dayanım gösterirler. Yapışabilirlik, boyanabilirlik, aşınma, yırtınmaya karşı dayanıklılık gösterirler.

Polipropilen ise sert ve kırılgan olması gibi olumsuz özelliklerinin yanında, ticari birçok çözücüye karşı dayanıklı, zehirsiz, ve düşük maliyetli olması gibi avantajlara sahip olması ve çok geniş kullanım alanlarına sahiptir. Düşük maliyetinden ötürü, ticari olarak tüm dünyada en çok kullanılan 3 polimerden biridir.

Polimerlerin harmanlanması, her bir bileşenin sahip olduğu fiziksel özelliklerin kombinasyonuyla farklı ve daha üstün fiziksel özelliklere sahip yeni malzemelerin hesaplı ve ticari polimer şekillendirme süreçleri (ekstrüzyon vs.) ile üretimine uygun bir yöntemdir. Harmanlar dünyadaki toplam polimer tüketiminin yaklaşık %36'sını oluşturur.

Uyumlu olamayan termoplastik poliüretan ile polipropilenin harmanlarının hazırlanması son yıllarda birçok araştırmacının çalıştığı bir konudur.Yüksek polariteye sahip TPU ile polar olamayan PP için farklı uyumlaştırıcılar kullanılarak, değişik oranlarda harmanları hazırlanmıştır.

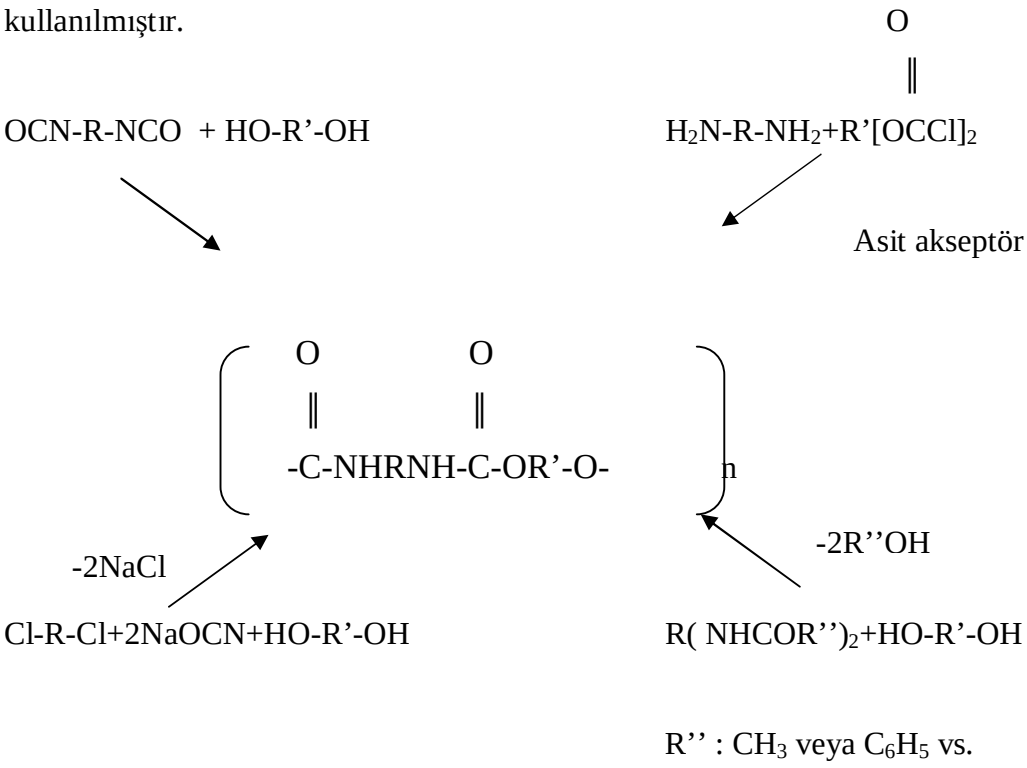
İlk kez bu tez çalışmasında, uyumsuzluğun ortadan kaldırılması için, uyumlaştırıcı kullanılmadan, TPU'nun yapısı PP'inkine yakınlaştırılmaya çalışılmıştır. Tez kapsamında gerçekleşen deneysel çalışmalarda, farklı bileşimlerdeki yağ kimyasalları bazlı diol bileşikleri ile farklı yapılarda TPU'lar hazırlanmış, daha sonra ağırlıkça 90/10 ve 70/30 (PP/TPU) oranında elde edilen harmanların, uyumlulukları ve özellikleri incelenmiştir. Özelliklerin mukayese edilmesi amacıyla ticari TPU ile PP'nin harmanı hazırlanmıştır.

Sonuç olarak hazırlanan harmanlarda bazılarının, yapılan analizler sonunda uyumlu oldukları ve PP'nin özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür.

2. GENEL KISIMLAR

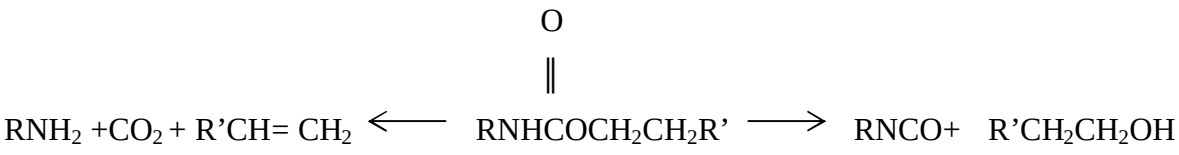
2.1. POLİÜRETANLAR

Poliüretanın, 1937 yılında Otto Bayer (1939 yılında Rinke ve çalışma arkadaşları) tarafından diizosiyanatlarla dihidrik alkollerin reaksiyonu sonucu elde edildiği bildirilmiştir. 1945'ten sonra, düşük sıcaklıklarda diaminlerle, biskloroformatların reaksiyonları ile poliüretanların hazırlanması üzerine birçok patent alınmıştır. Daha sonra yüksek sıcaklıklarda diizosiyanatlarla diollerin çözelti veya kütle polimerizasyonu metodu ile elde edildikleri bildirilmiştir. 1970'lerde 1,4 dikloro –2-bütenin sodyum siyanat ve diollerle direkt reaksiyonu ile hazırlanabildiği ancak elde edilen polimer özelliklerinin genel kullanımlar için uygun olmadığı görülmüştür. Daha sonraki yıllarda elde edilecek poliüretanın kullanım alanlarına göre üretilmesi; örneğin tek paket tipi yapıştırıcı ve yüzey örtü maddelerinin eldesi için ester yer değiştirme reaksiyonları kullanılmıştır.



Şekil 2.1: Poliüretan elde reaksiyonları

Poliüretan karbonik asitlerin amid-ester karışımı olarak görülebilir ve poliesterle poliamidler arası özelliklere sahip oldukları görülür. Aynı karbon iskeletine sahip poliamidlerden daha düşük erime sıcaklığı gösterirler. Poliüretanlar ve üretanlar 220ºC ve üzeri sıcaklıklarda serbest izosiyanat + alkol veya serbest amin, karbondioksit ve olefin vermek üzere dekompoze olurlar. Fenolik üretanlar 150ºC civarındaki sıcaklıklarda bozunmaya başlarlar.



Şekil 2.2: Poliüretan bozunma reaksiyonları

Poliüretanlar, yapıştırıcı, yüzey örtü maddesi, esnek ve rijit köpükler, elastomerler, fiberler, su geçirmezlik, termoset reçineler, termoplastik molding bileşikler, kauçuk vulkanizasyon, silikon ve boron polimerler, poli(2-oksaziolidon) reçinelerin hazırlanması gibi birçok uygulama alanına sahiptirler.

2.1.1 Diizosiyanatlarla Dihidrik Alkollerin Kondenzasyon Reaksiyonları

Bu reaksiyon, bis(kloroformat)-diamin reaksiyonlarından, HCl gibi yan ürün oluşmamasından ötürü daha avantajıdır.

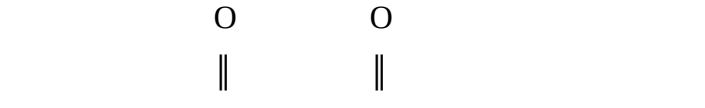
Poliüretanlar; uzun zincirli diollerle, diizosiyanatların fazlasının reaksiyona girmesiyle, izosiyanat uç gruplu ön polimerler elde edilip bunun da daha düşük molekül ağırlıklı diol veya diaminlerle zincir uzatma yada polimerizasyon reaksiyonu ile elde edilirler. Ön polimerin, amin yada kalay katalizör varlığında su ile reaksiyona girmesi ile köpükleri oluştururlar. Poliüretan reçinesinin özellikleri, seçilen diizosiyanat ve poliollerle kontrol edilebilir. 2,4 toluen diizosiyanat yerine 1,5 naftalen diizosiyanat kullanılarak, polimerin sertliğini arttırırken polieter poliolden türetilmiş propilen oksit veya tetrahidrofuranın kullanılması, esnekliği arttırır. Dioller yerine, aromatik poliol ve triollerin kullanılması zincir sıklığı ve çapraz bağlanmaya neden olur. Poliol-diizosiyanat reaksiyonlarında; katalizörler, izosiyanat gruplarının alkollerle reaksiyona girme hızını arttırırlar.

Tersiyer aminler; izosiyanat fonksiyonel gruplarının, aktif H bileşiği ile reaksiyonlarını hızlandırırlar. Metal tuzları ise her 2 reaktanı tersiyer kompleks oluşturmak suretiyle

aktive ederler. Metalin aktivitesi, metal iyonunun koordinasyon sayısına, kompleksin konfigürasyonuna yapıdaki iyonun, iyonik çapına bağlıdır. Sodyum fenatlar, aminler ve tri-n-bütilantimon oksit izosiyanatların trimerleşmesi ile izosiyanurat ve poliizosiyanurat oluşmasına neden olurlar [1].

Poliüretanlar "zincirler arası H bağlarının benzerliklerinden" ötürü poliamidlerle benzer özellikler gösterirler. Kristal yapı, poliüretanda ya hazırlanırken yada daha sonra oluşur.





Diasitin diol veya diaminle ester yada amin bağları oluşturarak poliüretan eldesi (karbamik asit ve karbonik yarı asit esterin stabil bileşikler olmaması nedeniyle) mümkün değildir [2].





Şekil 2.3: Diasitin (a) diol,(b) diamin ile reaksiyonları

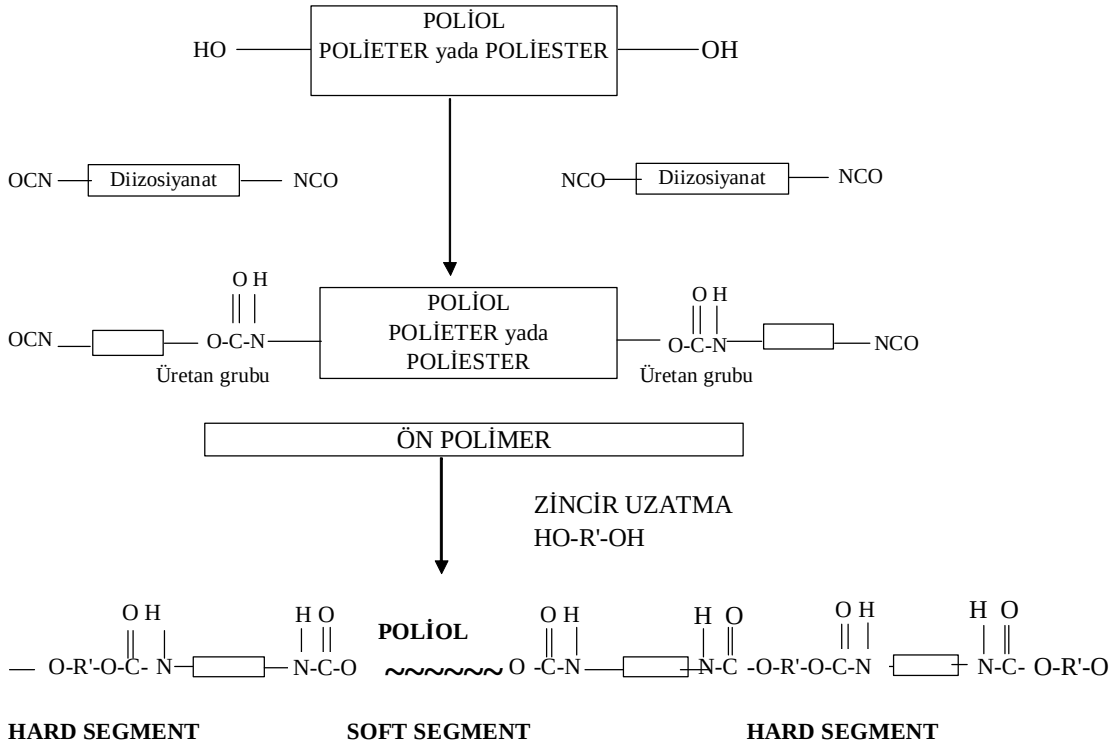
2.1.2 Termoplastik Poliüretan Üretimi

Poliüretanlar, çözelti veya kütle polimerizasyonu ile elde edilebilir. Polimerizasyonlar, ön polimer prosesi (2 basamaklı) ve tek adım prosesi (one- shot) ile yapılabilir.

Ticari olarak kütle polimerizasyonu (tek veya 2 basamaklı) çevre kirliliği yaratmadığından tercih edilir. Laboratuar şartlarında çalışma kolaylığından ötürü çözelti polimerizasyonu daha çok tercih edilir. Bu 2 farklı proseste farklı verim ve hızlar ölçülür. Örneğin kütle polimerizasyonunda, reaktanlar arası uyumsuzluktan ötürü reaksiyon başlarında sistem heterojen olur yada polimerizasyon heterojen bir sistem oluşturur. Bu yüzden nihai ürünün kompozisyonu, reaktanların bir fazdan diğerine difüzyon hızları ile kontrol edilir [3,4]. Ayrıca viskozite artışı çok hızlı olduğundan kontrol edilmesi zordur. Ancak çözelti polimerizasyonunda, reaktanların birlikte çözünerek tek faz oluşturmasıyla, uyumsuzluk (heterojenlik sorunu), ortadan kalkar. Üretan sentezlerinde, N,N'-dimetil asetamid (DMAc), dimetilformamid (DMF) gibi dipolar aprotik çözücüler kullanılır. Çözelti polimerizasyonu da tek yada 2 adım prosesi olabilir. Reaksiyon sonunda, çözücü ortamdan uzaklaştırılarak madde saflandırılır. Ancak kullanılan çözücülerin (örneğin N,N dimetil asetamid k.n:164-167°C) kaynama noktaları yüksek olması ayrıca çöktürme ve yıkama işlemleri sırasında TPU'nun ortamda bulunabilecek safsızlıklardan etkilenebileceğinden bu yöntem ile çalışılması zordur.

Poliüretan üretiminde ön polimer prosesi daha çok kullanır. Bu proseste, poliol diizosiyanatın fazlasıyla reaksiyona sokularak, diizosiyanat sonlu, molekül ağırlığı (poliolün molekül ağırlığı ve 2 reaktanın oranına bağlı olarak) 1000-5000 arasında ön polimer elde edilir. Elde edilen ön polimer viskoz likit yada düşük erime noktalı katı haldedir. İkinci adımda ön polimer, yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek üzere diol veya diamin zincir uzatıcı ile reaksiyona sokulur. Bu adım "zincir uzatma" olarak ta bilinir [5].

İki adımda elde edilen poliüretanın yapısı, tek adımda elde edilenden daha düzenlidir.Bunun nedeni, poliolle, diizosiyanatın ilk önce reaksiyona girerek oligomeri oluşturması ve daha sonra zincir uzatmanın olmasıdır. Bu yüzden polimer zinciri " hard-soft-hard" olarak dizilirken, tek adımda gelişigüzel dağılım gözlenebilir. Bu yüzden 2 adım prosesinde hard segment boyutu dağılımı, tek adımdakinden daha dardır. Bu yapısal düzenlilik, poliüretana daha iyi mekaniksel özellikler kazandırır [6].



Şekil 2.4: Ön Polimer (2 Adım) Poliüretan Prosesi

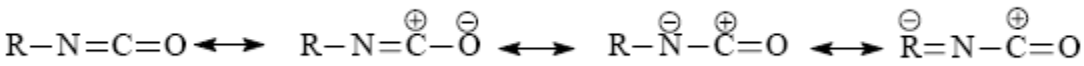
Bir poliüretan elastomer bloğunda, kopolimerin hard segmenti (HS) , zincir uzatıcının diizosiyanata katılmasıyla oluşur. Soft segment (SS) ise uzun, esnek polieter yada poliester zinciri içerir. Hard ve soft segmentler üretan grupları vasıtasıyla bağlanırlar. Oda sıcaklığında, düşük erime noktasına sahip soft segmentler, polar ve yüksek erime noktasına sahip hard segmentlerle uyumlu değildir. Bu yüzden poliüretan, yapısında bulunan soft ve hard segmentlerin kimyasal uyuşmazlığından ötürü 2 fazlı mikro yapıya sahiptir. Hard, rijit segment, camsı yada yarı kristalin alanları oluştururken, poliol soft segmentler, hard segmentlerin farklı oranlarda disperse olduğu amorf yada kauçuğumsu yapıdadır. Bu 2 fazlı mikro yapıda, HS, fiziksel çapraz bağlanma noktası iken, SS, elastik matrikstir. Bu mikro faz ayırımının neticesinde yüksek modül ve yüksek reversible deformasyon gibi iyi fiziksel ve mekaniksel özellikler gösterirler.

HS'lerin erime sıcaklığının üzerinde ısıtılmaları durumunda polimer, homojen viskoz eriyik hale gelerek enjeksiyonla kalıplama, ekstrüzyon, üfleme ile kalıplama vb. gibi termoplastik tekniklerle işlenebilmektedir. Poliüretanlar, termoplastik olarak işlenebilen homojen ilk elastomerlerdir.

Bu faz ayrımının derecesi, hard/soft segmentlerin ağırlık bakımından oranına, zincir uzatma reaktifinin tipine, soft segmentin tipine ve molekül ağırlığına, üretan bağları arasındaki H bağı olumuna, proses ve reaksiyon şartlarına bağlıdır [7-10].
Literatürde, poliüretan elastomerlerin faz ayrımlarının incelendiği, elektron mikroskopisi, düşük açılı X-Ray saçılımı, dinamik-mekaniksel analizler, diferansiyel taramalı kalorimetre ile yapılan çalışmalar mevcuttur [11-14] .

2.2 İZOSİYANATLAR

İzosiyanatlar, 1849 yılında Wurtz tarafından sentezlenmişlerdir. İzosiyanatların üretiminde en uygun yöntem, uygun aminlerin veya onların hidro klorürlerinin fosgen ile birlikte , bir çözücü fazı içersinde reaksiyona sokulmasıdır. Bu amaçla toluen ve o-diklorobenzen gibi çözücüler sıklıkla kullanılmaktadır [15] .İzosiyanatlar, yüksek miktarda doymamış –N=C=O grubu ihtiva eden ve birçokbileşikle reaksiyona girecek kadar reaktif bileşiklerdir. Bunun yanında kendileri ile dereaksiyona girebilirler. İzosiyanatlar, aktif hidrojen taşıyan (oksijen veya nitrojen atomları ile reaksiyona giren) bütün bileşiklerle reaksiyona girerler. İzosiyanatgrubunun elektronik yapısı ve sahip olduğu rezonans olasılıkları Şekil 2-5'te
gösterilmiştir.

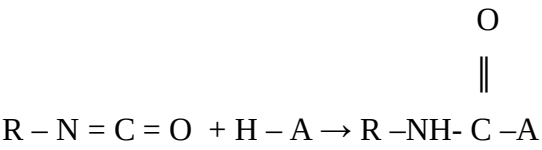


Şekil 2.5: İzosiyanat grubunun elektronik yapısı

Rezonans yapısından, C atomlarındaki pozitif yüklenme açıktır. Diğer yandan, R aromatik bir grupsa, negatif yük oksijene, azota yada aromatik gruba geçebilir. Buda aromatik izosiyanatların, alifatik olanlardan daha reaktif olmasını açıklar. Ayrıca aromatik halkadaki substitue gruplar, NCO grubunun pozitif yapısını etkiler; para yada orto pozisyondaki elektron alan grup reaktiviteyi arttırır, elektron veren grup, reaktiviteyi düşürür.

Normal reaksiyon , karbon- azot çift bağının katılmasını oluşturur. Reaksiyonda bu komponentlerde bulunan aktif hidrojen, izosiyanat grubunun azotuna, diğer aktif

hidrojen bileşiği karbonil karbon grubuna bağlanır[16].



Şekil 2.6: İzosiyanat- asit reaksiyonu

Genellikle bu katılma ürünü oldukça kararlıdır ancak bazı durumlarda daha az kararlılık gösterebilirler ve bu az kararlılık da başlangıç reaktanlarının oluşmasına ya da başka ürünlere dönüşmesine sebep olabilir.

İzosiyanatlar ile reaksiyona giren en önemli gruplar amino, hidroksil ve karboksil gruplarıdır [17] .

Poliüretan elastomerinin termal stabilitesi, izosiyanat miktarının artması ile artar. Diizosiyanatların (ve bunlardan elde edilen poliüretanların) termal stabilitesi aşağıdaki şekilde azalır:

1,4-Sikloheksil diizosiyanat (CHDI) > para-Fenilen diizosiyanat (PPDI) > 4,4' Difenilmetan diizosiyanat (MDI) > 2,4-2,6 Toluen diizosiyanat (TDI) > 4,4' Disiklohekzilmetan diizosiyanat (H_{12}MDI)

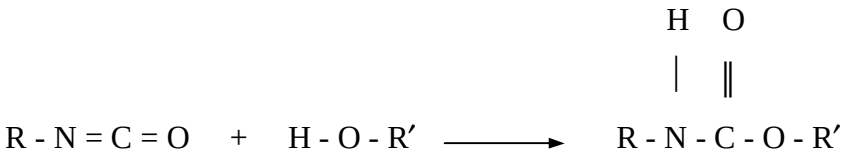
Üretan gruplarının termal stabilitesine bakıldığında, 2 ucunda alkil grupları olan [n-alkil-NH-COO-n-alkil] maksimum 250ºC ye kadar termal stabilite gösterirken, bu değer [n-aril-NH-COO-n-alkil] için 200ºC, [n-alkil-NH-COO-n-aril] için 180ºC, [n-aril-NH-COO-n-aril] için ise 120ºC'dir [18] .

Poliüretanda kristalin uçlu segmentler, yüksek sıcaklıklarda çalışma olanağı ve yağlara karşı dirençli olma özelliği vermektedir. Hard segmentlerin seçimi çözücülere karşı direnç özelliklerini ve üst çalışma sıcaklığını tayin eder. HS, diizosiyanat ve zincir uzatıcı birimlerinden meydana gelmektedir. İzosiyanatlar aromatik veya alifatik yapıda olabilirler. Aromatikler, alifatiklerden daha reaktiftir ve nihai ürünün kullanım alanına bağlı olarak seçilirler. Örneğin yüzey örtü maddeleri üretiminde, alifatik olanlar ışığa karşı daha dayanımlı olup, aromatikler kullanıldığında oluşabilecek renk değişimleri meydana gelmez [19-21]. Bundan başka izosiyanat gruplarının reaktivitesi, aynı tip izosiyanatlarda bile farklılık gösterebilir. Yapı, sübstitüe gruplar ve sterik etkiler, reaktiviteyi etkiler. Örneğin; 2,4 toluen diizosiyanatta, para pozisyondaki grup orto

pozisyonunkinden 25 kat daha reaktiftir. Ancak 2. NCO grubunun reaktivitesi başlangıç reaksiyonunun sonucu olarak değişebilir.

2.2.1 İzosiyanat Gruplarının Kimyasal Reaksiyonları

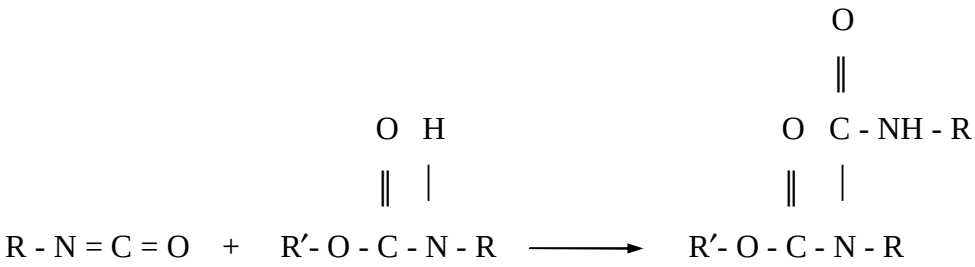
1. Alkoller ve fenoller izosiyanatlar ile üretan (karbamat) oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Reaksiyon yüksek sıcaklıklarda tersinirdir.



Şekil 2.7: İzosiyanatın alkolle reaksiyonu

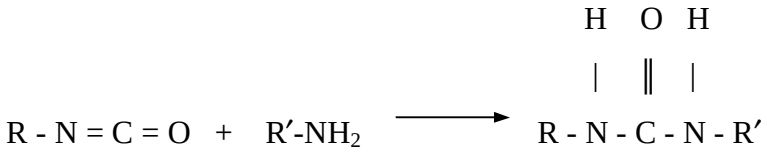
Genel olarak, üretanların oluştuğu reaksiyonların hızı aşağıdaki sıraya göre azalır.
Primer alkoller > sekonder alkoller > 2- alkoksietanoller > 1-alkoksi –2-propanoller > tersiyer alkoller
Tersiyer alkollerden elde edilen üretanlar çok kararlı değildir ve ısıtıldıkları zaman alkoller ve izosiyanatlardan ziyade alken, CO_2 ve amin vermek üzere bozunurlar.

2. Üretanlar, izosiyanatlar ile allofanatları oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyon izosiyanatın alkol ile ilk reaksiyonundan daha yavaştır.



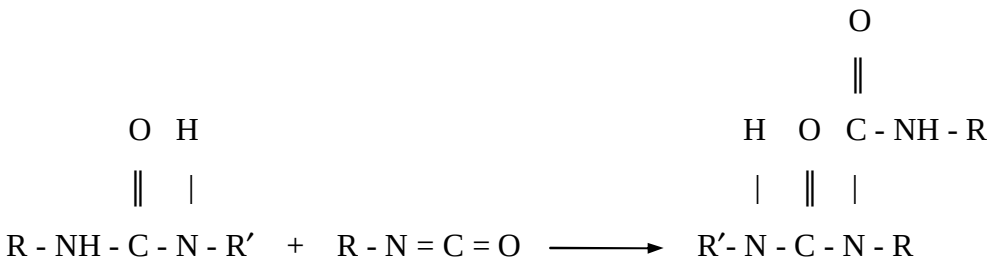
Şekil 2.8: İzosiyanat ile üretanın reaksiyonu

3. İzosiyanatlar primer ve sekonder aminler ile çok çabuk etkileşmek suretiyle sübstitüe üre şeklinde ürünler verirler. Bu reaksiyon izosiyanatların alkollerle olan reaksiyonundan daha hızlıdır.



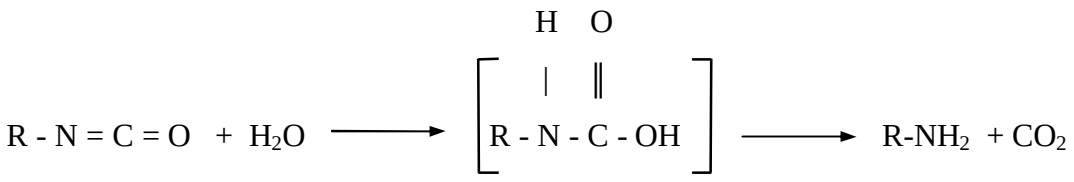
Şekil 2.9: İzosiyanat ile aminin reaksiyonu

4. İzosiyanatlar, üre ile biüret oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Biüret oluşumu , üretan oluşumundan daha yavaş fakat allofanat oluşumundan ise daha hızlıdır.



Şekil 2.10: İzosiyanat ile ürenin reaksiyonu

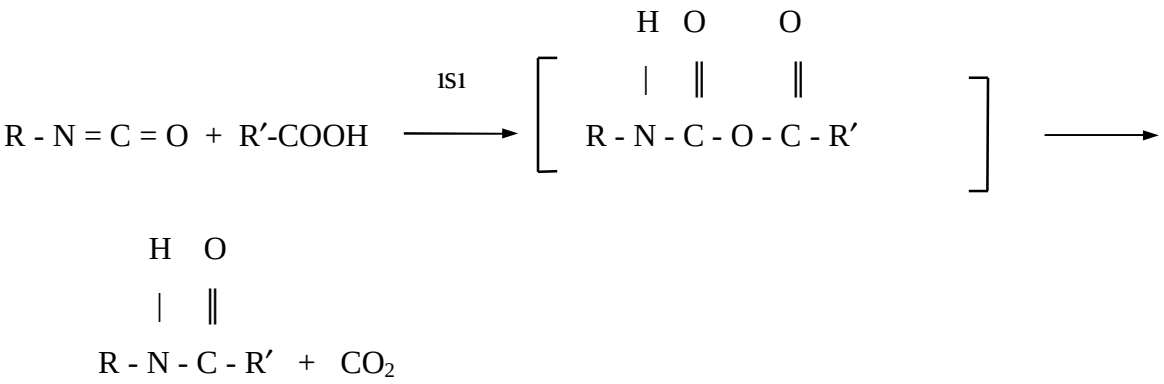
5. İzosiyanatlar su ile reaksiyona girdiklerinde kararlı olmayan ve CO_2 ile amine kolaylıkla dissosiye olan karbamik asidi verirler. Aminler, sudan çok daha reaktiftir ve ikinci bir izosiyanat ile su varlığında üre oluşturur. İzosiyanatlar ile suyun reaktivitesi sekonder alkollere benzer ki bu aminlerinkinden daha yavaş ve üreninkinden daha hızlıdır. İlgili reaksiyon çeşitli şartlarda ve katalizörlerle değişebilir.





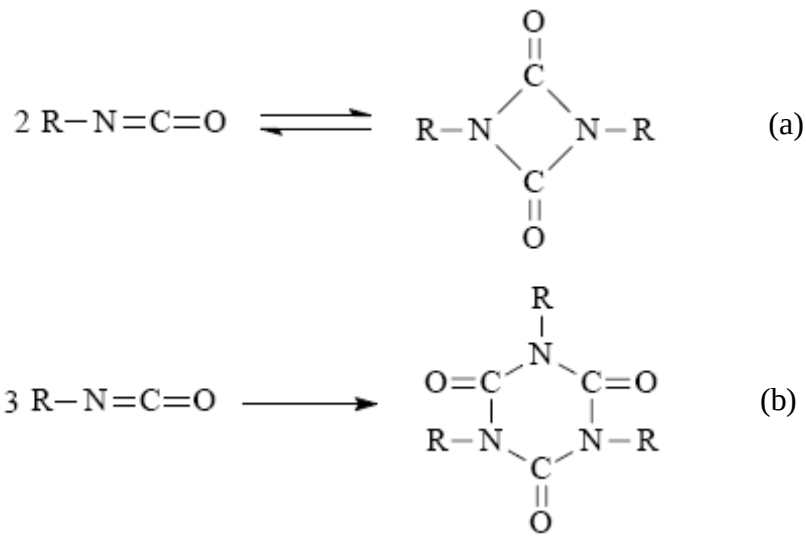
Şekil 2.11: İzosiyanat ile suyun reaksiyonu

6. Karboksilik asitler , izosiyanatlar ile amid ve CO_2 vermek üzere reaksiyona girerler . Bu reaksiyonun hızlı yürümesi için yüksek sıcaklık gereklidir.



Şekil 2.12: İzosiyanat ile karboksilik asitin reaksiyonu

7. İzosiyanat molekülleri birbiriyle dimer (üretdionlar) ve trimer (izosiyanürler) vermek üzere reaksiyona girerler. İzosiyanatların , izosiyanüre dönüşümü bazı tersiyer aminler vasıtasıyla katalizlenir. Aynı zamanda alkoller, izosiyanat ile reaksiyona girdiğinde özellikle amin katalizörler varlığında izosiyanatların bir kısmı alkol ile üretan oluşmasından ziyade trimerlere dönüşür [22].



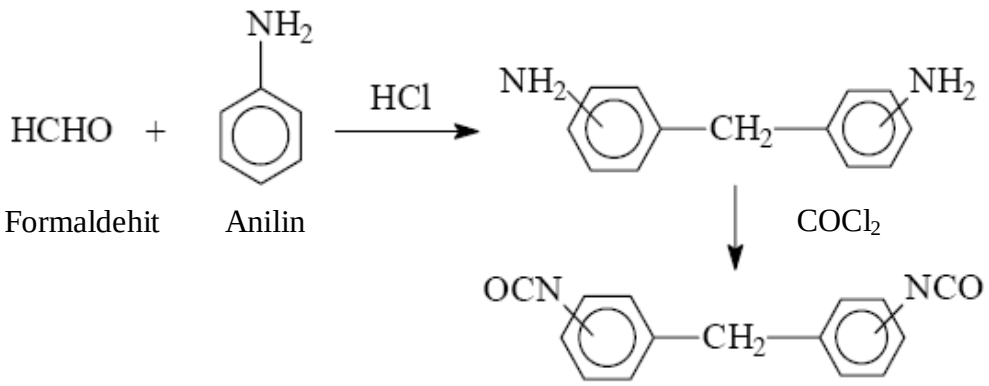
Şekil 2.13: İzosiyanatın (a)dimerizasyon ve (b) trimerizasyon reaksiyonları

2.2.2 Aromatik Di ve Poliizosiyanatlar

En çok kullanılan ticari aromatik izosiyanatlar, toluen di izosiyanat (TDI) ve 4,4'difenilmetan diizosiyanat (MDI)dır .

Di izosiyanatlar, primer aminlerin fosgenasyonları ile elde edilirler. Bu işlem iki aşamada olur ; düşük sıcaklıklarda amin çözeltisi, fosgenle reaksiyona sokulur.Bu karışım, 120-150º C' da ilave fosgen ile tekrar reaksiyona sokulur ve daha sonra destilasyon ile saflaştırılarak di izosiyanatlar elde edilir [23] .TDI , düşük maliyetlere sahip olmasına rağmen toksik tehlikelerden dolayı yüzey örtüleri için reçine imalinde kullanılır, fakat yüzey örtü maddelerinin formülasyonunda kullanılmaz. Reaktif olmayan izosiyanat gruplarına ihtiyaç duyulan yüzey örtü uygulamaları için TDI, yüksek fonksiyonaliteli ve yüksek molekül ağırlıklı türevlerine dönüştürülür. Yüksek molekül ağırlığı , toksik tehlikeyi azaltır ve yüksek fonksiyonalite çözücülere dayanıklı filmlere ve çok hızlı bir şekilde bağlanabilecek yüzey örtü formülasyonlarına olanak verir [22].

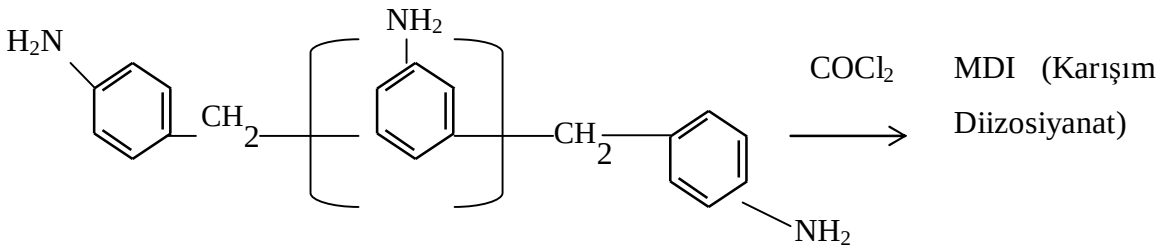
MDI, diaminodifenilmetan bazlı izosiyanat olup, düşük uçuculuğa sahip olması TDI'dan üstün tarafıdır. Kolay destillenememesi ve genellikle destillenmemiş olarak bulunması ise dezavantajdır. Anilinin formaldehitle kondenzasyonu sonucunda oluşan diaminodifenil metanın fosgenasyonu ile elde edilir.



Şekil 2.14: MDI elde reaksiyonu

Reaktanların oranına ve saflandırma işlemine bağlı olarak 2 veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip izosiyanat karışımı elde edilir. Saflandırılmamış MDI' da %55 oranında

4,4’ ve 2,4’ diizosiyanat, %20-25 oranında triizosiyanat ve %20-25 oranında da poliizosiyanat bulunur.



Şekil 2.15: MDI’ın izomerlerinin oluşumu

Yüksek dayanıma ve lineerliğe sahip elastomerler eldesi için yüksek saflıkta katı MDI ile çalışılır. Saf MDI, 4ºC üzeri sıcaklıklarda stabilitesini uzun süre koruyamaz [18] .

2.2.2 Alifatik İzosiyanatlar

Alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatlardan daha pahalıdır ve istendiğinde büyük renk kararlılığı ve dış dayanıklılık vermek üzere kullanılırlar. Ticari olarak, 1,6-hekzametilen diizosiyanat (HDI), 3-izosiyanatometil 3,5,5,-trimetilsikloheksil izosiyanat (IPDI), 4,4’- diizosiyanat disiklo heksil metan (H_{12}MDI) en çok kullanılanlardır.

Alifatik izosiyanatların reaktiflikleri kalay, kurşun, bizmut, çinko, demir, kobalt gibi metal bileşiği katalizörlerle aromatik izosiyanatlarınkine eşitlenebilir veya geçebilir [22] .

2.3 POLİOLLER

İzosiyanatlar, poliüretan reaksiyonlarında; üretan bağlarını oluşturan, zincir uzatan bileşikler olarak önemli bir girdi olmakla beraber bu reaksiyonların oluşması poliol bileşikleri sayesindedir. Uzun zincirli, bu esneyebilen soft segmentler, düşük sıcaklık, çözücü ve hava şartlarına karşı direnç özelliklerini kontrol ederler. Dihidroksil sonlu polioller 500-5000 arası molekül ağırlığına sahiptirler. Poliester, polieter, polidien veya poliolefin ve polidimetilsiloksanlar, poliol olarak kullanılırlar.

2.3.1 Poliesterler

Dibazik asitlerin (adipik asit, sebasik asit, ftalik asit gibi), etilen glikol, 1-2 propilen glikol, dietilen glikol gibi diollerle reaksiyonu ile hazırlanırlar. Ester bağlarının yanında, etanol amin kullanılmasıyla amid bağları da bulunabilir. Bazı poliesterler, kaprolaktan ve dimerize doymamış yağ asitlerini de yapılarında bulundurabilir.

Poliesterin hazırlanmasında poliesterifikasyon reaksiyonu uygulanır. Asit-diol veya poliol kullanılır, kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan su destilasyonla, vakum yada azeotrop ile uzaklaştırılır. Reaktanların molar oranları ve reaksiyon şartları, molekül ağırlığını etkiler. Reaksiyon şartlarındaki en önemli husus (izosiyanatlarla reaksiyona girecek) molekülün sonundaki grupların hidroksil grupları olmasıdır. Hidroksil sonlu poliester grubunun eldesi için, ortamda dibazik asit ile reaksiyona girecek difonksiyonel glikolün fazlası bulunmalıdır.

$$(n+1)R(OH)_2 + nR'(COOH)_2 \longrightarrow H\,[\text{-OROOCR'CO-}]_n OROH + 2nH_2O$$

Şekil 2.16: Poliester elde reaksiyonu

Bu üretim, kesikli kondenzasyon polimerizasyonu olup, paslanmaz çelik reaktörlerde yapılır. Glikolün molar olarak %5-20 fazlası alınır. Oksidatif renk bozulmalarını önlemek için ya inert gaz ortamında veya vakum altında 200-250ºC'de çalışılır. Reaksiyonda açığa çıkan su uzaklaştırılırken fraksiyonlu destilasyon kolonlarından gelen glikol tekrar ortama verilir. Asit değeri genellikle ikiye ulaşıncaya kadar reaksiyona devam edilir ve ortamda bulunan glikol fazlası uzaklaştırılır. Asit değeri ve hidroksil indisi değerlerine bakılarak reaksiyon sonlandırılır. Bu esterifikasyon reaksiyonunda katalizör kullanmaya gerek yoktur, ancak reaksiyonun süresini kısaltmak için titanyum veya zirkonyum organo-metalik bileşikleri (örneğin tetrabutil titanat)

kullanılır. Ancak katalizör kullanıldığı zaman katalizör artığının bulunması durumunda nihai ürün, üretanın hidrolitik stabilitesini ters yönde etkiler.

Poliester bazlı poliüretanlar, iyi materyal özelliklerine sahiptir ancak ester bağlarındaki hidrolitik bozunmadan ötürü hidrolize karşı dayanıklı değillerdir. Poliester bazlı makroglikolle elde edilen poliüretanların hidrolize karşı dayanımlarını arttırmak amacıyla kaprolaktan poliesterler geliştirilmiştir. Ticari olarak bulunabilen bu poliesterler polikarbolakton ve karbonat bazlıdır.

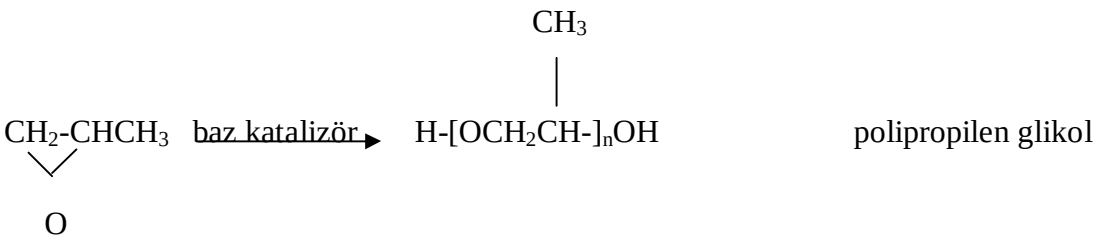
$H\text{-}[O\text{-}(CH_3)_5\text{-}CO\text{-}]\ N\text{-}O\text{-}R\text{-}O[CO\text{-}(CH_2)_5\text{-}O\text{-}]_mH$ polikarbolakton ester

$H\text{-}[O\text{-}(CH_2)_6\text{-}O\text{-}CO\text{-}]_n\text{-}O(CH_2)_6\text{-}OH$ poli (hekzametilen karbonat)

Şekil 2.17: Polikarbolakton ester, poli (hekzametilen karbonat) yapıları

2.3.2 Polieterler

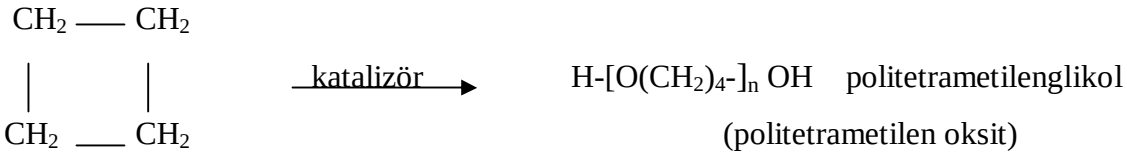
Ticari olarak çok kullanılan bazı polioller, polieter glikol, polipropilen glikol ve poli tetrametilen glikoldür. Monomerik epoksitten katılma polimerizasyonu ile elde edilen polipropilen glikol ve politetrametilen glikol, ticari olarak üretilen birçok katı poliüretana hammadde olmaktadır.



Şekil 2.18: Polipropilen glikol eldesi

Polieter diollerden elde edilen poliüretanlar oksidasyona karşı hassastırlar [24-26] .

Politetrametilen oksit (politetrametilen glikol) bazlı poliüretan, poliester bazlı olanlar kadar iyi mekaniksel özellik gösterirler. İyi hidrolitik stabilitenin yanı sıra düşük sıcaklıklarda esneklik, iyi termal stabilite, bakterilere karşı dayanım ve iyi yapışma dayanımı gösterirler[27] .



Şekil 2.19: Politetrametilenglikol eldesi

2.3.3 Yağ Kimyasalları Bazlı Poliol Bileşikleri

Yağ kimyasalları, doğal yağlardan doymuş ve doymamış yağ asitlerinin trigliseridi veya gliserol triesterlerinden elde edilirler. Bunların haricinde; hint yağı, 12-hidroksi oleik (ricinoleik) asidin gliserol triesteri, vernonia yağı, epoksi oleik asit trigliserid, *tall yağı* , trigliserid olmadığı halde doymamış yağ asidi olan sülfat pulping ürünün, reçine asitleri istisna olarak kullanılır. Yüksek doymamışlık içeren doğal yağlar, *tung oil* veya *China wood oil*, dehidrate hint yağı veya bezir yağı kuruyan yağlardır [28].

1998'de üretilen 101 milyon ton yağın %14,2'si kimya sektöründe, %81,7'si gıda, %5,2'si hayvancılıkta kullanılmıştır. Kozmetik sektöründe sürfaktan olarak çok geniş bir kullanım alanı vardır.1970'li yılların sonundan beri sürekli artmasına rağmen polimer üretiminde kullanımları oldukça düşüktür. Doğal fiber ile kuvvetlendirilmiş matrikslerin eldesi için keten, kenevir, sisal, yucca kullanılmıştır. Otomotiv sektöründe bu doğal fiberler, kapı, kaporta, torpido ve ses izolasyonu için kullanılmaktadır. Polimer uygulamalarında, epoksitler, polioller, doymamış yağ asitlerinin dimerizasyonu ile elde edilenler, plastik katkı maddeleri yada kompozit eldesinde kullanılırlar. Lubrikant (mekanik yağlarda) mineral yağlara, yağ asidi bazlı esterler kuvvetli alternatiflerdir. Toksik olmaması, ekolojik ve yenilenebilir olması ve fiyat avantajı bakımından petrokimyasal bazlı olanlara avantaj sağlamaktadır. Özellikle hindistan cevizi yağı, palmiye yağı (laurik yağlar), 12-14 karbonlu orta uzunlukta zincirli yağlar, kozmetik sektöründe sürfaktan olarak kullanılmaktadır. Palmiye, soya, ay çiçek yağı, don yağı, domuz yağı uzun zincirli yağ asitleri (doymuş ve doymamış C18) polimerler, lubrikantlar eldesinde kullanılmaktadır [29] .

Yağ kimyasalları bazlı poliollerin molekül ağırlıkları 250-2500 arasındadır ve düşük viskozite değerlerine sahiptirler. MDI ile beraber kullanıma uygun olduklarından poliüretan üretiminde kullanılmaktadır .

Yağlar, gliserinin, doymuş ve doymamış yağ asitlerinden oluşan trigliseridleridir. Trigliseridlerin 2 reaktif yanı; doymamış yağ asidi zincirinde çifte bağ ve yağ asidi zincirinde asit grubu vardır (asidi gliserole bağlayan karboksil grubu).
Polimer üretiminde kullanılacak yağ bazlı kimyasalların eldesi; doymamış gliseridlerin çifte bağında yada yağ asitlerindeki reaksiyonlar ile olur: kostik oksidasyon, ozonoliz, dimerizasyon, (oto) oksidasyon, epoksidasyon ve epoksi halka açılması.
Poliüretan sisteminde poliol bileşiği olarak kullanılan düşük molekül ağırlıklı, sıvı, epoksi, poliol ester veya eterler, epokside yağların düşük molekül ağırlıklı mono yada poli fonksiyonel alkol veya asitlerle reaksiyonu sonucu elde edilirler. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak 2 tip ürün elde edilir;

1.Oksiran gruplarının tamamının reaksiyona girmesiyle yüksek OH fonksiyonalitesine sahip polioller
2.Oksiran gruplarının bir kısmının reaksiyona girmesi sonucunda OH grubu taşıyan epoksi polieter veya epoksi poliesterler ve epoksi grupları oluşur [28] .

Yağ kimyasalları bazlı poliollerle hazırlanan poliüretanlara örnek olarak, çözücüsüz 2 paket katı sistemler verilebilir. Bu ürünler, dekoratif yada koruyucu amaçlı kaplamalarda fırça, rulo yada püskürtme ile uygulanabilir. Konstrüksyonlardaki kalın kaplamalarda, endüstriyel yer kaplamalarında, uygulama kolaylığı, kimyasallara ve korozyona dayanım, mekaniksel dayanım, kolay silinebilme, iyi yapışma kolay döşeme ve tamir olanakları sunduğundan tercih edilir. Bunun yanında minimum büzülme (shrinkage), yüksek mekanik dayanıklılık ve ekonomik olması da tercih edilmesini sağlar. Benzin, dizel, antifrize karşı dayanımlı olduğundan otomotivin çeşitli alanlarında, ayrıca endüstriyel mutfaklarda kolay temizlenme ve hijyenik özellikleri bakımından kullanılır. Yağ kimyasal bazlı polioller, ayrıca perlit gibi gözenekli sistemde dolgu maddesi, yer, oyun sahası koruma maddesi olarak kullanılır. Örneğin; asfalt üzerine TPU ile doldurulmuş kauçuk üzerine koruyucu kaplama uygulayarak yapay spor zemini hazırlanabilir. TPU kaplamaları ayrıca otomotivde PVC-plastisol yerine, uygulama kolaylıkları,özellikler ve daha hafif olmasından ötürü tercih edilir.
C36 dimerdiolün molekül ağırlığı yaklaşık olarak 550'dir. 2 molekülün bağlanması ile molekül ağırlığı yaklaşık 1000 olan diol elde edilir. Dimer alkol, dimer polieter ve dimer polikarbonat TPU için soft segment olarak kullanılabilir. Böyle hazırlanan

TPU'lar oldukça hidrofobik olup hidrolize ve sabunlaşmaya karşı direnç gösterirler. Dimer diol eter bazlı soft segmentler artan sıcaklıklarda bile sabunlaşmaya karşı dayanımlı, sızdırmazlık elemanı olarak kullanılırlar (örnek olarak; gıda sanayinde alkalilerle temizleme). TPU'nun dayanımını ölçmek için, % 60'lık sülfürik asitte ve 60°C'de, % 20'lik sodyum hidroksit çözeltisinde 7 hafta boyunca bekletilmiş ve neredeyse hiç etkilenmeden kaldığı görülmüştür [29]. Benzer şekilde dimer alkol karbonatları da aynı özellikleri gösterirler ve hazırlanan TPU'lar hidrolitik ve oksidatif dayanıklılığından tıbbi implant olarak kullanılırlar.

Yağ bazlı hazırlanan TPU kaplamaları, aziridin gibi toksik çapraz bağlanma reaktifi kullanmadan bile aşınmaya karşı çok yüksek direnç gösterirler. Dimerdiol ile hazırlanmış sulu poliüretan dispersiyonu, melamin formaldehit reçinesi ile çapraz bağlandığında elde edilen ürün fırın kurutma endüstriyel kaplaması olarak kullanılabilir.

Yağ bazlı kimyasal polioller, daha katı sistemlerin eldesinde reaktif inceltici olarak kullanılırlar. Bu uygulamalarda, viskozite değeri çok düşse de, ticari çözücülere faz ayrımını önlemek, uygulama viskozitesini ayarlamak için ihtiyaç vardır [28-30] .

2.4 ZİNCİR UZATMA REAKTİFİ

Zincir uzatıcılar polimerin özelliklerini oldukça etkilerler. Diamin yada glikol bazlı reaktifler sıklıkla kullanılır. Diaminler kullanıldığında, diollere göre daha üstün fiziksel özellikler gösterir. Bunun olası sebebi, hard segmentteki H bağlarının daha yüksek yoğunluğa sahip olmasıdır ki bu da daha yüksek camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve yüksek termal stabilite verir. Ancak aynı sebepten ötürü diaminlerin kullanıldığı poliüretanlar, sık kullanılan çözücülerde daha az çözünür ve eriyik prosesleri daha zordur. Diaminler, genellikle 2,4 ve 2,6 izomeri bulunan TDI gibi simetrik olmayan diizosiyanatlar kullanıldığında tercih edilir. Simetrik olmayan diizosiyanatlar polimer zincirinin lineerliği dolayısıyla, elastikiyetini olumsuz etkiler. Simetrik diizosiyanatlarda (1,4 sikloheksil diizosiyanat ve parafenil diizosiyanat) zincir uzatma reaktifi olarak glikol kullanıldığındaki çekme dayanımı ve yüksek sıcaklıklara dayanma, diamin kullanıldığı durumla ya aynı yada daha üstün olabilmektedir. Birçok diamin aşırı reaktif olduğundan, poliüretan eldesinde kullanmak güçtür. İlave edildiğinde viskozite artışı çok hızlı olduğundan, jelleşme olmadan karıştırmak güçtür.

Aromatik diaminler, MOCA (3,3’ Diklorobenzen 4,4’diamino fenil metan), 4,4’diamino fenil metan, 1,4 diamino benzen, 4,4’diamino bifenil, 3,3’ dikloro-4,4’ diamino bifenil ticari olarak sıklıkla kullanılanlardır. Aromatik gruplarının yanında bulunan metoksil grubu, poliüretanın özelliklerini olumsuz etkiler. 4,4’- diamino difenil (bezidin) grubunun türevleri, poliüretana iyi fiziksel özellikler vermesinin yanında kanserojen olduğundan dikkatli kullanılmalıdır.

Rijit ve yüksek molekül ağırlığına sahip glikoller kullanıldığında elde edilen elastomerler de yüksek modüllere sahip, hard elastomerlerdir. En iyi fiziksel özelliklere sahip elastomerler (yüksek erime sıcaklığına sahip) kısa zincirli oligomerlerdir. Poliüretanda en düşük basma özellikleri, etilen glikolle elde edilir. Glikollerde asimetrik yapı ve moleküler esneklik hard segmentlerde zincirler arası kuvvetleri zayıflatmasından dolayı poliüretanın fiziksel özelliklerini de olumsuz etkiler. Poliüretan eldesinde, NCO/OH oranı arttıkça, sertlik,modüller,akma sıcaklığı yükselirken kopma anında uzama değeri düşer. Optimum elastik özellikler, (esnek bloklara sahip) lineer poliolün molekül ağırlığına bağlı olup 1000-3000 arası molekül ağırlığına sahip olanlar en iyi özellikleri gösterir [18,31].
Düşük basma özellikleri ve yüksek çekme dayanımı istenen poliüretanda az miktarda çapraz bağlanma istenir. Bu yapıyı elde etmek için,

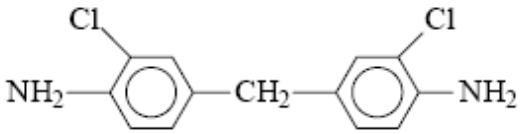
1) İzosiyanat miktarı poliol miktarından çok az fazla alınarak, izosiyanat grupları ile allofanat oluşturarak çapraz bağlanma olur.
2) Diamin zincir uzatıcı kullanılarak biüret çapraz bağlanma oluşur.
3) Trimetilol propan gibi düşük molekül ağırlıklı triol kullanılması
4) Dallanmış poliester kullanılması
5) Tersiyer aminli polimerlerin, bis (klorometil) aromatikleri ile kuaternizasyonu.

Fiziksel özelliklerin iyileştirilmesinde çapraz bağ miktarının az olması gerekmektedir, aksi takdirde hard blok yapıya zarar verdiğinden özellikler kötüleştirilebilir.
Zincir uzatıcı olarak, alifatik, aromatik, aralkil ve alisiklik dioller kullanılır. Aromatik olanlar elektron delokalizasyonundan ötürü, alifatiklerden daha az reaktiftir, bu durum reaksiyonların kontrol edilmesini kolaylaştırır [27]. Aromatik dioller, alifatiklerden daha sert yapıda elastomerler oluştururlar. Aromatikler, daha yüksek molekül ağırlığına

ve daha az esnek ünitelere sahip olup, yüksek erime sıcaklığı ve düşük reaksiyon hızı, uzun olgunlaşma (curing) zamanı ve yüksek basma özellikleri gösterirler.

Alifatik diollerde, ana zincirdeki metilen karbonlarının sayısı ile poliüretanın fiziksel özellikleri arasında bir ilişki vardır. Zincir uzatıcıda C atomları tek ise, elastomere düşük fiziksel özellikler verirken, çift sayılar, yüksek çekme ve modül özellikleri verir. Bunun nedeni H bağları oluşturma kapasitesidir ve benzer şekilde diamin zincir uzatma reaktifleri de aynıdır. Diol/triol (75/25) oranında kullanıldığında triol daha yumuşak materyal oluşturup, kopma anında uzama düşer, basma özellikleri iyileşir [18] [32] [33].

Tablo 2.1 Poliüretan zincir uzatma reaktifleri ve yapıları

Zincir Uzatma Reaktifi	**Yapısı**
1,4 Butandiol	$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$
1,6 Hekzandiol	$HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OH$
Etilen diamin	$H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2$
4,4'-metilen-bis(2-kloroanilin)	

2.5 KATALİZÖRLER

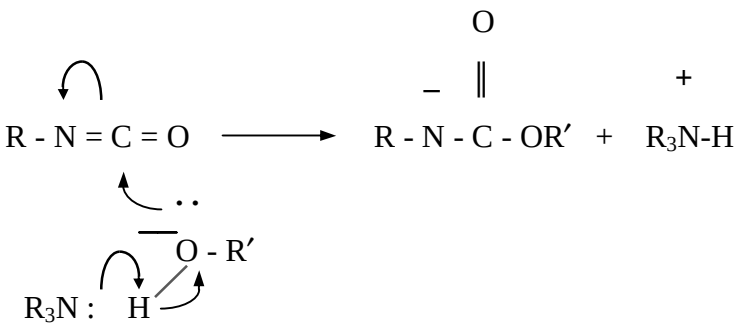
Katalizörler üretan üretiminde kimyasal reaksiyonun hızını arttırmanın yanında , zincir büyümesine , uzamasına, çapraz bağların oluşmasına ve nihai ürünün özelliklerine etki eder. Aynı zamanda zincirlerin büyüme reaksiyonları (hidroksil-izosiyanat reaksiyonu) ve köpükleşme reaksiyonu (esnek köpük üretiminde izosiyanat-su reaksiyonu) sağlar. Katalizörler, poliüretan üretiminde, reaksiyon sonunda yeterince saf polimer elde edilmesini de sağlar. Bu da –OH bağının kopması ve reaksiyon sırasında meydana gelen diğer kararsız bileşiklerin polimerizasyon sonrası ürün ile ve reaksiyona girmemiş hammaddelerle reaksiyona girmesini önlemek suretiyle olur [17] .

Katalizörler, reaksiyona giren hammaddelerin toplamının % 0,1-0,5 oranında kullanılmalıdırlar. Fazla kullanıldığında viskozitenin artışı çok hızlı olacağından uygulama problemlerine yol açar.

En çok kullanılan katalizörler tersiyer aminler ve metal bileşikli katalizörlerdir. Tersiyer aminler , kimyasal yapılarına göre farklı oranda katalitik etkilerini gösterirler ; aminlerin kalevilikleri arttıkça ve amino azotun sterik koruması azaldıkça rölatif katalitik aktiviteleri artar. Tersiyer amin katalizörlerden en çok kullanılanları trietilendiamin N- alkil morfolin,N,N,N',N'-tetra metiletilen diamin , N,N,N',N'-tetrametil-1,3 butandiamin N,N'substituted piperazin, dialkil alkanolaminlerdir [34] .

İzosiyanat-hidroksil reaksiyonunda organik bileşiklerin oldukça yüksek katalitik etkileri vardır. Ayrıca metal katalizörlerin bazıları aromatik ve alifatik izosiyanatların reaksiyonlarında aynı etkileri gösterirler. (2 farklı aromatik ve alifatik izosiyanat aynı hızı göstermediği halde) Genellikle nihai ürünün istenilen özelliklerine bağlı olarak iki veya daha fazla katalizör birlikte kullanılır.

Amino bazlı katalizörler NCO/OH ve NCO /NH_2 arasındaki sistemlerde çok etkilidirler ve metal katalizörlere göre reaksiyonları daha kolay kontrol edilebilir. Genellikle reaksiyona girdiklerinde ekzoterm sıcaklığı azda olsa yükselir. Ancak bazı metalik ve amino bazlı katalizörler ürün polimerlerin aşınma dayanımlarını ters yönde etkilerler. Aminler katalizör olarak kullanıldığında ; alkolden izosiyanata proton transferini kolaylaştırırlar. Şekil 2.20'de gösterildiği gibi, alkolden proton nakli ,alkolün izosiyanat ile reaksiyonu esnasında meydana gelebilir.



Şekil 2.20: İzosiyanat-amin reaksiyonu

Protonlanmış aminden ürüne doğru proton transferi devam eder. Üretanlar ve alkollerle ilk aşamada proton nakli, aminlerin büyük oranda bazikliği sebebiyle kabul edilebilir . Bununla beraber , aminin bazikliği, diazabisiklo [2,2,2] oktan ,

(ticari adı DABCO) gibi bazı bileşikler için önemli bir faktör olmayabilir, bu bileşik trietilenaminden daha zayıf baz olmasına rağmen daha aktif bir katalizördür . Diğer taraftan azot elektron çifti DABCO ile trietilenaminden daha kolay elde edilebilir ki bu DABCO'nun yüksek katalitik etkisini açıklar.

Tersiyer aminler de izosiyanatların, izosiyanür şeklindeki trimerizasyonunu katalizler. Örnek olarak fenilizosiyanatın (50º C de asetonitril içinde) n-butil alkol ile pentamentil dipropilen triamin varlığında reaksiyonu ile izosiyanatın %70 i trifenilizosiyanüre dönüşürken ,% 30 oranında üretan elde edilir [35] .

Metal bazlı katalizörler toplam hammadde miktarının % 0,05 oranında kullanılır, birçok metal katalizör bulunmasına rağmen bazılarının katalitik aktivite göstermediği görülmüştür . En sık kullanılanlar , Kalay okteat , kalay oleat, kurşun benzoat , kobalt naftenat (% 6 lık) , kobalt benzoattır (% 6 lık). Metal katalizörlerde sadece kurşun bileşikleri trimerizasyon oluştururlar.

Bizmut , kurşun , kalay, trietilendiamin, kuvvetli bazlar, titanyum, demir, antimon, uranyum, kadmiyum , kobalt, alüminyum , cıva , çinko , nikel , trialkil aminler, molibden , bakır , mangan sırasında katalitik aktiviteleri azalır . Arsenik, bor, kalsiyum, ve baryum bileşikleri katalitik aktivite göstermezler . Tetra butil kalay, tributil klorür, dibutil kalay diklorür, butil kalay triklorür, kalay klorür, sırasıyla katalitik aktiviteleri artar, bu düzenli artış, bileşiklerdeki butil gruplarının sterik engellenmeleri ile açıklanabilir [36] .

Katalizörlerin izosiyanat reaksiyonundaki etkileri, reaksiyon kinetiği, izosiyanatların aktif hidrojen donörü taşıyan bileşiklerle reaksiyonunda azalma miktarına göre incelenebilir . Ayrıca çözücü olarak kullanılan bileşiklerin , katalizörün katılmasıyla alkolle kompleks bileşikler oluşturabileceğinden kullanılacak katalizör ve çözücüler iyi seçilmelidir.

Yüzey örtü maddesi olarak kullanılacak poliüretanların üretiminde pek çok metal türevi , özellikle dibutil kalay dilaurat (DBKDL) kullanılır. Çözücülerde geniş alanda çözünürlüğü , düşük maliyeti , renksiz oluşu ve yüksek katalitik etkisi sebebiyle tercih edilirler. DBKDL , allofanat biçimine ve/veya trimerizasyona kaymaksızın , reaksiyonu üretan oluşumu yönünde ilerletir. Örnek olarak DBKDL reaksiyon için katalizör olarak kullanıldığında , ortaya çıkan ürün sadece üretandır [35] [37] .

Alifatik izosiyanatlardan çapraz bağlı yüzey örtü malzemesi üretileceği zaman reaksiyonun hızını arttırmak gereklidir. Farklı metal iyonları ve onların kompleksleri

reaksiyonun hızını arttırmanın yanı sıra nihai ürünün özelliklerine de etki ederler ; çabuk kurumasını sağlarlar , sertlik , ısı ve kimyasal dayanımını arttırırlar.
Kalay bileşiklerinin katalitik aktivitesi için pek çok mekanizma verilmiş, fakat hiçbiri kabul görmemiştir. Makul bir öneri , fenilizosiyanat ile aşırı miktarda metil alkolün dibutil kalay diasetat katalizörlüğünde olan reaksiyonu üzerinde yapılan çalışmalara dayanarak Van der Weij tarafından yapılmıştır [38]. Van der Weij, reaksiyonun izosiyanatın konsantrasyonuna göre birinci mertebeden, alkol ve katalizörün konsantrasyonlarına göre ise 0,5'inci mertebeden olduğunu bulmuştur.

$$\frac{dx}{dt} = k_3 \, (\text{katalizör})^{0,5} \, (a-x) \, (b-x)^{0,5} \qquad (2.1)$$

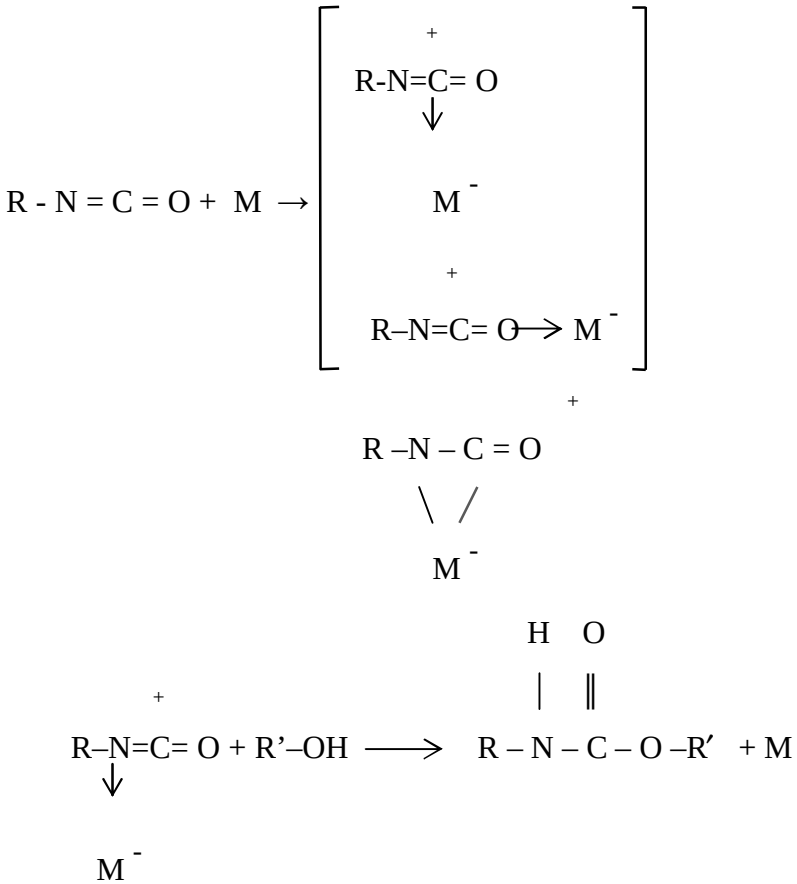
Mekanizma , sırasıyla alkolün (H^+ kaybı ile) ve izosiyanatın kalay ile kompleks oluşumunu içerir. Gözlemlenen proton kaybı ile karboksilli asidin varlığında kalay katalizörün aktivitesinin azalması birbirine uygundur. Muhtemelen H^+ ilavesi alkol kompleksinin bozulmasına yardım eder ve ürün başlangıç haline geri döner. Kalay hem alkolü hem izosiyanatı aktif hale getirir. Oysa amin katalizörler , proton naklini kolaylaştırmak suretiyle belki de yalnızca alkolü aktif hale getirirler. Aminler ile metallerin kombinasyonu çoğunlukla sinerjistik olarak hareket eder ve bu da kombinasyonun her bir katalizörün etkisinden daha büyük olduğunu gösterir. Bu kombinasyonun en önemli örnekleri; dibutil kalay dilaurat (DBKDL) – tetrametilbütendiamin, kalay okteat – tetrametilbütendiamin , DBKDL – 1,4- diazo [2,2,2] bisiklooktan (DABCO), kalay okteat -DABCO dır. Katalizörün tek başına, izosiyanat-hidroksil reaksiyonunda aktivite mertebesi örneğin; DBKDL'nin 210, DABCO'nun 260'tır , beraber olarak aynı konsantrasyon miktarında ise 1000'dir. Ayrıca iki tersiyer amin katalizörü beraber kullanıldığında benzer şekilde bir sinerjistik etki görülmüştür. Tetrametilbütendiamin- trietilendiamin örnek olarak verilebilir. Bu etki iki farklı faktörün kombinasyonu ile açıklanabilir ; sterik engelin kısmen azalması ve oldukça kuvvetli baziklik özelliği [36] . DABCO , kalay okteat, DBKDL, trietilendiamin katalizörlerinin izosiyanat – su reaksiyonlarında aktivite mertebeleri çok düşüktür.
Özellikle poliüretan köpük üretiminde, poliüretanın gözenekliliği, poliol konsantrasyonu ve izosiyanatın özelliğine bağlı olduğu kadar , kullanılacak katalizör

kombinasyonunun da çok büyük etki gösterdiği görülmüştür; katalizör jelleşme reaksiyonunu daha baskın yaptığından, kapalı hücre miktarı artar ve gözeneklilik azalır.

Metal katalizörler, izosiyanat-poliol reaksiyonunda ; izosiyanat bileşiği ile Lewis asidi gibi rol oynar. Katalizör ile izosiyanat reçine karışımı içinde daha elektrofilik reaktiviteye sahip bir grup oluştururlar. Elektrofilikliği artan izosiyanat grubu nükleofilik alkolün oksijeni ile yakınlaşır. Organik komponentler genelde bu mekanizmayı izlerler.

Lewis asit mekanizması ;

M: metal kompleks



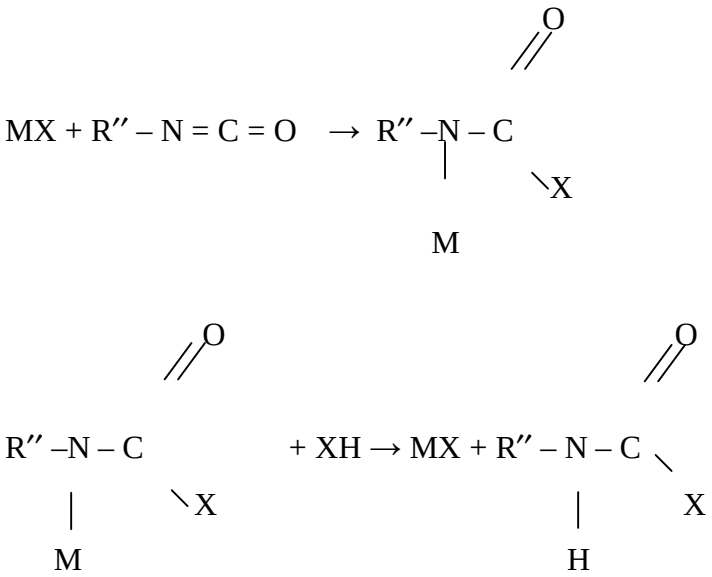
Şekil 2.21: İzosiyanatlarla, metal kompleksleri varlığında üretan oluşumu

Metal katalizör ortama girmesiyle poliol ya da su ile reaksiyona girer. Metal katalizörün poliolle reaksiyonu soncunda alkolat formu oluşur. Alkolat , izosiyanat ile reaksiyona girerek, başlangıç metal kompleksli üretan oluşturur ki bu da poliolle reaksiyona girerek üretanı oluşturur.

Katalizörün katılma mekanizması ;

X : -OR' veya – OH M : Metal L : Ligand

ML + XH → MX + LH



Şekil 2.22: Katalizörün katılma mekanizması

İzosiyanat – poliol reaksiyonlarında , metal –ligand bileşiğinde, ligandlar metalin reaksiyonu katalizleyebilme etkisini değiştirdiği için önemlidir. Daha önce belirtildiği gibi hidroksil grubu taşıyan poliollerle izosiyanat üretan oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Burada önemli olan izosiyanatların su ile reaksiyonudur. İzosiyanat – su reaksiyonun sonucunda poliürealar ve ikinci adımda (kararsız karbamat) amin ve CO_2 gazı açığa çıkar. Bu reaksiyon sonucunda elde edilen poliurea grubu, oluşan poliüretan yanında bulunduğunda , nihai üründe istenilen poliüretanın özellikleri zayıflar. Özellikle de kaplama malzemesi olarak kullanılacak poliüretanlardan elde edilen filmlerin kuruma sürelerini etkiler ve CO_2 gaz çıkışı nedeniyle yüzeyinde bozukluklar meydana gelebilir. İzosiyanatların su ile reaksiyonu üretan üretiminde katılan yardımcı

maddelerden de (boya, reçine, çözücü, diğer yardımcı maddeler ve ayrıca atmosferdeki nem) gelebilir. Bu yüzden kullanılacak hidrojen donörlü bileşiklerde Karl-Fischer metodu ile su miktarı tayin edilir [39,40] .

2.6 TERMOPLASTİK POLİÜRETANLARIN PROSESLENDİRİLMESİ VE KULLANIM ALANLARI

1990'lı yıllarda dünyada toplam 100 milyon ton plastik üretilmiştir. Polietilen, polivinilklorür, polipropilen ve polistirenden sonra 5 milyon ton ile poliüretan 5. sırada yer almıştır [31].

Poliüretan elastomerler, termoplastik elastomerler içerisinde en çok kullanımı olanlardan biridir. Poliüretanın elastomer olarak üretimi her zaman köpük olarak üretiminden daha azdır. Poliüretanı avantajlı kılan özelliklerinin başında, yüksek modül, yüksek yapışma, kimyasallara dayanım, mükemmel mekanik ve elastik özellikler, kan ve doku ile uyumlu olması sayılabilir.

Poliüretanlar $(AB)_n$ tipinde blok kopolimerlerdir ve yapıda düşük camsı geçiş veya düşük erime noktasına sahip soft segment ile camsı geçiş veya oda sıcaklığının üzerinde kristalin erime noktası gösteren hard segmentlerden oluşur. Yapıyı oluşturan segmentlerin oranları ve molekül ağırlıkları değiştirildiğinde; ya hard ve kolay kırılabilir yada esnek ve yapışkan polimerler elde edilebilir [7,8].

Termoplastik poliüretanlar birçok yöntemle proseslendirilebilirler. Ekstrüzyon, enjeksiyonla kalıplama, baskılı transfer ve enjeksiyonla kalıplama, levha yada film eldesi için kalenderleme, şişirmeyle kalıplama, şişirerek film eldesi, ısıl şekillendirme (ısıl yapıştırma), çözelti ve çözücü ile yapıştırma gibi standart işleme tekniklerinin hemen hemen hepsiyle şekillendirilebilir.

Reçine ve bileşikler, granül ya da pellet şeklinde temin edilebilir ve kullanmadan önce kurutulmaları gereklidir [25][31][41]. Kurutma işlemi 100-110ºC'de hava sirkülasyonlu fırınlarda veya 12 saat kurutma odalarında tutularak yapılmaktadır. Granüllerin içerdiği nem miktarı %0,1'den düşük olmalıdır, bu yüzden TPU nem içermeyen varillerde granül olarak piyasaya sunulmaktadır. Ticari TPU'larda, ekstrüzyon çalışma sıcaklığı 140-180ºC, enjeksiyonla kalıplamada 140-174ºC arası, kalenderlemede 140-168ºC arasıdır. TPU eksrüzyonunda nem içeriği %0,01'den az olmalıdır. Yeterli kurutma sağlanmaz ise pus, jel oluşumu, yüzeyde çatlaklar veya köpüğümsü görünüş gibi

sorunlar ortaya çıkabilir. Ekstrüzyonla elde edilmiş TPU'lar, tıbbi amaçlı kataterlerin, kablo ve yüksek performanslı makaronların (hortum) eldesinde kullanılır. TPU levha ve filmler ekstrüzyon ve ekstrüzyonla şişirme metodu ile elde edilebilirler. TPU film düşük sıcaklıklarda kimyasallara karşı gösterdiği yüksek dayanıklılıktan ötürü tercih edilirler. Benzer şekilde yakıt tanklarında TPU levhalar sızdırmazlık ekipmanı olarak kullanılırlar. Enjeksiyonla kalıplama ile elde edilen TPU'larda fiziksel dayanıklılık ön plandadır.

Çözelti, TPU'nun yapışma özelliğinin kullanıldığı yöntemdir. En çok ayakkabı sektöründe kendinden yapışma özelliği dolayısıyla çok tercih edilir.

Kaplamada (yüzey örtü) uygulama hızı, minimal kuruma zamanı ve olgunlaştırma (cure) işlemi olmamasından ötürü tercih edilir. Hava geçirgenliği olan yüzey kaplamaları ve manyetik bant endüstrisinde kullanılır [42].

Tablo 2.2'de çok kullanılan bazı termoplastik poliüretanların ticari adları ve üreticileri verilmiştir [43].

Tablo 2.2 Ticari Termoplastik Poliüretan Adları ve Üreticileri

TPU Ticari Adı	Firma Adı
Desmopan	Bayer
Elastollan	BASF
Pellethane	Dow Chemicals
Estane	BF Goodrich Company
Q-Thane	Uniroyal Chemical Company

Termoplastik poliüretanların kullanım özelliklerinin belirlenmesinde, morfolojilerinin incelenmesi önemlidir. TPU'lar 2 fazlı yapıdadırlar. Termodinamik bakımdan, polar hard segmentlerle (HS), daha düşük polarlığa sahip soft segmentler (SS) arasındaki uyumsuzluk, reaksiyon sırasında, pozitif değer elde edilmesi için ısıtılmasına gerek duyulmasına neden olur. HS ile SS arasındaki faz ayrımının derecesi, HS'in molekül ağırlığına ve HS'lerin kendi aralarındaki ve SS'le etkileşimlerine bağlıdır. Sıralama yapıldığında faz ayrımı; en çok polibutadien üretanlarda, sonra polieter üretanlarda en azda poliester üretanlarda görülür. HS'ler arasındaki etkileşim, diizosiyanatın simetrisine ve kullanılan zincir uzatma reaktifine (diol yada diamin) bağlıdır. Diamin

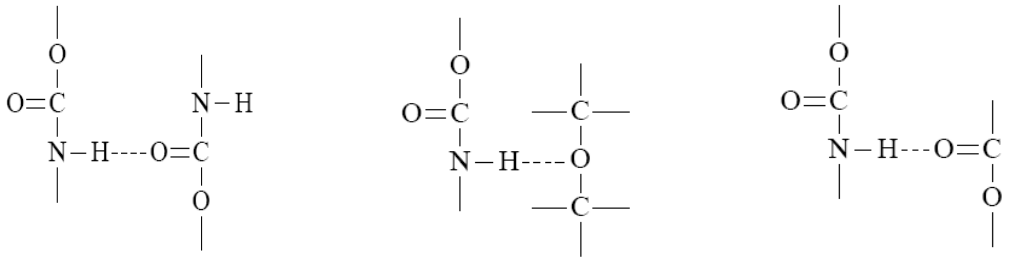
kullanıldığında oluşan üre gruplarının polaritesi, üretan gruplarından daha yüksek olduğundan faz ayrımı da büyük olacaktır. Daha öncede belirtildiği gibi TPU'lardaki faz ayrımları X-ray saçılımı, NMR, FTIR spektroskopileri ile tayin edilebilmektedir. Polieter ve poliester bazlı poliüretanlarda HS'in büyüklüğü 30-100Å'dur.

HS'lerin kristal formları, yapılarına ve kristalizasyon koşullarına bağlıdır. Zincir uzatma reaktifindeki metilen gruplarının sayısının çift olması, daha yüksek kristallik göstermesini sağlar ancak bu da faz ayrımına yardım eder. Kristallenmede spherulit yapı sadece polieter bazlı poliüretanlarda görülür.

Poliollerin hareketliliği, düşük sıcaklıklardaki özelliklerini ve uygulanan gerilime karşı cevabı verir. Poliollerin mobilitesi, camsı geçiş sıcaklığı, erime sıcaklığı, deformasyon altında kristalizasyonu ve mekanik özellikleri etkiler. Poliolün mobilitesi, tipine ve molekül ağırlığına bağlıdır. Kauçuğumsu elastikiyetteki TPU'lar için 1000-4000 arası molekül ağırlığına (zincir uzunluğu 180-300Å) sahip polioller kullanılır. Farklı molekül ağırlığına sahip polietilen adipatın 1,5 naftalen diizosiyanat ile elde edilen ürünlerden elde edilen sonuçlara bakıldığında, molekül ağırlığı 1000 olan ile 31 MPa çekme dayanımı ve %450 kopma anında uzama elde edilirken, 2500 olan ile 34 MPa ve %700 değeri elde edilmiştir. Polieterler, poliesterlerden daha düşük zincirler arası kuvvete ve daha düşük camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değerine sahiptirler ve bu da TPU'nun mekaniksel özelliklerini etkiler. Bunun nedeni NH ile esterin karbonil grubu arasındaki hidrojen bağının, üretan NH-eter oksijen bağından daha kuvvetli olmasıdır. Zincir uzatıcı olarak diamin kullanıldığında, üre bağlarındaki zincirler arası etkileşimin daha kuvvetli olmasından ötürü, diolle elde edilen göre daha iyi mekaniksel özellikler verir.

Diizosiyanatlarda en iyi özellikleri MDI gösterir. p-fenilen diizosiyanatın yüksek simetrisi ve rijitliği, diğer diizosiyanatlardan daha yüksek modül ve çekme dayanımı vermesini sağlar.

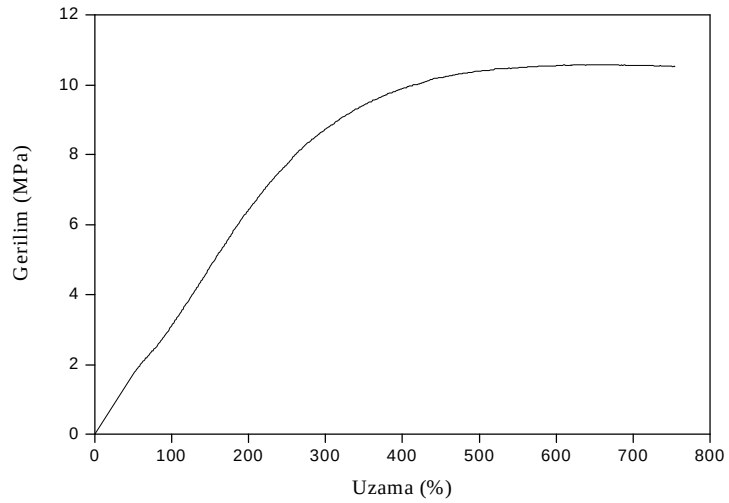
Hidrojen bağlarının 2 faz arasında oluşumu, faz ayrımını engeller, sadece HS'ler arasında olması faz ayrımını arttırır. Polieterlerde, poliesterlerden daha az H bağı vardır [44-46].



(a) (b) (c)

Şekil 2.23: (a) üretan-üretan H bağları, (b) üretan-eter, (c) üretan-ester

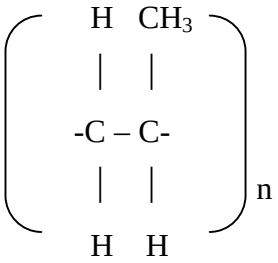
Elastomerler, moleküler yapılarına bağlı olarak yüksek elastikiyet gösterirler. Gerilim uygulandığında yüksek uzama gösterirken, yük kaldırıldığında hemen hemen eski boyutlarına geri dönerler ve Young modülü değerleri düşük malzemelerdir. Poliüretanlarda yapılarında bulunan poliester yada polieterlerin, polimer zincirine tek bağ ile bağlı olması, elastikiyet kazandırır ancak zincir yapısında, diğer elastomerlerle kıyaslandığında çok sayıda polar grup bulunur ve bu zincirler kısa kovalent kimyasal bağlarla bağlı değildirler. Bu polar gruplar, serbestçe sıralanarak, çok kuvvetli fiziksel-kimyasal bağları oluştururlar. Moleküler yapıda çok sayıda bulunan polar gruplar (hard segmentler), gerilim uygulandığında, zincirlerin birbiri üzerinden kaymasını engeller, bu da poliüretanların diğer elastomerlere oranla çok daha yüksek modül değerine sahip olmasını açıklar [18]. Termoplastiklerin Young modülü değeri, elastomerlerinkinden çok daha büyüktür. Şekil 2.24'te tipik termoplastik elastomere ait gerilim-uzama grafiği görülmektedir [47].



Şekil 2.24: Elastomerlerin gerilim-uzama grafiği

2.7 POLİPROPİLEN

Polipropilen, 1954 yılında Natta tarafından bulunmuştur. Monomer propilenin atomik yapısı CH_2=CH-CH_3 şeklindedir. Ziegler-Natta katalizörleri olarak bilinen $TiCl_3$ katalizörü etkisinde aradaki çifte bağ açılarak, propilen monomerlerinin bağlanması sonucu polimer oluşur. Oluşan zincirin sonuna –H bağlandığı zaman zincir oluşumu sona erer. Zincir uzadıkça erime akış oranı azalır. Polimerizasyon esnasında katalizörlerin aktivitesine bağlı olarak 3 tür polimer oluşur; izotaktik, sindiotaktik, ataktik. İlk iki tür kristal yapıda , ataktik ise amorf yapıdadır. Polipropilenin yapısındaki atomlar Şekil 2.25'teki gibi



Şekil 2.25: Polipropilen yapısı

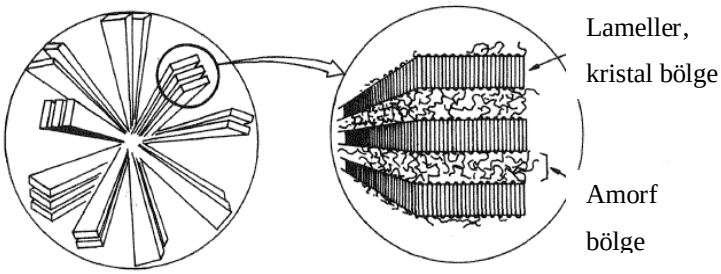
dizili 5000-10000 üniteden oluşur. Polipropilen yarı şeffaf beyaz katı bir maddedir. 121°C'ye kadar sıcaklıklarda uzun süre kullanılabilir. Erime noktası 175°C'dır. Bu nedenle polipropilen malzemeler sterilize edilebilir. Oda sıcaklığında organik çözücülerde çözünmez. 80 °C ve üzeri sıcaklıklarda hidrokarbonlarda, klorlanmış hidrokarbonlarda, yüksek keton ve alifatik esterlerde çözünürler (Bunlara örnek olarak benzen, kloroform, metil etil keton, etil klorür verilebilir) . Birçok bükülmeden sonra dahi sertliğini korur. Çizilmeye ve sürtünmeye karşı, benzer özellikler gösterdiği polietilenden daha dayanıklıdır. Antioksidan katılmadığı zaman ısı ve ışığın etkisi ile bozulur. Kolay bir şekilde renklendirilemez. Elektriksel özellikleri çok iyidir. Dielektrik katsayısı ve saçılma faktörü düşüktür, iyi elektriksel dirence sahiptir. Düşük su absorpsiyonu ve geçirgenliği vardır. -9,4 °C'nin altında kırılgandır. Mantarlara bakterilere karşı dayanıklıdır. 60°C'ye kadar kuvvetli asit ve bazlara dayanıklıdır. Klor, nitrik asit ve diğer kuvvetli oksitleyiciler tarafından etkilenir. Yakılabilir fakat yavaş yanar. Zehirsizdir. Gıda tüzüğüne uygundur. Metal kaplanarak, enjeksiyon veya şişirme

kalıplama ve ekstrüde edilerek kullanılır. Polipropilenin dezavantajları; dokunuşunun sert olması, düşük sıcaklıkta kırılgan olması ve hızla oksidasyona uğraması, lateks ve yapıştırıcılarla yapışmasının zor olmasıdır.

Polipropilenin özgül ağırlığı (0,90-0,91 gr/cm^3) hemen hemen bütün plastik malzemelerden daha düşüktür. Aynı kalıba döküldüğünde polipropilen malzemeler daha hafiftir. Erime akış oranı değeri arttıkça çekme dayananımı artar. Bununla birlikte uzama ve darbe dayanımı azalır. Polipropilenin sıcaklıkla genleşmesi ve soğudukça büzülmesi polietilenlere nazaran çok küçüktür, bu yüzden nadiren deforme olurlar veya çatlarlar. Polipropilenin su direncinin iyi olması neticesinde ürün buharla sterilize edilmeye uygundur. Oldukça iyi bir kimyasal dirence sahiptir. Konsantre sülfürik ast, nitrik asit, potasyum di kromat, kerosen ve karbon tetraklorür haricindeki tüm kimyasallara karşı dirençlidir. Polipropilen yarı kristalin bir malzeme olmasına rağmen polietilenlerle kıyaslandığında daha iyi berraklığa sahiptir

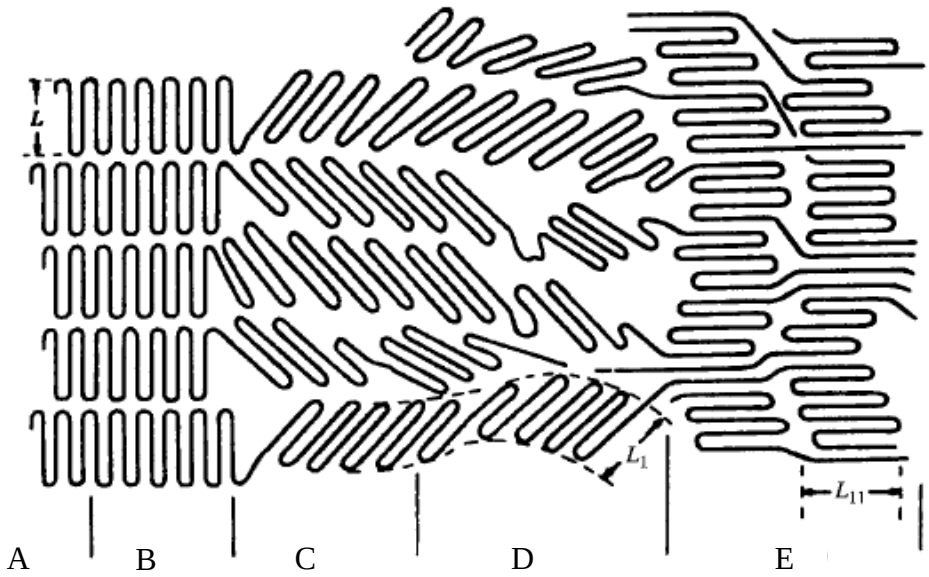
Ticari olarak 150'den fazla polipropilen türü bulunmaktadır. Bu geniş tür dağılımının bulunması yaygın bir kullanım alanını da beraber getirir. Paketleme filmi, otomobil parçası (tampon, direksiyon), çeşitli el aletleri, tel ve kablo kaplaması, gıda maddelerinin ambalajında, kaplama ve laminasyon malzemesi olarak, özel giysi üretiminde, akü kabı imalatında, ilaç ambalaj sanayinde, halı ve yer döşemesi yapımında, sentetik kağıt üretiminde, halat ve çuval lifi üretiminde, sentetik çim yapımında, teyp ve video kasetlerde, enjektör gibi çok çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Polipropilen maliyet olarak ta diğer plastik malzemelere göre avantajlıdır[17].

Polipropilen gibi yarı kristalin polimerler eriyikten yada gerilim altında kristallendirildiğinde spherulite (küresel yapıda) adı verilen geometride düzenlenir. Bu yapı, bir merkezden başlayarak açısal büyüyen lameller topluluğudur. Kristalleşme çekirdek noktalardan başlar ve her bir spherulit daha da büyür. Kristalizasyon ilerledikçe bu küresel yapılar da birleşerek ovalimsi bir hal alır. Polipropilende, amorf bölgeler içersinde çok sayıda spherulite bulunur.



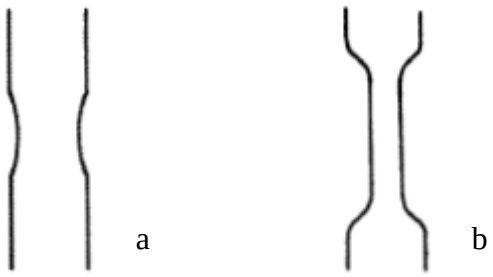
Şekil 2.26:Polipropilende spherulit yapı

Polipropilen, mekanik özellik bakımından sert, sağlam (tok) polimerlerdir. Gerilim uygulandığında öncellikle, bir elastik bölge oluşur. Elastik uzamayı takiben belirli bir akma gerilimine ulaşan örnekler, uygulanan uzamanın artışıyla soğuk akış bölgesine geçmektedir. Polipropilenin soğuk akışta kristal yapısındaki değişim (boyun oluşumu) Şekil 2.27'de gösterilmiştir. A bölgesi deformasyon başlamadan önceki kristal yapıdır. B bölgesi çekme ile deformasyonun başladığı bölgedir. Polipropilen gibi yarı kristalin polimerlerde, camsı geçiş sıcaklığının üzerinde, zincirlerin yeniden düzenlenmesiyle, soğuk akış, boyun oluşumu ile başlar. Boyun, gerilim uygulanmış malzemenin bir bölümünde kesiti küçültecek şekilde daralır. Boyun bölgesinde polimerin oldukça geniş reorganizasyonu olur. Spherulitler dağılır ve polimer zincirleri çekme yönünde yönlenir. Zincir katlarının sayısı düşer ve yeni lifler arasındaki bağlı molekül sayıları artar (C ve D bölgesi). Zincir dizilmesiyle, kristalizasyon artar. Reorganizasyonun sonunda daha uzun, ince ve kuvvetli fiber yada film oluşur (E bölgesi). Boyun oluşumundan sonra , plastik deformasyona başlar, plastik akma gösterirler [48].



Şekil 2.27: Boyun oluşumu sırasında kristalin yapının yeniden yönlenmesi

Şekil 2.28'de malzemede boyun oluşumu gösterilmektedir[49].Boyun oluşumu ile çekilen malzemenin orta kısmı incelir (a). Devam eden gerilim ile malzeme incelerek boyutları değişir (b).



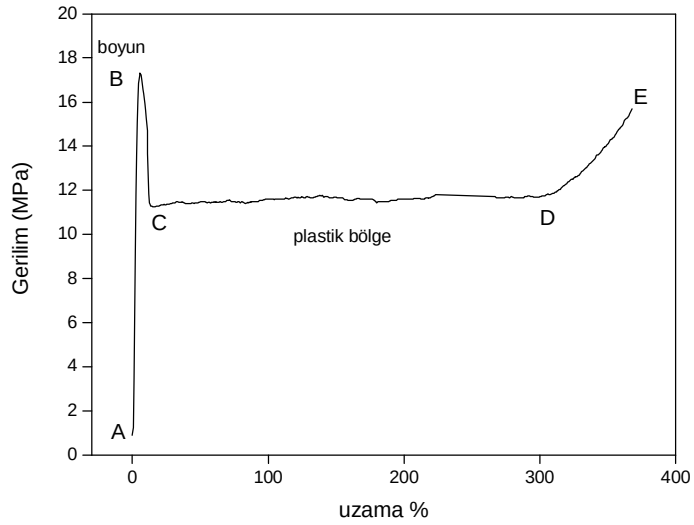
Şekil 2.28: Yarı kristalin bir malzemede boyun oluşumu

(a: uygulanan gerilimle boyun vermeye başlaması, b: malzemenin yeni kesiti)

Plastik akmada gerilim değeri hemen hemen aynı değerde kalırken, deformasyon hızlı şekilde ilerler, polimer zincirleri birbiri üzerinden kayması ile, malzeme uzamayı sürdürür. Bu bölgede malzeme üzerindeki gerilim kaldırılsa dahi, malzeme ilk boyutlarına geri dönemez. Zincirlerin birbiri üzerinden kayması ile, kısmen yönlenme olur. Yönlenme ile polimer zincirleri daha yakın hale gelir, kristallenme gözlenebilir.

Devam eden gerilim ile uzama sertleşmesi (strain hardening) olur ve malzeme kopar. Şekil 2.29'da yarı kristalin polimerlerin gerilim-uzama grafiği görülmektedir [48,50].

Ticari polipropilenlerde, çekme dayanımı 20-30 MPa, kopma uzaması % 400-700'dür. Bu değerler molekül ağırlığının artması ile artar. Yapılan ölçümlerde çekme hızının arttırılması, kopma uzaması değerini düşürürken, çekme dayanımı değerini arttırır [48-50].



Şekil 2.29:Yarı kristalin bir malzemenin gerilim-uzama grafiği
(A-B: elastik bölge, B-C boyun oluşumu, C-D plastik akma, D-E deformasyon sertleşmesi, E kopma noktası)

2.8 POLİMER HARMANLARI

Harmanlar, iki veya daha fazla polimerik maddenin birbiri ile aralarında kimyasal bir tepkime oluşmadan, mekanik ve fiziksel yöntemlerle karıştırılması ile elde edilir[51].
1940'lardan itibaren ticari olarak üretilebilen ilk polimer harmanları "polivinil klorür ve butadien-akrilonitril kopolimeri" ve "poli(2,6 dimetil-1,4 fenilen oksit)-polistiren" harmanlarıdır. Ticari olarak polimer harmanlarından beklenen birçok işe uygun olmasının yanında ekonomik olması, polimerin mekaniksel özelliklerinin değişmeden geliştirilmesi yani iyi performans karakteristiği göstermesidir [52].
Polimer-polimer harmanları, gelişigüzel yada belirli yapılı olmak üzere ayarlanabilir. Blok ve graft kopolimerler, harmanlarla benzer özelliklere sahip olmasına ve benzer amaçlar için uygulama alanlarına sahip olmasına karşılık polimer zincirleri arasında "kimyasal bağlara sahip olması" bakımından farklılık gösterirler.
Polimer harmanları, polimerin ürün özelliklerini iyileştirmek ve daha düşük maliyetli istenilen özelliklere sahip polimer maddelerin eldesi için hazırlanırlar. Harmanların hazırlanması, darbe dayanımı düşük, kırılgan plastiklerde bu özelliklerin iyileştirilmesi amacıyla kullanılan başlıca yöntemlerden biridir. Bu durumda, kırılgan ve sert bir polimer ortamına (darbe dayanımını arttıracak olan yani camsı geçiş sıcaklığını düşürecek termoplastik) yumuşak, elastomerik yapıda bir başka polimer ilave edilir. Darbe dayanımlarının düşük olması termoplastiklerin çoğu için en önemli sorunlardan biridir. Camsı geçiş sıcaklığını düşürmek amacıyla ikinci bir polimer ile hazırlanan harmanlar polimerin mekaniksel özelliklerini iyileştirmektedir. Polimer harmanları hazırlanırken mevcut fiziksel özelliklerin bozulmamaları gerekmektedir.
Polimer polimer harmanları için en önemli özelliklerden biri; dispersiyon sırasında moleküler durumları, 2 faz karışımının morfolojik özellikleri ve fazlar arası adhezyon özelliklerinin incelemesi bakımından termodinamikleridir. Termodinamik, iki polimerik komponentin karışabilirliği ve çözünebilirliği bakımından incelenen bir konudur. Polimer harmanları diğer sistemlerle karşılaştırıldığında, iki komponentinde yüksek molekül ağırlığına sahip olması termodinamik bakımından etkili bir faktördür.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \qquad (2.2)$$

Her bir polimerden, yüksek molekül ağırlıklarından dolayı, düşük mol oranında alındığında ΔS_{mix} , serbest enerji miktarı çok düşük olacaktır. Özellikle polar olmayan

sistemlerde ΔH_{mix} pozitif olarak düşünüldüğünden çok düşük olmaktadır ki buda negatif serbest enerjiye gereksinim olmasının sonucudur [53].

İki polimerin uyumluluğu, karışabilirlik ile eş anlamlı olarak (compatibility-miscibility) kullanılmaktadır. Uyumluluk, harmanlar için istenilen bir durum olup olmadığı ve bir araya getirildiğinde yararlı olup olmamasına göre değerlendirilebilir. Birçok araştırmacı için uyumluluk, polimerin moleküler ölçekte karışabilirliğini ifade ederken, bazıları ise uyumlu polimerlerin karıştırıldıklarında istenilen fiziksel özelliklere sahip olduklarını yada harman hazırlanırken büyük faz ayrımı farkı göstermediklerini kabul ederler. Genellikle polimer çiftleri birbirleri içinde karışmazlar. Karışmada ise iki polimerin adhezyonundan bahsedilir. Birbiri ile uyumlu polimerler karşılıklı adhezyon gösterirler[52]. Birçok polimer çifti için, düşük ara yüzey enerjilerinden dolayı herhangi bir adhezyon görülmez ve bu uyumsuzluk olarak nitelendirilir. Ara yüzey gerilimine termodinamik modele bağlı diğer faktörler; ara yüzeyin inceliği, Flory-Huggins ara yüzey etkileşim parametresidir. Bileşiklerin polariteleri bilindiğinde, her bir komponentin yüzey geriliminden, ara yüzey gerilimleri hesaplanabilir. Yüzey gerilim değeri, molekül ağırlığına çok bağımlıdır.

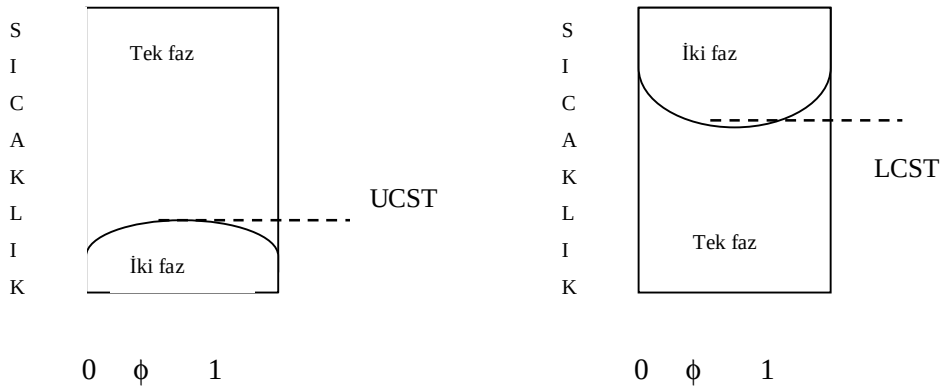
Polimerlerin uyumluluklarını araştırmak için birçok metot geliştirilmiştir. Bunlardan bazıları; polimer harmanlarının çözelti, kütle viskoziteleri ,çekme dayanımı,gerilme dayanımı gibi mekaniksel özellikler, polimer harmanlarının termal oksidatif bozunmaları, polimer harmanlarının yoğunluklarının incelenmesidir. Diğer yöntemler, polimerlerin karşılıklı adhezyon özelliğine bağlı olarak ilişkilendirilir. Uyumluluğun belirlenmesi için kesin bir metot bulmak zordur ancak, uyumlu polimer harmanlarının camsı geçiş sıcaklığı ölçme metoduna bakılmaksızın, sabit bir değerdir. Homojen amorf harmanlar soğutulduklarında belirli bir T sıcaklığında Tg değerine sahiptirler. Tg değeri, harmanın bileşimine bağlıdır [51,52]. Ancak bu yöntem camsı geçiş sıcaklıkları farkı 10^{o}C'den daha yüksek polimer çiftleri için kullanılabilir ve bileşenlerden birinin harmandaki oranı ağırlıkça %10'un altında ise belirgin sonuçlar vermez.

İki veya daha fazla polimer moleküler ölçekte karıştırılarak hazırlandığında tek faz gösterirler. Farklı fazlar göstermeleri iki sıvını yeterli karıştırılmaması yada polimerlerden bir veya birkaçının kristallenmesi neticesinde olabilir [53].

Polimer harmanları hazırlanırken ortaya çıkan 2 önemli problem; molekül ağırlıkları arasındaki büyük farklar ve farklı polaritelere sahip olmalarıdır. Bir polimerin çok

yüksek molekül ağırlığı, birbirine geçmiş bir yapıya ve çok yüksek viskoziteye sahip olmaları, yüksek sıcaklıklarda çalışıldığında fiziksel çapraz bağlanmanın oluşmasına neden olur. Komponentlerden birinin polar, diğerinin olmaması durumunda ise faz ayrılması ve ara yüzeyler arası çok düşük adhezyona neden olur [52].

Homojen harmanlar, likit-likit faz ayırmalarında yükselen ve alçalan sıcaklığa bağlı olarak denenebilir. Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin çözünebilirliklerinin limiti vardır ve bu polimer harmanları içinde geçerlidir. Bu limitler için birçok mekanizma geliştirilmiştir. Bunlardan birisi de likit-likit fazların sıcaklıktan etkilenmesidir.



ϕ : Hacim fraksiyonu

Şekil.2.30: Harmanlarda faz ayrımları

UCST: En yüksek kritik çözelti sıcaklığıdır ve endotermik harmanlar için karakteristik davranışıdır.

LCST, en düşük kritik çözelti sıcaklığıdır ve ekzotermik harmanlarda entropi etkileri ile bağlantılıdır.

LCST, polimer harmanlarında kullanılan daha kararlı bir özelliktir.UCST ise düşük molekül ağırlıklı komponentlerin karışabilirliğini ifade eder, oligomer harmanları örnek olarak verilebilir.

Polimer-polimer harmanları için Flory-Huggins teorisine bağlı olarak geliştirilen termodinamik modele göre, yüksek molekül ağırlığına sahip polimerlerde karışabilirlik için negatif karşılıklı etkileşim parametresi gereklidir. Bu da karıştırma işleminin ekzotermik olması gerektiğini ifade eder. Ekzotermik karıştırma,polar komponentler arasındaki spesifik karşılıklı etkileşimin sonucudur. Karışabilirliğin tayini için, karşılıklı etkileşime bağlı olarak geliştirilen kantitatif ölçümler; erime noktası düşmesi,

kalorimetrik tayinler ve spektroskopik tekniklerdir. Polimerlerin karşılıklı etkileşimleri, küçük molekül sorpsiyon eşitliklerinin ölçülmesi ile de elde edilebilir [51-53]. Tamamen uyumlu bir polimer-polimer harmanı elde etmek için, komponentlerin fonksiyonel grupları birbirinden tamamen farklı (benzemez) olarak seçilir yada 3. bir bileşik, uyumlaştırıcı (compatibilizer), ilave edilerek, polimerler birbirinde karışabilir hale getirilir. Bu amaçla uyumlaştırıcı olarak iyonomerler sıklıkla kullanılırlar. Polietilentereftalatın, alçak yoğunluklu lineer polietilen ile harmanının hazırlanabilmesi için, iyonomer olarak, polietilen -ko-metakrilik asidin sodyum tuzları kullanılır [54].

Polimer harman sistemleri, morfolojileri, harman bileşiklerinin reolojileri, ara yüzey özellikleri, kullanılan polimerler ve hazırlama metotlarından etkilenir. Uyumlaştırıcılar, karışmaz harmanlarda, ara yüzeye yerleşerek, ara yüzey gerilimini düşüren polimerik sürfaktanlar olarak kabul edilirler. Harman bileşikleri ile aynı yada benzer segmentlere sahip blok kopolimer uyumlaştırıcıların çok etkili olduğu bir çok araştırmada görülmüştür. Blok kopolimerlerin yanı sıra graft ve dönüşümlü kopolimerlerin ve iyonomerlerin de pozitif etkisi olduğu görülmüştür. Uyumlaştırıcılar, bir faz içinde miselleri oluşturmak yerine, ara yüzeyde kalırlar. Bunun için polimer harmanlarında kullanılacak uyumlaştırıcıların, harman morfolojisi ve partikül büyüklüğü incelenerek, ara yüzeye yerleşmesi ve ikinci bileşiğin partiküllerinin etrafında oluşturdukları tabakalar incelenir. Uyumlaştırıcılar, disperse olan polimer partiküllerinin boyutlarını düşürür ve birinin matrisinde diğerinin daha üniform disperse olmasını sağlar. Eğer komponentlerden biri kristalin yapıda ise amorfluğunu ve ara yüzey adhezyonunu arttırır. Ayrıca uyumlaştırıcıların harman içinde etkili olabilmesi için belirli miktar kullanılması gerekmektedir, kritik miktarın altında etkili olmamaktadır. Bu oran harman polimerlerine bağlıdır [55].

Polimer harmanları hazırlanırken, polimerlerin karıştırılma işlemleri çok önemlidir ve birçok özellik, karıştırma işlemine bağlıdır. Reaktif fonksiyonel gruplar içeren iki polimer, diğer katkı maddeleri katılmadan önce çok iyi karıştırılmalıdır, bu şekilde polar fonksiyonel grupların zincirler arası çapraz bağlanma reaksiyonlarından ötürü, harmanın performans özellikleri daha iyi olmaktadır [56].

2.8.1 Polimer-Polimer Karışabilirliği

Polimer karışabilirliği sadece basit polimer harmanının hazırlanmasını değil aynı zamanda polimer harmanlarının blok ve graft kopolimerler, iç içe girmiş ağ yapı ve termosetleme ağ yapısının fiziksel özelliklerini (yapısını) belirler. Tek fazlı olanlar için karışabilirlik tanımlanırken, " uyumluluk " ifadesi ile aynı anlamda kullanılır. Uyumluluk, polimer harmanlarında bileşenler arası iyi yapışma (adhezyon) , mekaniksel özelliklerinin iyileşmesi, iki fazlı blok ve graft kopolimerlerin davranışı ve harman hazırlamada kolaylık olarak da tarif edilebilir. Sadece uyumluluk yerine çözünebilirlik, moleküler karıştırmayı ifade eden diğer bir terimdir. Tek fazlı solvent-solvent ve polimer-solvent harmanları için çözünebilirlik kabul edilebilen bir terimdir. Polimer-polimer harmanları ile ideal veya random moleküler karışım, harmanların fiziksel parametreleri, gerçek çözünürlük ile ifade edilse de harmanın gerçek yapısını tanımlamak için kafi değildir.

İki Fazlı ve Tek Fazlı Harmanlar

Harmanlarda tek bir camsı geçiş sıcaklığı değeri (Tg) göstermesi, karışabilir olduğunu ifade eder. Ancak karışmayan sistemlerde genellikle opaklık, tabakalara ayrılma, iki Tg değeri görülmesinin biri yada birkaçı kesinlikle görülür. Bir polimerin diğer bir polimer içersinde mutlaka bir çözünürlüğü vardır ancak bu çözünürlüğün büyüklüğü önemlidir. Örneğin; polistiren polimetil metakrilatta uzun süreli ve etkili bir karıştırma da uygulansa mutlaka iki faz gösterirler. İki faz ayrılıp incelendiğinde karşılıklı olarak hekzan-su karışımında % 1'den az çözünürlük gösterdiği görülmüştür. Diğer yandan polistiren, poli (2,6-dimetil-1,4-fenilen oksit) ile karıştırıldığında tek faz oluşur, termodinamik olarak stabildir. Burada da ne kadar yavaş karıştırma uygulanırsa uygulansın tek fazlı harman oluşur. Polistirenin, polivinil metil eter (PVME) ile harmanı hazırlanırken, eşit miktarlarda alınıp, 80°C'de karıştırıldığında tek faz oluşurken, sıcaklık 140 °C'ye çıktığında iki faz oluşur. 80 °C'ye dönüldüğünde yine tek faz oluşur, bu durum bulutlanma noktası ile açıklanır.

Blok Kopolimer Sistemlerin Termodinamikleri

Termoplastik poliüretanlar $(AB)_n$ blok kopolimerdir. Kopolimerdeki kovalent bağların varlığı, bazı olası düzenlemelerde kısıtlama yapabilir ki bu da karıştırmada konfigurasyonel entropide oldukça çok kayıplara neden olabilir. Entropi kaybından

ötürü, kopolimerdeki mikro faz ayrımı için gerekli kritik molekül ağırlığı, benzer homopolimer harmanlarından daha fazladır.

Polimer-Polimer Karışabilirliğini Arttırmak

İki polimer, çözünmeyen bir sistem oluşturduğunda ve harmanın serbest enerji değeri çok büyük pozitif değerde değilse, sistemde yapılacak küçük değişiklikler, karışabilirliği arttıracaktır. Karışabilirliği arttırmak için uygulanacak yöntemlerin başında bir yada iki komponentin yapısının modifiye edilmesi gelir. Monomeri modifiye etmek ve kopolimerizasyon en çok tercih edilecek yollardır. Post-polimerizasyon (polimerizasyon sonrası) modifikasyonda örneğin; polietilen veya poli(vinil klorürün) klorlanması gibi uygulanabilir. Kopolimer sistemlerin davranışları, monomer besleme oranındaki dağılım yada reaksiyonun mertebesinden ötürü önceden belirlenemeyebilir, bundan ötürü kopolimer sistemlerinde,saf, tek, polimerik sistemle çalışılmalıdır. Böyle çalışılmadığı durumlarda, tek kopolimerde iki faz oluşumu, farklı monomer oranlarına sahip kopolimerlerden oluşan bir sistem nedeniyle meydana gelebilir. Aynı yapısal aileye mensup olması, izomerlerin aynı özellikleri göstermesini sağlamaz, ayrıca kopolimer oranları da karışabilirlikte önemlidir. Poliesterlerden polivinil alkol ve polimetil akrilat, polivinilklorür ile karışmazken, poliester amid, polimetilmetakrilat, poli (propil akrilat), poli (butil akrilat), PVC ile karışabilirler.

Blok ve Graft Kopolimer Oluşumu

Kovalent bağ (molekül başına sadece tek bir kovalent bağ), blok kopolimerdeki polimerik komponentin karışabilirlik derecesini arttırmaktadır.

İç içe geçmiş ağ yapısı oluşumu

Bu ağı oluşturmak için eş-anlı (*insitu*) polimerizasyon ve çapraz bağlanma teknikleri kullanılır. Bu ağ yapısı,basit polimer harmanlarından daha iyi moleküler karışma sağlar.

Çapraz Bağlanma

Karışabilirliği arttırmak için başvurulacak en son tercih komponentler arasında kovalent bağlarla çapraz bağlanmanın oluşturulmasıdır. Bu elastomer teknolojisinde kullanılan yöntemdir. Çapraz bağlanma metodu sisteme bağlıdır. Çoğu polimeri peroksitlerle veya radyasyon ile çapraz bağlamak çok zor ya da olanaksızdır. O yüzden "monomerin, 2.polimer komponent varlığında polimerleştirilmesi ile tesadüfi çapraz bağlanma ya da interpenetrating network (IPN) oluşumu" metodu uygulanır. Çapraz bağlanmadan sonra

düzgün bir harmanlama ile karışabilirliğin arttığı SBR-BR ve NR-BR sistemlerinde görülmüştür. Çapraz bağlanmanın,polimer-polimer sistemlerinde artan çözünebilirliği arttırdığı görülmüştür. SBR-BR sisteminde (40/60 karışım oranında) vulkanizasyon, BR'deki kristalliği giderdiğinde Tg değerinde değişim olur ve Tg'si BR ile SBR'ninkilerin arasında bir değer olur.

Etkileşen Grupların İlavesi

Polimerlerin karışabilirliğini arttırmak için uygulanacak en önemli metot, tek polimer zincirindeki bileşenlerin arasına spesifik etkileşimlerin yerleştirilmesidir. Karışabilirlik için kriter olan serbest enerji $\Delta G^m \leq \Delta H^m - T\Delta S^m$ olmalıdır. Yüksek molekül ağırlıklı $\Delta S^m \rightarrow 0$ ve $MA \rightarrow \infty$ bu durumda ΔH^m sıfır yada negatif olursa karışabilirlik mümkün olur.Negatif ΔHm için spesifik etkileşme şarttır. Olabisi, tek tek polimer zincirinde farklı fakat birbirleriyle etkileşen (elektronik, H bağı) gruplar yani " birbirine benzemeyen farklı gruplar " karışabilirliği arttırdığını açıklamıştır. H bağları önemli etkileşimlerdir. Diğerleri, yüklü elektron transferi,asit-baz (Lowry-Brönsted yada Lewis), dipol-aromatik halka indüksiyonu, iyon çifti ve metalik iyonlarla koordinasyondur. İyonik etkileşimlerde en kuvvetlisi kovalent bağdır. Polielektrolit kompleksler, spesifik etkileşimlerin kullanıldığı en klasik örneklerdir. İki ters yüklü polielekrolitin kombinasyonu tuz ya da kompleks oluşturarak tek komponentlerden farklı özellikler gösterir. Komponentlerin kendileri su, asit, baz yada organik çözücülerde çözünebilirken kuvvetli polielektrolit kompleksler çözünmezler. Komplekslerin çözünmesi için polar organik çözücü ve elektrolitlerle harman hazırlanır. Suda çözünmeseler bile önemli miktarda suyu bünyelerine absorblayarak hidrojel özelliği gösterirler. Elektron donör olarak, piridin, ketonlar, eterler, esterler, nitriller, olefinler sırasında azalırken elektron alıcılar halojenli hidrokarbonlar (zayıf) elektron donör ve alıcılar su, alkol, karboksilli asit, anilin sırasındadır. Polielektrolit komplekslere en klasik örnek jelatin (polikatyon) ve arap zamkı (polianyon) verilebilir. Polielektrolit komplekslerin karakterizasyonu diğer karışabilen polimer sistemlerden faklıdır. Çözeltilerin elektriksel iletkenlikleri, hidrodinamik özellikleri ve komplekslerin çökme davranışları ölçülür. Kuru komplekslerin termodinamiksel özelliklerinin, Tg hariç, pek ölçülemediği görülmüştür.

Çeşitli Etkiler

Çok yoğun etkili bir karıştırma (ekstrüderde) çoğu polimer harmanının fiziksel özelliklerini etkiler,örneğin, etkili bir karıştırma ile graft yada blok oluşumu sağlanarak karışabilirlik arttırılabilir. Bu amaçla çift vidalı ve yoğurucu bloklar içeren ekstrüderler kullanılır. Uyumluluğu arttıran ama karışabilirliğe etkisi olmayan bir diğer yöntem ise AB blok veya graft kopolimerini, A-B'nin basit harmanına ilave etmek olabilir. Faz ayrımı gösteren blok veya graft kopolimerin, homopolimer harmanında karışabilirliğe hiç etkisi yoktur [53].

2.8.2 Polimer Harmanlarının Analizleri İçin Geliştirilen Metotlar

A-Harmanın faz durumu (1 veya 2)

1-Opaklık(ışık saçılması)
2-Camsı geçiş

a)Diferansiyel taramalı kalorimetre, diferansiyel termal analiz, termomekaniksel analiz

b)Dielektrik

c)Volumetrik

d)Dinamik mekaniksel

3-Mikroskobik (SEM,TEM)

4-Difüzyon/ Geçirgenlik

5-Excimer floresans

6-Mekanik,reolojik davranışlar

B-Dengedeki fazların bileşimi

1-NMR (nükleer manyetik rezonans)

2-Camsı geçiş

3- A'daki metodlardan biri kullanılarak faz eşitliği (sıcaklık, basınç, konsantrasyon)

C-Termodinamik parametreler

1-Faz dengeleri

2-Ters gaz kromotografisi

3-Buhar sorpsiyonu

4-Nötron saçılması

5-Çözelti ısısı

6-Donma noktası düşmesi

7-Üçlü (1.ve 2.polimer ve çözücü) faz davranışı

2.8.3 Polimer Harmanlarının Hazırlanma Metotları

a-Eriyik Halinde Karıştırma: Polimer harmanları hazırlanırken, komponentlerin birbirlerine yakınlaşmaları için karıştırma yapılır. Karıştırma ortamında çözücü bulunabilir, ısıtma yapılabilir yada her ikisi beraber uygulanarak karıştırma etkisi arttırılır. Bunun yanında harmana kesme gerilimi de uygulanır. Bu yöntemin avantajları: harman hazırlanırken eriyik durumunda sadece yeterli karıştırma uygulanması ve yabancı maddelerin (çözücü) harmana girmemesidir. Bu yüzdende ticari polimer-polimer harmanları üretiminde basit olması ve hıza bağlı olması bakımından karıştırma işlemleri önemlidir. Uygun alet seçimi ile, komponentlerin dispersiyonları ve dengeleri sağlanabilmektedir. Sıcaklık, süre ve çevre koşulları iyi kontrol edilmelidir. Bu yöntemin bir dezavantajı ise, komponentlerin erime sıcaklıklarında karıştırma uygulanması gerekliliği ve sıcaklığın çok iyi kontrol edilmemesi durumunda polimerin degredasyon risklerini de ortaya çıkarmasıdır. Bir diğeri ise, ortamdan oksijenin uzaklaştırılması bozunmayı önlemesine rağmen, kesme gerilimi uygulandığında, polimer yapısında zincir kopmalarına neden olmasıdır. Polimerlerin erime noktalarında farklı viskoziteye sahip olmaları karıştırma güçlüklerinden biridir.

Polimerin karıştırılması genellikle metal yüzeylerde yapılır ve karıştırma aparatlarının her bir karıştırma işleminden sonra çok iyi temizlenmeleri gerekir, aksi takdirde kirliliklere neden olmaktadır. Karıştırma için kullanılan ekipmanlar çok pahalıdır. Laboratuar ölçekli karıştırıcılar yaklaşık olarak 50 gram için yapılmakta 1 gramdan az miktarlar için bu tip karıştırıcılar yeterli olmamaktadır.

b-Çözeltiden Döküm:Ticari olarak çok kullanılan, düşük maliyetli, kolay bulunabilen çözücüler kullanılır. Çok düşük miktardaki polimerler karıştırılabilir. Elde edilen filmin termal analizi, dinamik mekaniksel analizi, mekanik testleri, mikroskobik incelemeleri, infrared analizleri kolaylıkla yapılabilmektedir. Saf çözücü ve temiz cam ekipmanlar kullanıldığında kirlilikler önlenebilir ve oda sıcaklığında çalışıldığından, polimerin degredasyonu gibi problemlerle karşılaşılmaz.

Konsantrasyon ve sıcaklık derecelenmelerini önlemek için döküm çözeltileri ile çalışılır. Dezavantajları ise, birçok polimer (aromatik poliester ve amidler gibi) yaygın kullanılan çözücülerde çözünmezler. Ayrıca birçok kristalin polimerin çözünme

sırasında sıcaklığın arttırılması ve sıcaklığın çok iyi kontrol edilmesi gereklidir. Bunun yanında bazı polimer çiftleri için solvent etkileri de görülmektedir. PVME/polistiren örneğinde olduğu gibi solvent olarak toluen kullanıldığında oda sıcaklığında tek fazlı film dökümleri hazırlanabilirken, kloroform solvent olarak kullanıldığında filmde bulutlanmalar olduğu, bununda düşük konsantrasyonlarda bile polistiren ile PVME arasındaki karşılıklı etkileşimi değiştirdiği görülmektedir.

Döküm ile elde edilen ürünler film şeklinde olup, kalın şekiller gibi diğer formlarda elde etmek için, kalıplama gibi bir başka uygulamaya da gerek olacaktır.

Döküm filmden çözücü kolaylıkla uzaklaştırılabilir. Ancak film özellikleri kullanılan çözücüye, döküm esnasındaki şartlara da bağlı olacaktır.

Çözücüler kesinlikle su içermemelidir. İnce, üniform filmlerin dökümleri için birçok metot vardır. Birçok çalışmada seyreltik çözeltilerin düz zeminler üzerine dökümü yapılmaktadır. Döküm çözeltilerinden çözücü yavaş uzaklaştırılmalıdır. Bunların yanında, döküm çözeltilerinden havanın uzaklaştırılması da hava kabarcıksız filmlerin elde edilmesini sağlar. Kalan çözücü miktarı, camsı geçiş, elementel analiz yada ağırlık kaybı metotları ile tayin edilir. Çok üniform kalınlığa sahip döküm filmler elde edilmek istendiğinde civa yüzey üzerine döküm yapılır.

Toluende, PS-poli(vinil metil eter)'in ve PS-PMMA'nın harmanları bu metot ile üretilenlere örnek olarak verilebilir.

c-Döküm Çözeltilerinin Dondurularak Kurutulması (Freeze Drying): Döküm çözeltisinin çok düşük sıcaklıklara ani olarak soğutulması neticesinde çözücü donar. Bazı polimerler donmuş çözücünün etrafında gelişigüzel toplanarak agregatları oluşturabilirler. Böylece seyreltik çözeltinin durumu biraz da olsa korunur. Solvent süblimleştirilir ve katı harmanın özelliklerinde hiçbir değişiklik olmaz. Çözelti dondurulmadan önce tek faz ise, donma çok hızlı gerçekleşir. Bu yöntemde, benzen, dioksan, naftalenle hatta su gibi kolay bulunabilen çözücülerle çalışılabilir. Çözücüler saf olduklarında en iyi sonuçlar elde edilir. Birbirine yakın erime noktasına sahip polimerlerde çözücü karışımları kullanılabilir.

Bu yöntemle elde edilebilen polimer harmanlarının sayısı fazla değildir. Seyreltik çözeltilerde çalışılmalı ve iyi ısı transferinin sağlanabilmesi için düşük çözelti hacimlerinde çalışılmalıdır. Düşük kaynama noktalı çözücüler kullanıldığında, vakum altında çalışılmalıdır. Bu hızlı bir karıştırma metodu değildir.

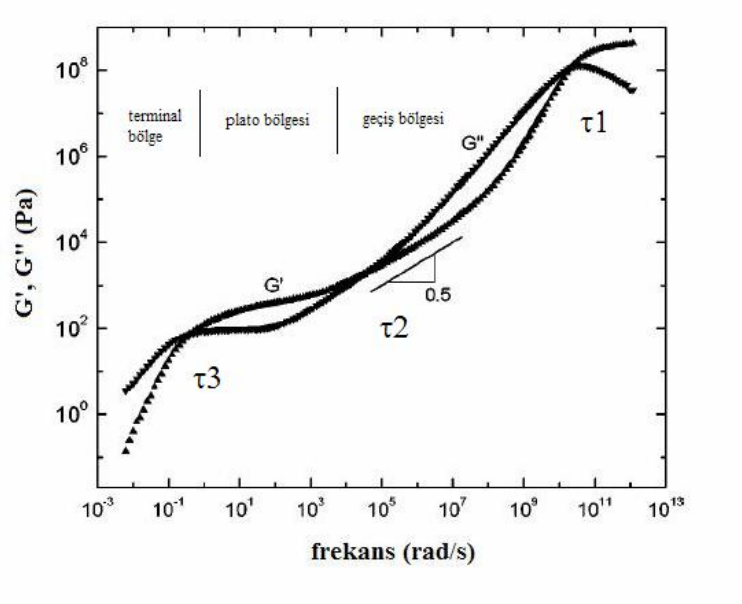
Bu metottaki en önemli husus ısı transferidir. Isının hızlı bir şekilde uzaklaştırılması gerekmektedir. Düşük erime noktalı çözücülerde sıvı azot kullanılır.Yüksek erime noktalılarda (naftalen, p-diklorobenzen, bifenil) buzlu-su kullanılır ve vakum altında çalışılır.Yüksek erime noktalılarla çalışılması daha kolay olduğundan tercih edilir.
Bu yönteme örnek olarak, polistiren-polimetilmetakrilat harmanları verilebilir. PS/PMMA'ın %5lik harman çözeltisi naftalende 100 °C' de hazırlanır ve yavaşça karıştırıcı içindeki buzlu suya ilave edilir. Donmuş çözelti damlaları, çözeltiden filtre edilir ve 24 saat oda sıcaklığında hava ile filtrede kurutulur. Geri kalan naftalen ya 1 hafta yüksek vakum altında ya da 9 gün daha hava ile kurutularak uzaklaştırılır.

d-Emülsiyonlar: Diğer yöntemlerle karşılaştırıldığında, emülsiyonların birçok avantajı vardır.Yüksek sıcaklıklara ve pahalı karıştırma cihazlarına ihtiyaç yoktur.Ancak bütün monomerler emülsiyon polimerizasyonu ile polimerize edilemezler.
Yarı kararlı karışabilirlik fazı ile polietil akrilat-polimetil metakrilat harmanı yapılabilir.

e-Reaksiyon ile karıştırma (*Mixing via reaction*): Karışabilirliğin arttırılması, polimerler arasındaki reaksiyonlarla sağlanır. Beraber çapraz bağlama (cocrosslinking) özellikle kauçuk endüstrisinde kullanılmaktadır. Peroksit kullanılarak aynı anda karışma ve çapraz bağlanma sağlanır.
Polimerin monomerde çözünmesi ile komponentler karışır. Alçak yoğunluklu polietilen-polistiren 1/1 oranında tork reometrede 170ºC'de azot atmosferi altında karıştırılırlar.
Polimer çapraz bağlı ise interpenetrating ağ yapısı meydana gelir [51-53].

2.8.4.Polimer Harmanlarının Reolojisi

Polimer harmanların uyumluluk özelliklerinin incelendiği birçok test yöntemi gibi, polimer moleküllerinin segmental hareketliliklerinin incelenmesi için kullanılan NMR (*nuclear magnetic rezonans*), dielektrik spektroskopi ve ışık saçılımı (*light scattering*) gibi metodlar yanında, uyumlu ve uyumsuz polimer harmanlarının reolojik davranışlarının incelenmesi de, bu malzemelerin yapısal özelliklerinin aydınlatılmasında çok önemli bilgiler vermektedir. Özellikle harman uyumluluğunun belirlenmesi, harmanın akış ve fiziksel özelliklerinin öngörülebilmesi açışından oldukça önemli olan, bileşenler arası ara yüzey gerilimlerinin (interfacial tension) reolojik testler ve modellerle hesaplanması mümkündür. Ayrıca bazı reolojik parametrelerin harman bileşimine ve sıcaklığa göre ya da farklı test şartlarında değişimlerinin izlenmesi, yapısal homojenite, süreklilik ve izotropik özelliklerin mekanik (continium mechanics) ve reolojinin bazı temel denklemleri ile ifadesi, polimer harmanların yapısal özellikleri hakkında kantitatif sonuçlar vermektedir. İncelenen ve/veya hesaplanan reolojik parametreler, uyumlu polimer harmanlarında homojen fazlı homopolimer ya da çözelti reolojisine, uyumsuz harmanlarda ise süspansiyon, emülsiyon ya da blok kopolimer reolojisine benzetim yapılarak hesaplanır [57]. Fakat homopolimerlerle karşılaştırıldığında, polimer harmanların reolojik özelliklerinin incelenmesinde ilave zorluklar söz konusudur. Bu zorluklar; malzemelerin viskoelastik davranışlarına etki eden uyumluluk, mikro/mezo yapı, fazlar arası etkileşimler (adhesion), faz büyüklüğü (domain size), dağılımı ve yönlenmesi (orientation) gibi etkilerin bilinmesi gerekliliğidir. Harman özelliklerini belirten birçok test arasında genellikle, dinamik viskozite (η*), dinamik shear modül (G', G"), dinamik shear compliance (J', J"), gevşeme zamanı (relaxation time, t gibi lineer viskoelastik ölçümler yapılmaktadır. Ayrıca reolojik parametrelerin harmanın morfolojik incelenmesi ve polimerlerin yapısal/moleküler özellikleri ile kombinasyonuyla harman özelliklerini veren önemli parametreler kantitatif olarak tespit edilebilir.



Şekil 2.31:Harmanlara ait saklanan modül(G'),kayıp modül (G'')-frekans (ω) grafiği

Bu alandaki ilk çalışmalarda, polimer harmanların akış ve morfolojik özellikleri, Newtonian bir partikülün/damlanın (*drop*) Newtonian bir matris içindeki dinamik özelliklerine benzetilerek incelenmiş ve harmanların reolojik özelliklerinin türetilen iki boyutsuz sayıya indirgenebileceği ortaya konulmuştur [58]. Kapiler sayısı (*Ca*) ve viskozite oranı (*p*) olarak tanımlanan bu sayılar;

$$Ca = \frac{\eta_m \gamma D}{2\Gamma} \tag{2.3}$$

$$p = \frac{\eta_d}{\eta_m} \tag{2.4}$$

şeklinde ifade edilir. Denklemlerde, *D* dağılmış fazın droplet büyüklüğü, Γ ara yüzey gerilimi, γ kesme gerilimi (*shear rate*), η_m ve η_d matris ve dağılmış fazın viskoziteleridir.

Uyumlu harmanların viskoelastik özelliklerinin log-birleşim (*log-additivity*) kuralına uyduğu kabul edilir [59,60]. Herhangi bir viskoelastik fonksiyon (*F*) için bu kural;

$$\log F_b = w_m \log F_m + w_d \log F_d \tag{2.5}$$

olarak ifade edilir. Denklemde *b*, *m* ve *d* harmanı, ana fazı ve dağılmış fazı, *w* bileşenlerin ağırlıkça oranını göstermektedir. Uyumsuz polimer harmanlar ise log-birleşim kuralından sapmaktadır.

Uyumsuz polimer harmanların viskoelastik davranışlarının modellenmesinde en çok kullanılan model Palierne modelidir [61]. Palierne modeli, sıkıştırılmayan viskoelastik emülsiyonların reolojik özelliklerini için, *shear* deformasyonundan kaynaklanan ara yüzey artışından dolayı ara yüzey gerilimindeki değişimleri hesaplamayı hedeflemiştir. Dağılmış faz partikülleri arasındaki mekanik etkileşimleri de göz önüne alarak, ortamın ortalama shear modülü (*G**);

$$G^*(\omega) = G_m^* \frac{1 + 3\sum_i \phi_i \mathrm{H}_i(\omega)}{1 - 2\sum_i \phi_i \mathrm{H}_i(\omega)} \tag{2.6}$$

olarak ifade edilir. Denklemde, G^*_m matris fazın modülü, ϕ fazın harman içindeki hacim fraksiyonudur. *H* ise;

$$\mathrm{H}_i(\omega) = \frac{4\frac{\Gamma}{R_v}\left[2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)\right] + \left[G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)\right]\left[16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)\right]}{40\frac{\Gamma}{R_v}\left[G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)\right] + \left[2G_d^*(\omega) - 3G_m^*(\omega)\right]\left[16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)\right]} \tag{2.7}$$

şeklinde tanımlanmıştır. G^*_d dağılmış fazın modülü, R_v dağılmış faz dropletlerin ortalama hacimsel çapı, Γ ara yüzey gerilimidir. Palierne modelinin harman bileşenlerinin viskozite oranları (*p*) kullanılarak farklı bir ifadesi;

$$R_v = \frac{4\Gamma\tau_d}{\eta_m} \frac{10(p+1) - 2\phi(5p+2)}{(19p+16)(2p+3-2\phi(p-1))} \tag{2.8}$$

şeklindedir [62].Bu denklemde de, τ_d gevşeme zamanı, η_m matris fazın viskozitesidir. Palierne modeli kullanılarak, harmanların morfolojik incelemelerinden Rv değerinin tespit edilmesi ile fazlar arası ara yüzey geriliminin (mN/m) hesaplanması mümkündür. Polimer eriyik ya da çözeltilerinin viskoelastik özelliklerini karakterize eden gevşeme spektrumları deneysel olarak doğrudan ölçülebilir olmadıkları için, plato veya terminal

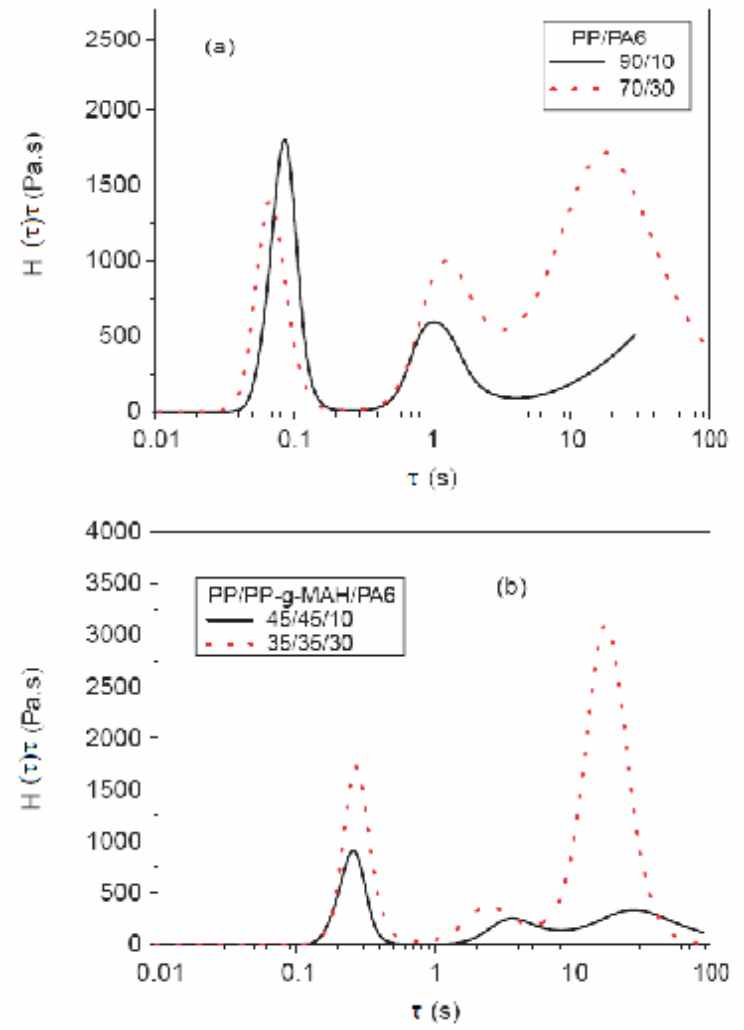
bölgedeki modül değişimlerinden lineer/non-lineer regularization yöntemleri ile türetilir [63]. Gevşeme zamanının bulunması için Gramespacher ve Messner tarafından önerilen yöntem ise; gevşeme zamanına (τ) göre gevşeme spektrumunun (weight relaxation spectra $\tau H(\tau)$) çizilmesidir [64]. Şekil 2.32' de bir örneği verilen gevşeme spektrumunda görülen maksimum, doğrudan droptletin gevşeme zamanını belirtir.

Frekans testi sonuçlarından polimer harmanların kauçuksu-camsı geçiş bölgesindeki düşük frekans gevşeme zamanının (*terminal relaxation time*) belirlenmesi için aşağıdaki temel reolojik tanımlar da birçok araştırmacı tarafından kullanılmıştır [65, 66].

$$\eta_0 = \lim_{\omega \to 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \tag{2.9}$$

$$J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \to 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \tag{2.10}$$

$$\tau_d = \eta_0 J_e^0 \tag{2.11}$$



Şekil 2.32: Uyumsuz (a) ve uyumlaştırılmış (b) polipropilen (PP) / poliamid (PA) harmanlarının gevşeme spektrumları

Düşük frekans gevşeme zamanı için en basit yaklaşım ise, *G'*, *G"* kesişim (G'=G") frekansını (*crossover frequency*, ω_x) kullanmaktır [67]. Buna göre terminal bölgedeki modül keşim frekansının tersi polimer moleküllerinin gevşeme zamanına eşittir ($\tau_x = 1/\omega_x$).

Ayrıca bazı araştırmacılar, harmanların düşük frekans viskozitelerindeki (*zero shear rate viscosity*, η_0) değişimin, bileşime bağlı olarak Einstein denklemi ile ifade edilebileceğini belirtmişlerdir [68]. Harmanların düşük frekans viskoziteleri için Einstein denklemi;

$$\eta_{0,b} = \eta_{0,m}\left(1 + K_1\phi + K_2\phi^2\right)$$

şeklindedir. K_1 ve K_2 sabitleri, matris ve dağılmış fazın viskozite oranına (p) göre;

$$K_1 = \frac{(5p+2)}{2(p+1)}; \qquad K_2 = \frac{(5p+2)^2}{10(p+1)^2} \tag{2.12}$$

olarak yazılır.

Uyumsuz polimer harmanların shear etkisi altında reolojik ve yapısal özellikleri arasındaki kantitatif bağıntıları veren önemli yaklaşımlardan birisi de Doi-Ohta teorisidir [69]. Model, uygulanan kesme gerilimine (γ) karşı harmanların kararlı hal viskozite (*steady state viscosity*) ve birinci normal stres farkı (N_1) değişimlerinin incelenmesine ve fazlar arası ara yüzeydeki gerilim fazlasının (*excess stress*) hesaplanmasına dayanır. Eşit oranda karıştırılmış (1:1) ve yakın viskozite değerlerine sahip Newtonian sıvıların reolojik davranışlarını temel alan Doi-Ohta modeli, polimer harmanlar için bazı sınırlamalara sahiptir. Araştırmacılar Doi-Ohta modelinin kritik kesme gerilimi (γ_{cr}) değerinin altında ve viskozite oranı (p) 4'ten küçük polimer harmanlarında uygulanabilir olduğunu belirtmişlerdir [70,71]. Ayrıca bu model, Lee ve Park tarafından bazı harman sistemleri için modifiye edilmiştir [72].

2.8.5.Poliüretan Harmanları

Poliüretanın (poliester/polieter), polikarbonat, polisülfon, polietilenterftalat, poliolefinler, yüksek yoğunluklu polietilen, klorlanmış polietilen, polianilin, selüloz asetat, polibutilen tereftalat, epiklorohidrin, polikloropren, etilen vinil asetat, hidrojenlenmiş nitril kauçuğu ile harmanlarının hazırlanabilmesi ile ilgili çalışmalar mevcuttur [52,53], [73-77]. Bazı poliüretanın harmanları, harman şartları ve ikinci polimerin üretim şartlarına bağlı olarak homojen çözelti ve transparan filmler olarak elde edilebilir. Örnek olarak poliüretanın polibutadienkoakrilonitril ile harmanları hazırlanırken birçok ticari çözücü kullanıldığında faz ayrılması meydana gelir. Poliüretanın, poliesterlerle ve birçok reçinelerle uyumlu olmamasından dolayı harmanları hazırlanamamıştır [51-53].

Birçok polimerin TPU ile, fiziksel özelliklerini ve dayanıklılığını (tokluk) arttırmak için harmanları hazırlanır. TPU polar termoplastiklerle (polikarbonat, akrilonitril butadien stiren kopolimer) çok uyumludur. TPU-polikarbonat harmanı otomotiv sanayinde sıklıkla kullanılmaktadır.TPU'ya %30 oranında inorganik dolgu maddeleri (fiber, tozlar) ilave edilerek kuvvetlendirilip, desteklendiğinde, cam elyaf destekli TPU (R-TPU) elde edilir.

PVC ile TPU harmanları hazırlandığında, TPU'nun özelliklerinin yanına PVC'nin sertlik, rijitlik ve yüksek modül özellikleri bir araya getirilir. PVC'nin ısı hassasiyetinden dolayı sadece sınırlı sayıdaki poliüretan ile harmanları hazırlanabilmektedir.TPU'nun ABS, naylon ve stiren akrilonitril (SAN) ile harmanları da hazırlanmıştır [77-78].

Lineer poliüretanlar doymamış poliesterler,stiren ve polimetilakrilat ile karıştırıldığında ses ve vibrasyon önleyici malzemeler elde edilmektedir [79].

TPU ile poliolefinlerin harmanlarında, poliolefin, TPU'nun maliyetini düşürmekte, TPU'nun termal stabilitesini iyileştirmekte, modül, mukavemet, dayanıklılık gibi mekaniksel özelliklerini ve proseslendirme performanslarını iyileştirmektedir. Poliolefinlerin, hazırlanan harmanlarla yoğunluğu düşürülür, kimyasallara, hidrolizlenmeye dayanımı artar, boyanabilirlik, yüzey özellikleri iyileşir. Ancak bu karışmaz sistem için uyumlaştırıcılar gerekmektedir. Poliolefin (graft veya random kopolimerler), anhidrit, asit, akrilat grupları ile fonksiyonellik kazandırılarak TPU ile harmanları hazırlanabilir [80].

Poliüretanın harmanları hazırlanırken değişik uyumlaştırıcılar kullanılır. Kullanılan ikinci polimerin ve poliüretanın sert yada esnek segmentlerden elde edilmesine bağlı olarak özelliklerine göre birçok uyumlaştırıcı kullanılır [81]. Özellikle poliolefinlerle çalışılırken etilen akrilik asit kopolimeri, polibutadien-polimetilmetakrilat, maleik anhidrit ile aşılandırılmış stiren-etilen-butilen-stiren blok kopolimeri, PP-g-NH_2, PP-g-NHR, PP-g-maleik anhidrit sıklıkla kullanılır[80].

Birçok araştırmada, poliüretanın ikinci bir polimer ile harmanları oda sıcaklığında karıştırma, ön ısıtma-karıştırma ve ön karıştırma metotları ile hazırlanmış, elde edilen harmanların termal kararlılıkları incelendiğinde, artan sıcaklıkların kimyasal yapıyı olumlu etkilediği ve degredasyon sıcaklığının,oluşan zincirler arası çapraz bağlanmalar neticesinde arttığı görülmüştür. Bundan başka bir çok çalışmada çift vidalı ekstrüderin, vida üzerinde bulunan yoğurucu parçaların konfigürasyonlarına bağlı olarak, karıştırmada etkili olduğu görülmüştür. Bütün karıştırma işlemleri, azot atmosferinde yapılarak, oksijenin, oksidatif degredasyonu engellenmiş olur [56] [82-84].

2.8.5.1 Termoplastik Poliüretan Harmanlarına Örnekler

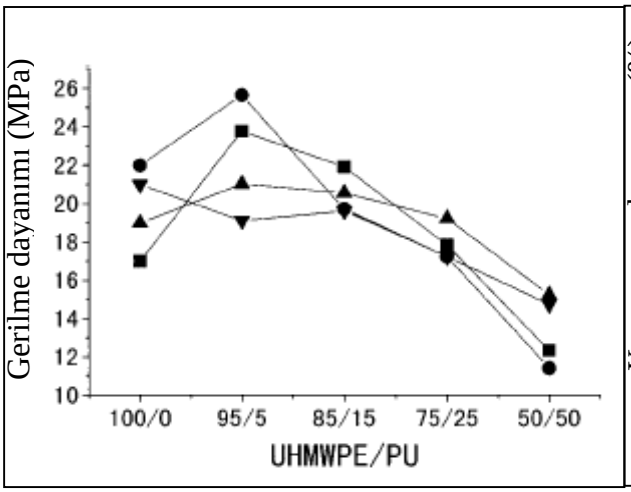
a-Bu çalışmada poliüretanın (TPU), poli vinil klorür (PVC) ile farklı oranlarda harmanları hazırlanmıştır. PVC'nin en önemli dezavantajı termal stabilitesinin düşük olmasıdır. Plastifiyanlı PVC'nin düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip ve uyumlu bir polimerle harmanı hazırlanarak çarpma dayanımının arttırılması asıl amaçtır.Bunun yanında PVC'nin alev geciktirici özelliğiyle TPU'daki bu eksiklik takviye edilebilir.

Harmanlar hazırlanırken, proses şartlarında PVC'nin termal bozunmasını önlemek için plastifiyan, lubrikant ve ısı stabilzatörü kullanılmıştır. Eriyik harmanlar, farklı oranlarda (90/10-80/20-70/30-60/40-50/50), 170ºC'de 60 rpm hız ile 8 dakika karıştırılarak hazırlanmıştır.

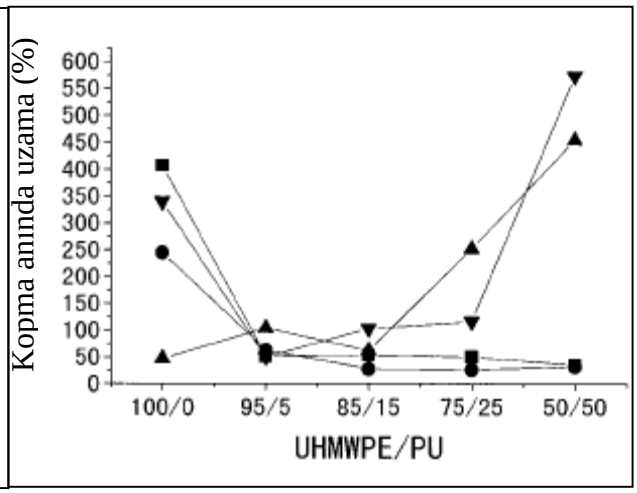
Harmanların termal stabilitesi, gerilme dayanımı, kopma anında uzama değeri ve aşınma dayanımı TPU miktarı arttıkça, artar [85].

b-Çok yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMWPE)-poliüretan harmanları hazırlanırken karşılaşılan en önemli 2 sorun, molekül ağırlıkları arasındaki büyük fark ve polaritelerinin farklı olmasıdır. Polietilenin eriyik halinde harmanlanması, yüksek viskozite sorununa yardımcı olur, ancak fiziksel çapraz bağlanmaları arttırabilir. UHMWPE, polar değildir. Bu harmanın faz ayrımı olmadan hazırlanması için

polietilen-graft maleik anhidrit (PE-g-MAH) uyumlaştırıcı olarak kullanılmıştır. Harmanlar, farklı uyumlaştırıcı oranlarıyla, çift vidalı karıştırıcıda, yüksek kesme hızı uygulanarak hazırlanmıştır. UHMWPE / TPU / PE-g-MAH oranının ağırlıkça 75 / 25 / 10 olduğunda, (polar anhidrit grupların disperse TPU'ların alanını küçültüp, UHMWPE-TPU ara yüzey adhezyonunu arttırarak) uyumlaştırıcının etkili olduğu görülmüştür [86]. UHMWPE-PU harmanında uyumlaştırıcı oranının etkisi Şekil 2.33 ve Şekil 2.34'te görülmektedir.



Şekil 2.33: UHMWPE-TPU harmanının gerilme dayanımı grafiği



Şekil 2.34: UHMWPE-TPU harmanının kopma anında uzama grafiği

Uyumlaştırıcı oranları (%); (■) 0, (●) 5, (▲)10,(▼) 20'dir.

c- Termoplastik poliüretanın polipropilen ile harmanlarına ait bir çok çalışma mevcuttur.Bu çalışmalarda farklı bileşikler uyumlaştırıcı olarak kullanılarak harmanlar hazırlanmakta ve etkileri incelenmektedir.

TPU ve PP karışmaz ve uyumsuz harmanları oluştururlar. TPU'nun soft segmenti-PP'nin ara yüzey gerilimi TPU'nun hard segmenti-PP'ninkinden daha büyüktür. Bu yüzden TPU'nun soft segmenti PP gibi polar olmayan bir bileşikle, ara yüzeyde ayrılır.Ağırlıkça %80 TPU %20 polipropilen (PP), eriyik halinde çift vidalı ekstrüderde, 4 farklı bileşik kullanılarak harmanları hazırlanmış ve analizleri yapılmıştır.

Etilen akrilik asit (E-AA) kopolimeri uyumlaştırıcı olarak kullanıldığında 2 fazdan da farklı olmasına rağmen, ara yüzeye yerleşir ve PP partiküllerini sarar. Dağılım üniform değildir, PP etrafındaki tabakalar farklı kalınlıklarda olur.

Polar karboksilik grup içeren poliisobutilen uyumlaştırıcı olarak kullanıldığında hazırlama koşulları ve uyumlaştırıcı miktarına bağlı olmaksızın , poliisobutilenin ara yüzeye yerleşmediği görülmektedir. Polibutadien – polimetilmetakrilat kullanıldığında, oldukça yüksek viskoziteye sahip olması, yüzey aktif madde olmamasına rağmen ara yüzeyde yerleşir. Uyumlaştırıcının viskozitesinin ara yüzeye yerleşmesinde önemli bir etken olmadığı görülmüştür.

Stiren-(etilen-butilen)- stiren (SEBS) blok kopolimeri maleik anhidrite aşılandırıldığında (SEBS-g-MA) yüksek uyumlaştırıcı aktivite gösterir.

TPU-PP harmanlarında, her ikisiyle de uyumsuz olan bileşikler, her zaman ara yüzeye yerleşirler, misel yapılar uyumlaştırıcının 2 fazdan biriyle kısmen yada tamamen uyumlu olduğu durumlarda oluşur [87-89].

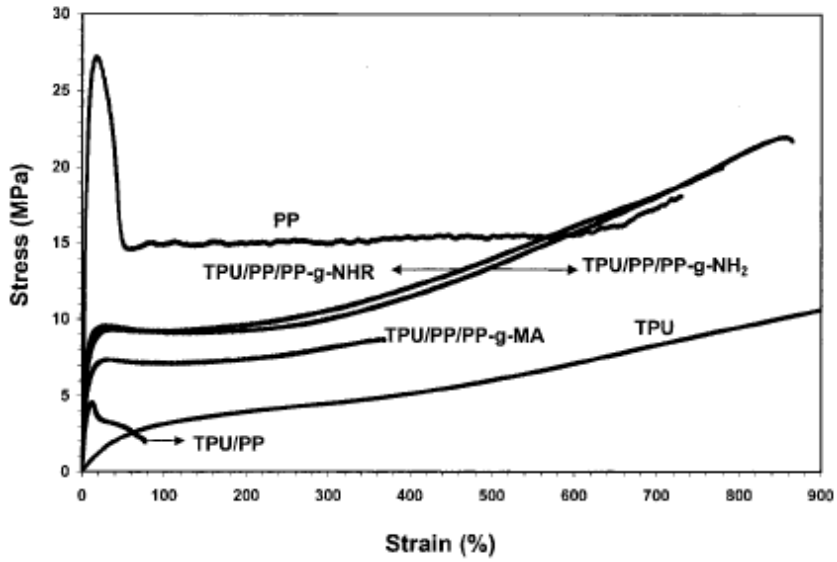
d- TPU'nun poliolefinlerle harmanları, maliyeti düşürmek, TPU'nun termal stabilitesini arttırmak, mekaniksel özelliklerini (dayanıklılık, modüller, sertliğini) ve proses performanslarını arttırmak için hazırlanır. Poliolefinlerle- TPU'nun harmanları ise çarpma dayanımı, adhezyon, boyanabilirlik özelliklerini geliştirdiği için hazırlanır [41].

Uyumsuz olan bu polimer çiftinin harmanlarının hazırlanmasında poliolefinlerin anhidrit, asit, akrilatlar ile graft veya random kopolimer bileşiklerinin uyumlaştırıcı etkileri görülmüştür [90-94].

Çift vidalı ekstrüderde 2 yoğurucu kısmın bulunması eriyik harmanlarında önemli bir etki yapmaktadır [95]. 190-230°C'de çalışılır.

Daha önceki çalışmalarda belirtildiği gibi graft polipropilen bileşikler (PP-g- NH_2, PP-g-NHR, PP-g-MA) hazırlanır ve harmanlarda yaklaşık olarak %10 oranında uyumlaştırıcı olarak kullanılır [96,97].

Hazırlanan harmanlarda, bu 3 fonksiyonlanmış polipropilenin, PP-g-NHR / PP-g- NH_2 / PP-g-MA sırasıyla mekanik, morfolojik ve reolojik olarak, uyumluk etkisinin azaldığı görülmüştür. Bu uyumluluk amin fonksiyonel grupları ile üretan bağlarının arasındaki hızlı ara yüzey reaksiyonları sonucunda olmaktadır [78,80] [98,99].



Şekil 2.35: TPU/PP harmanlarına ait gerilim-uzama grafiği

2.8.6. Polipropilen Harmanlarına Örnekler

a- Polipropilenin polistiren ile eriyik halinde stiren-butadien-stiren kopolimeri uyumlaştırıcı olarak kullanılması ile harmanları hazırlanmıştır [100].

b- Poliamid 12-polipropilenin eriyik halinde PP-g-MA uyumlaştırıcı olarak kullanılmasıyla harmanları elde edilmiştir [101].

c- Polipropilen-Poli(etilen-ko-vinil alkol) harmanları, Na^+ uyumlaştırıcı olarak kullanılmasıyla harmanları elde edilmiştir [102].

3. MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KİMYASAL MADDELER

4,4'-Metilenbisfenil izosiyanat (% 98 MDI) (Aldrich), Lupranol 1000 (Elastogran), Speziol C36/2 1075 dimerdiol (Cognis), Speziol C18/2 (Cognis), Speziol C12/2 (Cognis), Sovermol 1005 (Cognis), 1,4 bütandiol (Merck), dibütil kalay dilaurat (Merck), 1,6 hekzandiol (Merck), bromfenol mavisi (Merck), hidroklorik asit (Carlo Erba), toluen (Riedel-de-Haën), izopropil alkol (teknik), dimetil formamid (Riedel-de-Haën), gliserin (teknik), piridin (Merck), asetik anhidrit (Merck), fenolftalein (Merck), sodyum hidroksit (Merck), potasyum bromür (Merck), dibutilamin (Merck), polipropilen (M411, Rompetrol), termoplastik poliüretan (Desmopan DP3380A, Bayer®)

3.1.1 Ticari Ürünlerin Özellikleri

Lupranol 1000 (L1000), Speziol C36/2 (C36/2), Speziol C18/2 (C18/2), Speziol C12/2 C12/2), Sovermol 1005 (S1005), yağ kimyasalları bazlı dioller olup, 2 fonksiyonel (OH) grubuna sahiptirler.

Polipropilen M411; homopolimer olup ve eriyik akış indis değeri (230°C'de) 2-3 g/10dak 'tır. Yoğunluğu (23°C) 0,905-0,917 g/cm^3'tür.

Desmopan DP 3380A, poliester bazlı termoplastik poliüretandır. Yoğunluğu 1,16 g/cm^3 ve 80A shore sertliğine sahiptir.

3.2 DENEYSEL METOTLAR

3.2.1 Termoplastik Poliüretan Üretimi

Reaksiyonlar 3 boyunlu cam kapaklı, çelik reaktör sisteminde yapılmıştır. Boyunlara geri soğutucu, gaz (azot) geçirme borusu ve karıştırma motoru takılmıştır. Isıtma gliserin banyosu ile yapılmıştır. MDI tartılıp reaktöre yüklendikten sonra sabit sıcaklıkta (80°C), 400 devir/dakika hız ile karıştırılmıştır. MDI tamamen eridikten sonra diol bileşiği ilave edilip homojen bir karışım oluştuktan sonra katalizör ilave edilmiştir. Sıcaklık 85°C'da sabit tutulmuştur. Reaksiyon esnasında toplam izosiyanat tayini için belirli zaman aralıkları ile numuneler alınmıştır. İzosiyanat miktarı istenilen seviyeye

düştüğünde, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp, zincir uzatma reaktifi ilave edilmiştir. Elde edilen homojen viskoz ürünler, kapaklı cam kavanozlara alınmış ve reaksiyonun tamamlanması için 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

3.2.2 Polimer Harmanlarının Hazırlanması

Termoplastik poliüretan örnekleri ve polipropilen, prosesten önce 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuş, daha sonra farklı oranlarda, toplam 50 gram tartılarak, harmanlama cihazına yüklenmiş 180 °C sıcaklıkta, 75devir/dakika karıştırma hızı ile 10 dakika harmanlanmıştır. Daha sonra karışım, cihazdan alınarak, paslanmaz çelik plakalar arasında preslenmiştir.

3.3 ANALİZDE KULLANILAN METOT VE CİHAZLAR

3.3.1 Hidroksil İndisi Tayini (ASTM D4274-05) [103]

Yaklaşık olarak 0,25 gr civarında tartılan örnekler (küçük kapsüller içinde), kapaklı şişeler içerisine alınmış ve üzerlerine 127 ml asetik anhidritin 1L piridin ile karıştırılmasıyla hazırlanan asetillendirme reaktifinden 25'er ml ilave edilip, kaynar durumdaki su banyosunda 3 saat bekletilmiştir. 3 saatin sonunda su banyosundan çıkarılan örnekler, oda sıcaklığına geldikten sonra, şilifli kapaklı erlenler içine boşaltılmışlardır. Takiben erlenlere destile su ile hazırlanmış buzlar ilave edilmiş ve fenolftalein indikatörlüğünde 1 N NaOH çözeltisi ile titre edilmiştir. Aynı işlem şahit için tekrarlanmıştır.

Hidroksil İndisi (mg KOH/g) = $56,1*N*F*(S_ş-S_ö) / T$ (3.1)

T: Örnek miktarı (g)

$S_ş$:Şahit için çözelti sarfiyatı

$S_ö$:Örnek için çözelti sarfiyatı

3.3.2 İzosiyanat Tayini (ASTM D5155-07) [104]

Yaklaşık 0.10 gr örnek , 25 ml kuru toluende çözülmüş üzerine 25 ml 0.1 N dibutilamin çözeltisi ilave edilmiş ve 15 dakika beklenmiştir. Daha sonra 100 ml izopropil alkol ve 4-6 damla bromfenol mavisi indikatör olarak katılarak 0.1 N HCl ile maviden sarı renge dönünceye kadar titre edilmiştir. Aynı işlem şahit çözelti için tekrarlanmıştır. Sonuçlar aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanmıştır

$$\% NCO = \frac{(B-V) * 0.042 * N * f}{w} * 100 \qquad (3.2)$$

B : Şahit çözeltinin sarfiyatı (ml)

V : Örnek çözelti sarfiyatı (ml)

N : Asidin normalitesi

f : Asidin faktörü

0.042 : NCO gruplarının ekivalen ağırlığı

w : Örnek tartımı (gr)

3.3.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Polimer örneklerinin camsı geçiş sıcaklığı (Tg) değerlerinin ölçümünde Metler-Toledo DSC 822^e cihazı kullanılmış, soğutma sıvı azot ile sağlanmıştır. Ölçümlerde Al 100 µl DSC örnek kaplarında (8-10) mg ile çalışılmıştır. Örneklerde, -80°C ile 25°C arası 10°C/dakika ısıtma hızı ile, azot atmosferinde, ölçümler yapılmıştır. Polimer harman örneklerinin artan sıcaklığa bağlı olarak termal geçişlerinin bilgisi için Setaram marka DSC 131 cihazı kullanılmıştır. Ölçümlerde Al 100 µl DSC örnek kapları kullanılmıştır. (15-18) mg örnek, 25°C'den başlayarak 230°C'ye kadar 20°C/dakika ısıtma hızı ile azot atmosferinde ısıtılıp, 5 dakika beklenmiş, daha sonra 10°C/dakika hız ile soğutulmuştur ve tekrar 10°C/dakika hız ile ısıtılarak ölçümler yapılmıştır.

3.3.4 Etüv

Hazırlanan polimerler, Heraeus marka ASK 3 model etüvde 80°C sıcaklıkta 24 saat tutularak reaksiyonlar tamamlanmıştır. Polimer harmanları hazırlanmadan önce poliüretan ve polipropilen örnekler 80°C sıcaklıkta 3 saat kurutulmuştur.

3.3.5 Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FTIR)

Hazırlanan polimerlerin analizleri Digilab marka Excalibur-FTS 3000 MX model FTIR spektroskopisi kullanılmıştır.

3.3.5.1 FTIR Analizi için örnek Hazırlama

Polimer örnekleri, %100 saflıkta ve önceden kurutulmuş potasyum bromür ile karıştırılarak disk haline getirilmiştir. Bunun için örnek ile KBr 1/200 oranında agat havanda çok ince öğütülmüş ve daha sonra yaklaşık 0,1 gram karışım 1 mm kalınlığında disk olarak basılmıştır.

3.3.6 Ubbelohde Viskozimetresi ve Viskozite Tayini [105]

Termoplastik poliüretanların intrinsik viskozitelerinin belirlenmesi amacıyla Cannon marka, 1-E tipinde (ASTM D446-07'ye göre kalibre edilmiş) Ubbelohde viskozimetresi kullanılmıştır. 3 kollu olan Ubbelohde viskozimetresine polimer çözeltisi ilave edildikten sonra 30°C'deki su banyosuna daldırılmış ve sabit sıcaklığa gelmesi için beklenmiştir. Viskozimetrenin sağ kolu kapatılarak, orta kola takılan puarla sıvı, toplanma balonundaki işaretin üzerine kadar çekilmiştir. Sıvı serbest akışa bırakıldığında 2 çizgi arasındaki geçiş zamanı ölçülmüş ve bu işlem 4 kez tekrarlanmıştır. Daha sonra viskozimetredeki çözelti üzerine sol koldan 2.derişime geçmeye yetecek kadar çözücü (dimetil formamid) ilave edilmiştir. Viskozimetrenin sağ kolu kapatıldıktan sonra orta koldan takılan puar ile hava basılarak eklenen çözücünün çözelti ile karışması sağlanmıştır. İkinci derişim için akış süreleri ölçüldükten sonra 3.ve 4. derişimler için işlemler tekrarlanmıştır. Benzer şekilde saf çözücü için de ölçüm süreleri ölçülmüştür. Ortalamaları alınan sürelerden

$$\eta_r = \eta / \eta_o = t / t_o \qquad (3.3)$$

şeklinde çözelti-çözücü arasındaki ilişkiyi gösteren bağıl viskozite değerine geçilmiştir.

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 \qquad (3.4)$$

ile spesifik viskozite bulunmuştur. Konsantrasyon değeri c olmak üzere η_{sp}/c ile c arasındaki grafikten doğrunun y kaymasından viskozite değeri bulunmuştur.

3.3.6.1 Ubbelohde Viskozimetresi için Örnek Hazırlama

Yaklaşık 0,08 gram tartılan polimer örneklerinin çözeltileri, kapaklı koyu renkli cam şişelerde 10 ml dimetil formamid ile hazırlanmıştır.

3.3.7 Su Banyosu

Viskozite tayinler için ortam sıcaklığının sabit tutulması amacıyla, -20 - +100°C arasında ± 0,01°C hassasiyetle çalışan Grant LTD 6G marka su banyosu kullanılmıştır.

3.3.8 Polimer Harmanlama Cihazı

Polimer harmanları, çift döner vidalı Haake, (Thermopoly drive) HBI 90'da hazırlanmıştır. 180°C sıcaklıkta 75 devir/dakika hız ile çalışılmıştır.

3.3.9 Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM)

Bu analizde JEOL marka JSM 5600 model cihaz ile çalışılmıştır. Örnekler 5 ve 10 kV ile görüntülenmiştir. Örnekler sıvı azot ile soğutularak kırılmış daha sonra elektrostatik yüklenmeyi önlemek ve iletkenliği arttırmak için, üzerleri altın ile kaplanarak analiz yapılmıştır.

3.3.10 Mekanik Pres

Shinto (Japan) marka sıcak ve soğuk mekanik presler kullanılmıştır. Harmanlar için 220°C'de çalışılmıştır. Sıcak pres için 20 gram örnek, kalıba yerleştirilmiş ilk 2 dakika basınçsız, daha sonra 2 dakika 5 kg/cm^2, 2 dakika 10 kg/cm^2 ,1 dakika 15 kg/cm^2, 3 dakika 60 kg/cm^2 ile çalışılmış, son kademede 3 dakika soğuk pres (25-30°C, 150 kg/cm^2 uygulanmıştır. Test plakaları 2x10x10mm boyutlarında elde edilmiştir.

3.3.11 Karıştırma Motoru

Reaksiyonların gerçekleştirilmesi esnasında, Janke-Kunkel marka (RW28W) model 50-1000 devir/dakika arası hızla çalışan karıştırma motoru kullanılmıştır.

3.3.12 Reometre

Polimer harmanlarının viskoelastik özellikleri, uzama kontrollü bir döner/rotasyonel reometre (*strain controlled rotational rheometer*) cihazında (AR2000, TA Instruments) dinamik şartlardaki reolojik davranışları incelenerek test edilmiştir. Testler 200^{o}C'de, 25 mm çapında paralel plakalar arasında gerçekleştirilmiştir. Paralel plaka geometrisindeki rotasyonel reometrenin şematik çizimi Şekil 3.1' de verilmiştir.

Cihazda, plakalar arasındaki malzemeye alttaki motor vasıtasıyla belirli frekansta, ($\omega/2\pi$) (3.5) no.lu denklemde belirtilen salınımlı bir deformasyon/uzama (γ)

uygulandığında, malzemenin bu deformasyona yanıtı (3.6) no.lu denklemle verilen ve belirli bir faz farkı içeren stress fonksiyonu ile ifade edilmektedir.

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \qquad (3.5)$$

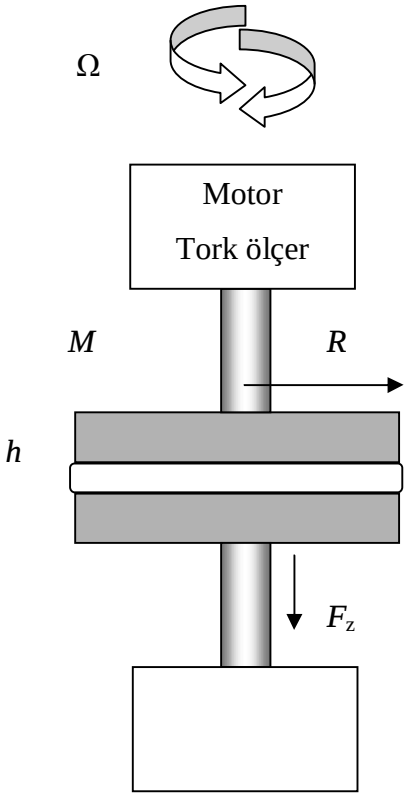
$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta) \qquad (3.6)$$

Cihaz tork ölçer (*torque transducer*) sayesinde uygulanan uzamaya karşı, oluşan torku (*M*) ölçerek tanımlanan geometri için gerilimi hesaplar [106]. Rotasyonel reometrelerde uzama 3.7 no.lu denklemle, gerilim Newtonian bölgede 3.8 no.lu denklemle, non-Newtonian bölgede 3.9 no.lu denklemle hesaplanır.

$$\gamma = \frac{\Omega R}{h} \qquad (3.7)$$

$$\tau = \frac{2M}{\pi R^3} \qquad (3.8)$$

$$\tau = \frac{M}{2\pi R^3}\left[3 + \frac{\partial \log M}{\partial \log \dot{\gamma}_R}\right] \qquad (3.9)$$



Şekil 3.1: Dinamik, salınımlı rotasyonel reometre (paralel plaka)

(Ω : rotasyon, M : tork, R : plaka yarıçapı, h : örnek kalınlığı, F_z : dik kuvvet)

Ölçülen gerilim, viskoelastik malzemeler için, malzemenin elastik ve viskoz modül değerleri cinsinden aşağıdaki gibi ifade edilir. Denklemde *G'*, elastik modül (***storage modulus, saklanan modül***), *G"* viskoz modülü (***loss modulus, kayıp modül***) ifade etmektedir.

$$\tau(t) = \gamma_0 \left(G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t \right) \qquad (3.10)$$

$$G' = \omega \int_0^{\infty} G(t) \sin \omega t dt = \frac{\tau'_0}{\gamma_0} \qquad (3.11)$$

$$G'' = \omega \int_0^{\infty} G(t) \cos \omega t dt = \frac{\tau''_0}{\gamma_0} \qquad (3.12)$$

$$\left| G^* \right| = \left(G'^2 + G''^2 \right)^{\frac{1}{2}} \qquad (3.13)$$

Viskoelastik malzemeler için elastik ve viskoz modüller arasındaki faz farkı, modüllerin oranı (3.14 no.lu eşitlik) olarak hesaplanır.

$$Tan\delta = \frac{G''}{G'} \tag{3.14}$$

Uzama ve gerilime bağlı olarak malzemenin dinamik viskozitesi de, benzer şekilde tanımlanır [107].

$$\eta' = \frac{\tau''_0}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega} \tag{3.15}$$

$$\eta'' = \frac{\tau'_0}{\dot{\gamma}_0} = \frac{G''}{\omega} \tag{3.16}$$

$$|\eta^*| = \left(\eta'^2 + \eta''^2\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.17}$$

3.3.12.1 Stress Değişim Testi (Stress Sweep Test)

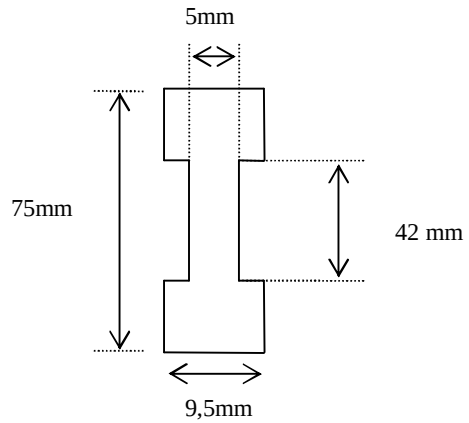
Reolojik ölçümlerde, plakalar arası mesafe (*gap distance*) yaklaşık 1 mm olacak şekilde doğrudan plakalar arasında kalıplanan polimer harman örneklerine öncelikle uzama testi uygulanmış ve malzemelerin newtonian davranış sergiledikleri stress ve uzama aralığı tespit edilmiştir. Bu testte, plakalar arasındaki eriyiğe % 0.1-% 100 uzama değerleri arasında 1 rad/s. frekansta uygulanan deformasyona karşı örneklerin saklanan modül (***storage modulus, G'***) ve kayıp modül (***loss modulus, G"***) değerlerinin değişimi kaydedilmiştir.

3.3.12.2 Frekans Değişim Testi (Frequency Sweep Test)

Daha sonra aynı örnekler üzerine lineer uzama bölgesinde, frekans değişim testi uygulanmıştır. Polimer harman örneklerinin frekans testinde, eriyik haldeki örneğe uygulanan açısal deformasyon, 0.01 rad/s - 100 rad/s frekans aralığında ve yüksek frekanstan düşük frekansa doğru uygulanarak malzemenin gösterdiği tork cevabı ölçülmüş, buna bağlı olarak stress fonksiyonu ve hesaplanan *G'*, *G"*, dinamik viskozite (η^*) ve faz farkı ($Tan\ \delta$) değerleri elde edilmiştir[108].

3.3.13 Mekanik Test Cihazı

Mekanik pres ile hazırlanan 2 mm kalınlığında kare şeklindeki kalıplardan, şematik gösterimi ve boyutları Şekil 3.2' de verilen kemik şeklinde test numuneleri hidrolik bıçakla kesilerek, Hounsfield H10KS Mekanik Test cihazında 5 mm/dak. çekme hızında test edilmiştir. Farklı bileşimlerdeki herbir örnekten 4 adet numune test edilerek, ortalama değerler ve sapma aralıklarına göre sonuçlar verilmiştir.



Şekil 3.2: Mekanik test numunesinin boyutları

4. BULGULAR

4.1.TERMOPLASTİK POLİÜRETAN ELDESİ

4.1.1 Kullanılan Diol Bileşikleri

Termoplastik poliüretan eldesinde kullanılan ticari yağ kimyasalları bazlı diollere ait molekül ağırlıkları ve hesaplanan hidroksil indisi değerleri Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1: Kullanılan diollerin özellikleri

Diol	*M. Ağırlığı*	*Hidroksil İndisi (mg KOH/g)*	*Fonks.(OH) grup sayısı*
Lupranol 1000	2000	55	2
Sovermol 1005	1000	122	2,2
Speziol C36/2	596	185	2
Speziol C18/2	330	343	2
Speziol C12/2	202	555	2

4.1.2 Termoplastik Poliüretan Reaksiyonları

Tablo 4.2: Termoplastik poliüretan denemeleri

Deneme No	*NCO*	*Diol*	*Zincir Uzatıcı*	*Oran*
1	MDI	L1000	1.4 B.D	2/1/1
2	MDI	L1000+C 36/2	1.4 B.D	2/0,5/0,5/1
3	MDI	L1000+C 36/2	1.4 B.D	2/0,75/0,25/1
4	MDI	L1000+C 36/2	1.4 B.D	2/0,25/0,75/1
5	MDI	L1000+C 36/2	1.6 H.D.	2/0,5/0,5/1
6	MDI	L1000+C 36/2	1.4 B.D.	2/0,5/0,75/0,75
7	MDI	L1000+C 36/2	C18/2	2/0,5/0,5/1
8	MDI	L1000+C 36/2	C18/2	2/0,75/0,25/1
9	MDI	L1000+C 36/2	C18/2	2/0,25/0,75/1
10	MDI	L1000+C 36/2	C12/2	2/0,5/0,5/1
11	MDI	L1000+C 36/2	C12/2	2/0,25/0,75/1
12	MDI	L1000+C 36/2	C12/2	2/0,75/0,25/1
13	MDI	L1000+C 36/2	1.4 B.D.	2,1/0,5/0,5/1
14	MDI	L1000+C 36/2	C18/2	2,1/0,5/0,5/1
15	MDI	L1000+C 36/2	C12/2	2,1/0,5/0,5/1
16	MDI	L1000+S 1005	1.4 B.D.	2/0,5/0,5/1
17	MDI	L1000+S 1005	1.4 B.D.	2/0,25/0,75/1
18	MDI	L1000+S 1005	1.4 B.D.	2/0,75/0,25/1
19	MDI	L1000+S 1005	1.4 B.D.	2,1/0,5/0,5/1

Termoplastik poliüretan eldesinde kullanılan izosiyanat, dioller ve zincir uzatıcıların mol oranları yukardaki tabloda verilmiştir. Buna göre oran kolonundaki ilk değer izosiyanatın, 2.ve 3. değer diollerin, son değer ise zincir uzatıcının mol oranını göstermektedir. Denemelerin hepsinde katalizör toplam madde miktarının ağırlıkça %1'i kadar kullanılmıştır.

Deneme 1 (D1)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde; 18,75 g 4,4'-Metilenbisfenil izosiyanat (MDI) reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 75 g Lupranol 1000 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 0,92 g dibütil kalay dilaurat (DBKDL) ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 3,38 g 1,4 butandiol ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 2 (D2)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 25 gr MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 50 g Lupranol 1000 ve 14,9 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 0,94 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 4,5 g 1,4 butandiol ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 3 (D3)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 20 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 60 g Lupranol 1000 ve 5,96 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 0,9 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden

sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 3,6 gr 1,4 butandiol ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 4 (D4)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 25 g Lupranol 1000 ve 22,35 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 0,7 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 4,5 g 1,4 butandiol ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 5 (D5)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 50 g Lupranol 1000 ve 14,9 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 0,96 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 5,9 g 1,6 hekzandiol ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 6 (D6)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 50 g Lupranol 1000 ve 22,35 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 1 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 3,38 g 1,4 butandiol

ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 7 (D7)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 50 g Lupranol 1000 ve 14,9 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 1,06 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 16,53 g Speziol C18/2 ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 8 (D8)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 20 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 60 g Lupranol 1000 ve 5,96 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 1 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 13,22 g Speziol C18/2 ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 9 (D9)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 25 g Lupranol 1000 ve 22,35 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 0,9 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 16,53 g Speziol C18/2 ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 10 (D10)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 50 g Lupranol 1000 ve 14,9 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 1 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 10,10 g Speziol C12/2 ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 11 (D11)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 20 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 20 g Lupranol 1000 ve 17,88 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 0,65 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 8,8 g Speziol C12/2 ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 12 (D12)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 20 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 60 g Lupranol 1000 ve 5,96 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 0,94 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 8,08 g Speziol C12/2 ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 13 (D13)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 26,25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 50 g Lupranol 1000 ve 14,9 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 0,96 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 4,5 g 1,4 butandiol ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 14 (D14)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 26,25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 50 g Lupranol 1000 ve 14,9 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 1,08 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 16,52 g Speziol C18/2 ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 15 (D15)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 26,25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 50 g Lupranol 1000 ve 14,9 g Speziol C36/2 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 1,02 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 10,1 g Speziol C12/2 ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 16 (D16)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 50 g Lupranol 1000 ve 22,72 g Sovermol 1005 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 1,02 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 4,5 g 1,4 butandiol ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 17 (D17)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 31,77 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 31,77 g Lupranol 1000 ve 43,29 g Sovermol 1005 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 1,4 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 5,72 g 1,4 butandiol ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 18 (D18)

Tablo 4.2'de belirtilen oranlar olacak şekilde, 25 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 75 g Lupranol 1000 ve 23 g Sovermol 1005 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 1,2 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 5,52 g 1,4 butandiol ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

Deneme 19 (D19)

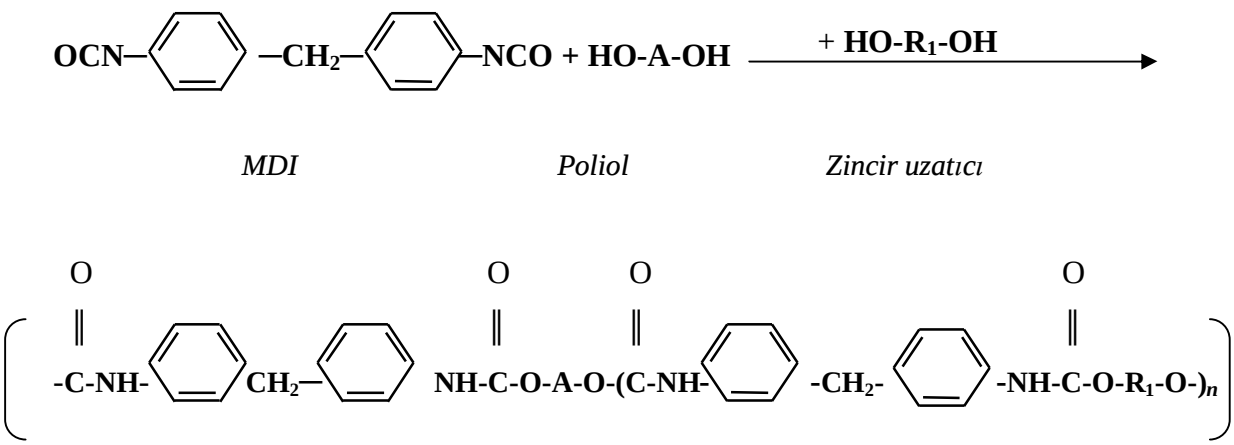
Tablo 4.2’de belirtilen oranlar olacak şekilde, 27,9 g MDI reaktöre konarak 80°C sıcaklıkta 400 devir/dakika hız ile karıştırılarak tamamen eritilmiş ve 50,9 g Lupranol 1000 ve 23 g Sovermol 1005 ilave edilmiştir. Homojen bir karışım oluştuktan sonra 1,4 g DBKDL ilave edilmiş ve 85°C sabit sıcaklıkta karıştırılmıştır. Katalizör ilavesinden sonra belirli aralıklarla örnekler alınarak serbest izosiyanat tayini yapılmıştır. İzosiyanat miktarı yarılandığında, karıştırma hızı 800 devir/dakikaya çıkartılıp 5,5 g 1,4 butandiol ilave edilmiştir. Birkaç dakika daha karıştırıldıktan sonra polimer karışımı kapaklı cam kaba alınıp, 80°C etüvde 24 saat bekletilmiştir.

4.2.TERMOPLASTİK POLİÜRETANIN KARAKTERİZASYONU

4.2.1. FT-IR Analizi

Şekil 4.1'de öngörülen reaksiyon verilmiş olup, A poliol bileşiğinin ana zincirini, R ise zincir uzatıcı bileşiğinin ana zincirini ifade etmektedir.

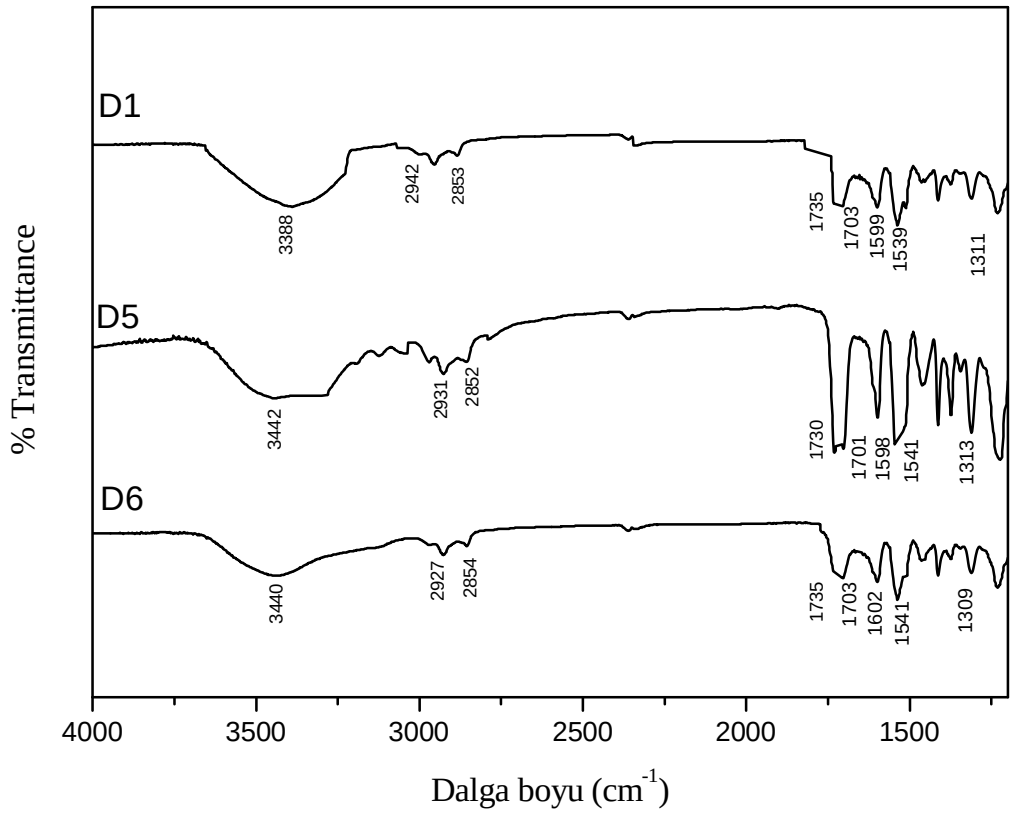
Elde edilen termoplastik poliüretan örneklerinin FTIR analizleriyle yapısal özellikleri incelenmiştir. Spektrumlarda dalga sayısı 4000-1200 cm^{-1} aralığında, TPU'da olması beklenen absorpsiyon tepeleri değerlendirilmiştir.



Termoplastik poliüretan

Şekil 4.1: TPU'nun moleküler yapısı

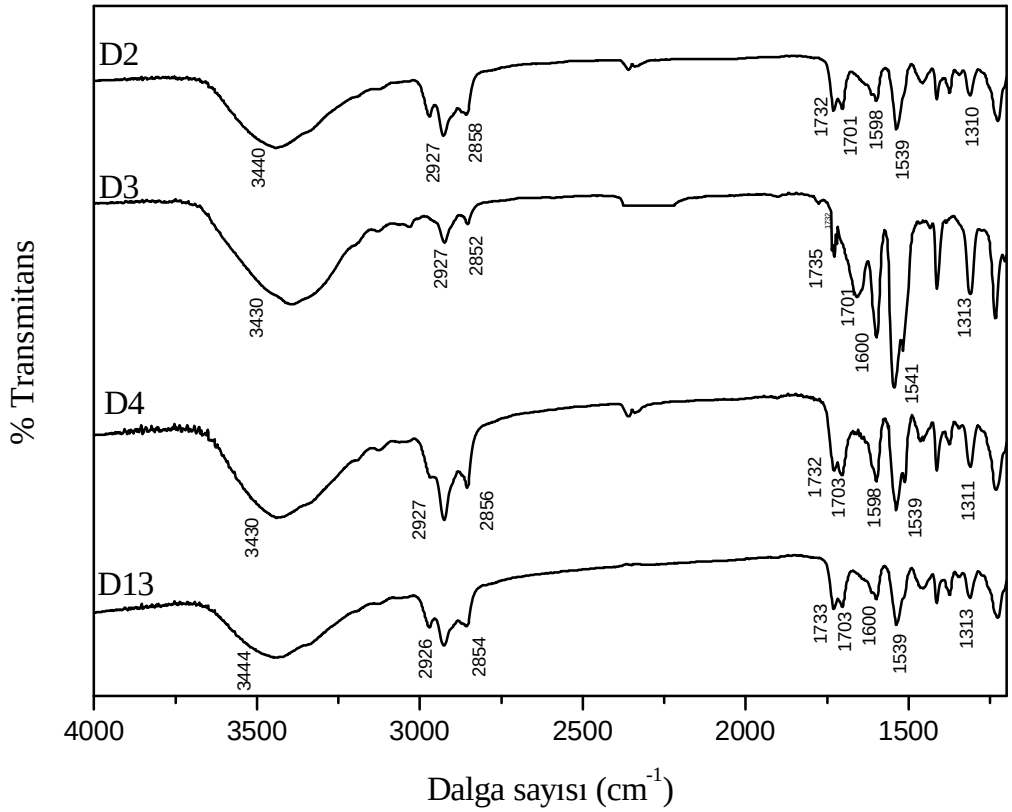
Tüm örneklere ait spektrumlar, Şekil 4.2-Şekil 4.6'da verilmiş olup, bu spektrumlarda serbest izosiyanat grubuna ait 2275-2270 cm^{-1}'de görülmesi beklenen keskin absorpsiyon tepesi bulunmamaktadır [18][109]. Bu da reaksiyonların hepsinde, MDI'ın izosiyanat gruplarının tamamen reaksiyona girdiğini göstermektedir.



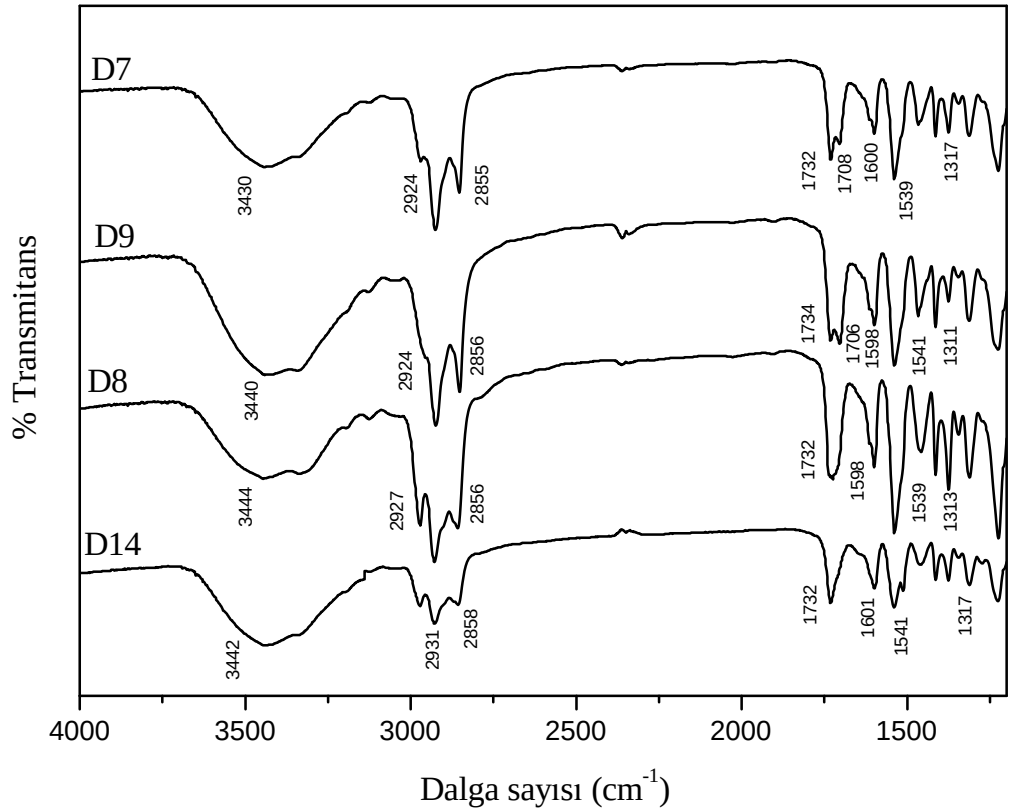
Şekil 4.2: Deneme 1-5-6'ya ait FTIR spektrumları

Şekil 4.1'de verilen reaksiyon gereği oluşması beklenen üretan bağlarına ait adsorpsiyon tepeleri, 1735-1720 cm^{-1} ve 1319-1310 cm^{-1}'de tüm örneklerde görülmüştür. Üretan bağından gelen NH bağları ve reaksiyona girmeden kalan –OH'dan kaynaklanan absorpsiyon tepeleri 3446-3310 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. CH_2'deki asimetrik C-H gerilme bandları 2942-2922 cm^{-1} ve simetrik gerilme bandları 2859-2852 cm^{-1} arasında görülmektedir. 1735-1730 cm^{-1}' de hidrojen bağı oluşturmamış üretan grubuna ait C=O gerilme tepeleri ve 1700 cm^{-1} civarında ise hidrojen bağı oluşturmuş üretan grubuna ait C=O gerilme tepeleri gözlenmiştir. Bu tüm örneklerde görülmekle birlikte şiddetleri farklıdır. Şiddetlerdeki bu farklılık poliüretan örneklerindeki üretan grupları miktarı ile orantılıdır. Zira üretan grubunun miktarının da bir ölçüsü sayılabilecek olan ve ileride verilen hard segment oranı ile üretan tepelerinin şiddetinin orantılı olduğu yani aynı grup içerisinde hard segment miktarı arttıkça üretan bağına ait tepenin şiddetinin de orantısal

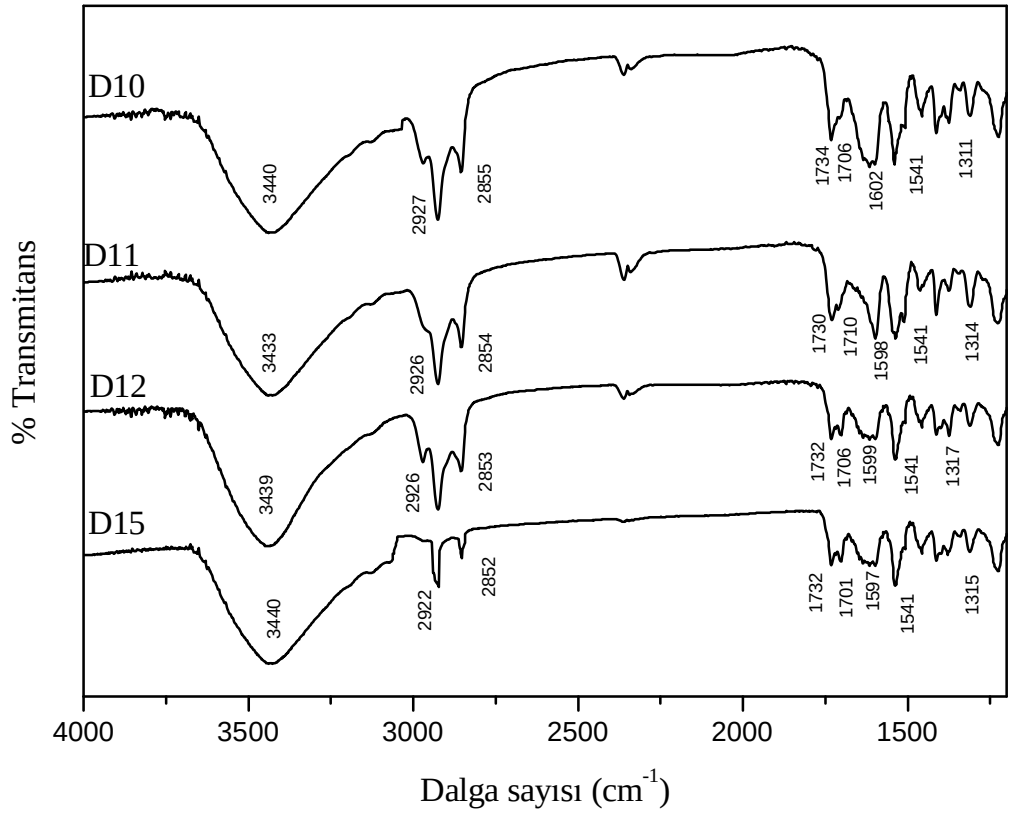
olarak arttığı gözlenmiştir. Ayrıca MDI'nın yapısından gelen benzen halkasındaki C-C gerilme badı 1602-1598 cm^{-1} arasında gözlenmiştir [110-117] .



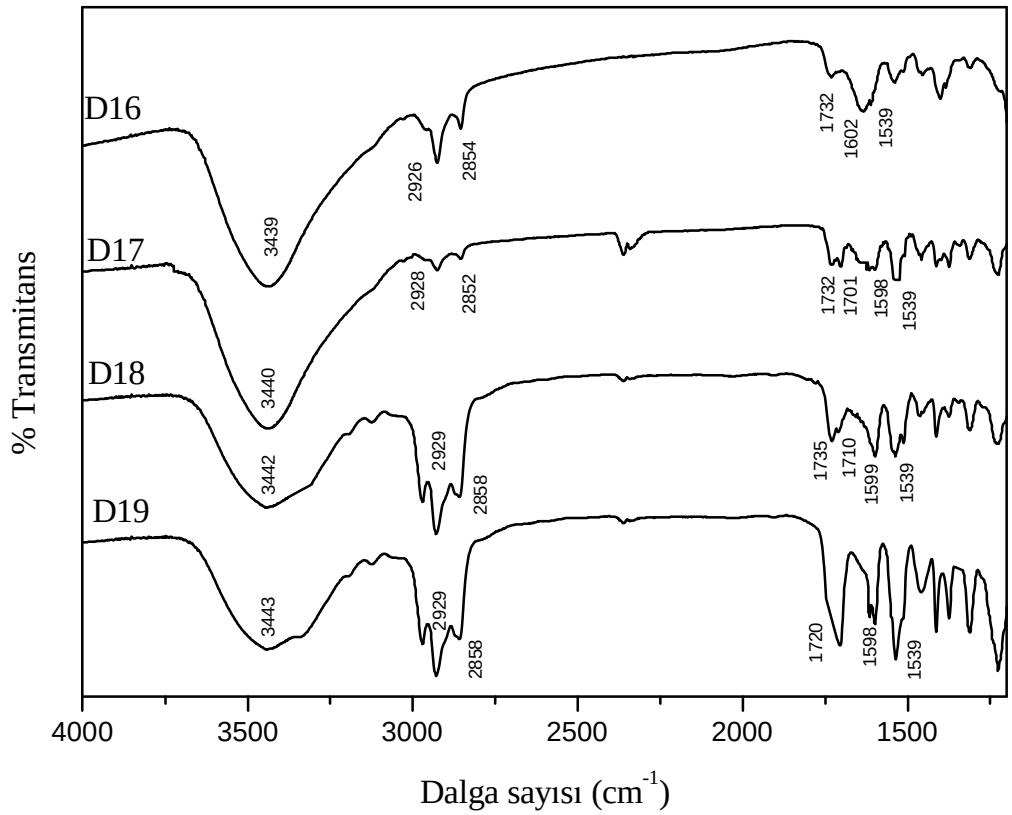
Şekil 4.3: Deneme 2-3-4-13'e ait FTIR spektrumları



Şekil 4.4: Deneme 7-8-9-14'e ait FTIR spektrumları



Şekil 4.5: Deneme 10-11-12-15'e ait FTIR spektrumları



Şekil 4.6: Deneme 16-17-18-19'a ait FTIR spektrumları

4.2.2. İntrinsik Viskozite [η] Analizi

İntrinsik viskozite, çözelti halindeki bir polimerin hidrodinamik hacminin ölçüsüdür, bu yüzden molekül ağırlığı ile doğru orantılıdır. İntrinsik viskozite ile mol kütlesi arasındaki ilişki Mark –Houwink eşitliği ile açıklanır [118].

$$[\eta] = K * M^{a} \qquad (4.1)$$

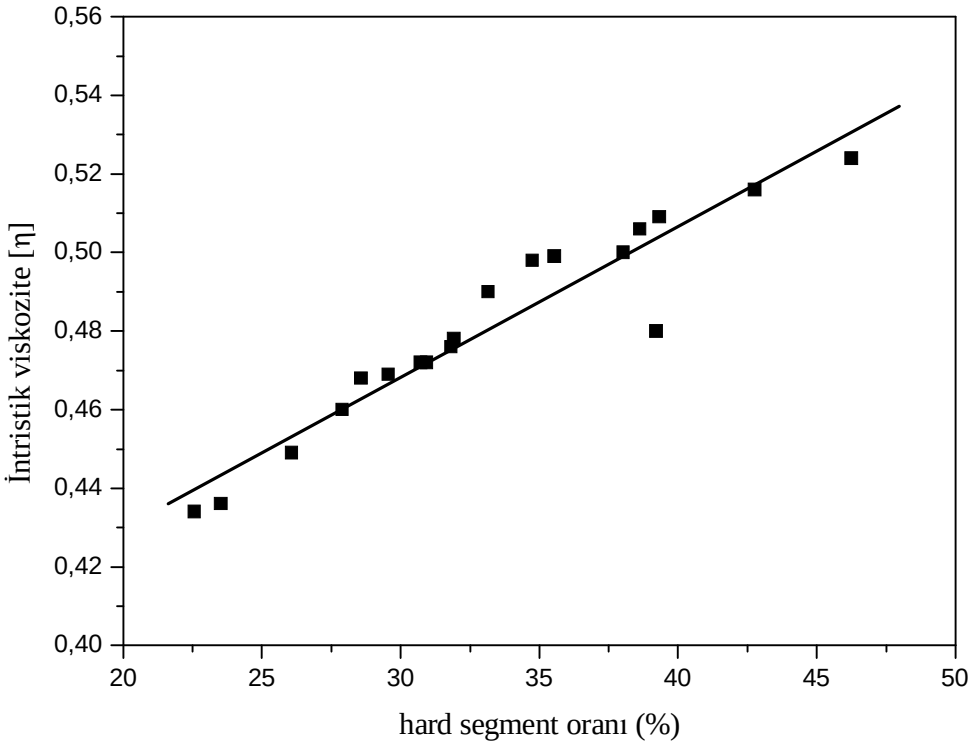
Poliüretanın çözünürlük parametresi değeri 9,8-10,3'tür [31,119], dimetil formamidin (DMF) 12,1'dir [104]. Hazırlanan poliüretan örneklerin intrinsik vizkozitelerinin belirlenmesinde DMF kullanılmıştır. Poliüretanın daha kolay çözünmesi için m-cresol (10), veya aseton (9,7) da kullanılabilir, ancak birincisinin zehirli, ikincisinin de 30ºC'de yüksek uçuculuğa sahip olması ölçüm hatalarına neden olabileceğinden kullanılmamıştır.

DMF kullanılarak hazırlanan çözeltilerden yapılan ölçümler sonucunda elde edilen intrinsik viskozite değerleri poliüretanın hard segment oranı ile birlikte Tablo 4.3'te verilmiştir. Yapılan literatür taramasında bu çalışmada hazırlanan poliüretanlarla ilgili herhangi bir veri bulunmadığı için molekül ağırlığı hesabı yapılmamış, sonuçlar intrinsik viskozite değerleri olarak Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3'te görüldüğü gibi [η] değerleri 0,434-0,524 dL/g arasında değişmektedir. Zincir uzatıcı olarak 1,4 butandiolün kullanıldığı 2, 3, 4, 6 ve 13 nolu denemelerde elde edilen ürünlerde diollerin oranı değiştirildiği zaman, ürünlerdeki hard segment miktarına bağlı olarak [η] değeri artmaktadır. Benzer durum diğer zincir uzatıcıların kullanılması durumunda da gözlenmiştir. Örneğin 7, 8, 9 ve 14 nolu denemelerde, yine 10, 11, 12, 15 nolu denemelerde, ayrıca 16, 17, 18, 19 nolu denemelerde benzer şekilde hard segment miktarındaki artış ile [η] değeri artmaktadır. Ayrıca 1,4 butandiolün yerine 12 ve 18 karbonlu bileşiklerin zincir uzatıcı olarak kullanıldığı denemelerde, molekülde C atomu sayısındaki artış intrinsik viskozitedeki ve/ veya hard segment oranındaki artışı göstermektedir. Dikkat çeken diğer önemli bir husus ise Şekil 4.7'de görüldüğü gibi [η] değeri, polimerin bileşimine ve yapısına bağlı olmaksızın hard segment oranındaki artış ile artmaktadır. Bu artışta asıl etkenin hard segmentlerin yapıya verdiği bükülmezlik nedeniyle polimerde "*rod like*" yapının arttığı düşünülmektedir.

Tablo 4.3: TPU denemeleri ve intrinsik viskozite değerleri

Deneme No	NCO	Diol	Zincir Uzatıcı	Oran	% Hard Segment	I.Viskozite [η](dL/g)
1	MDI	L1000	1.4 B.D	2/1/1	22,57	0,434
2	MDI	L1000+C 36/2	1.4 B.D	2/0,5/0,5/1	30,94	0,472
3	MDI	L1000+C 36/2	1.4 B.D	2/0,75/0,25/1	26,08	0,449
4	MDI	L1000+C 36/2	1.4 B.D	2/0,25/0,75/1	38,03	0,500
5	MDI	L1000+C 36/2	1.6 H.D.	2/0,5/0,5/1	31,93	0,478
6	MDI	L1000+C 36/2	1.4 B.D.	2/0,5/0,75/0,75	27,89	0,460
7	MDI	L1000+C 36/2	C18/2	2/0,5/0,5/1	38,63	0,506
8	MDI	L1000+C 36/2	C18/2	2/0,75/0,25/1	33,16	0,490
9	MDI	L1000+C 36/2	C18/2	2/0,25/0,75/1	46,25	0,524
10	MDI	L1000+C 36/2	C12/2	2/0,5/0,5/1	34,75	0,498
11	MDI	L1000+C 36/2	C12/2	2/0,25/0,75/1	42,77	0,516
12	MDI	L1000+C 36/2	C12/2	2/0,75/0,25/1	29,56	0,469
13	MDI	L1000+C 36/2	1.4 B.D.	2,1/0,5/0,5/1	31,82	0,476
14	MDI	L1000+C 36/2	C18/2	2,1/0,5/0,5/1	39,32	0,509
15	MDI	L1000+C 36/2	C12/2	2,1/0,5/0,5/1	35,54	0,499
16	MDI	L1000+S 1005	1.4 B.D.	2/0,5/0,5/1	28,57	0,468
17	MDI	L1000+S 1005	1.4 B.D.	2/0,25/0,75/1	39,22	0,480
18	MDI	L1000+S 1005	1.4 B.D.	2/0,75/0,25/1	23,52	0,436
19	MDI	L1000+S 1005	1.4 B.D.	2,1/0,5/0,5/1	30,72	0,472



Şekil 4.7: Hard segment oranına bağlı olarak intrinsik viskozitenin değişimi

4.2.3. DSC Analizi

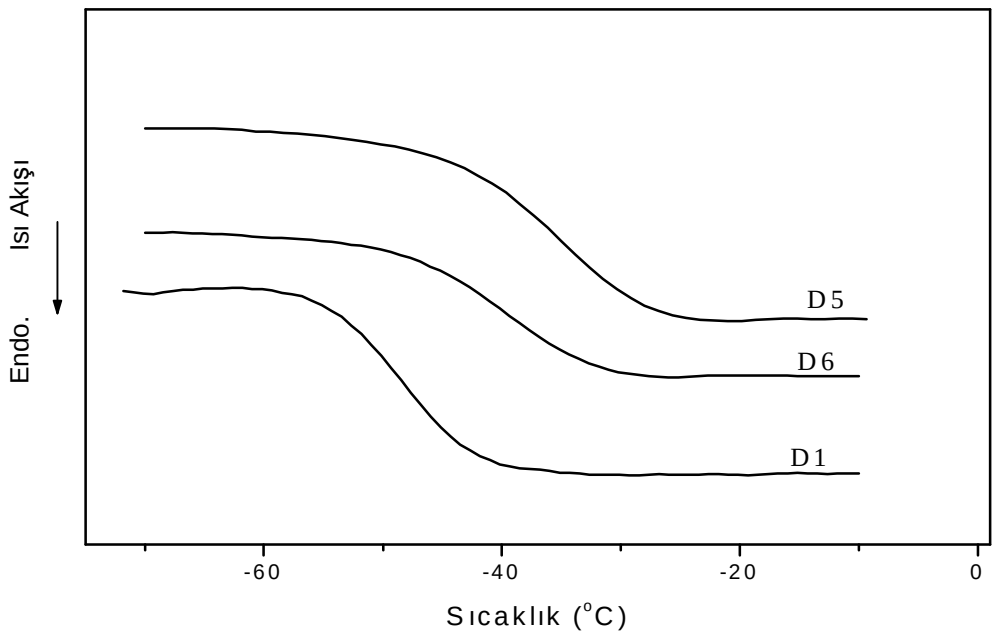
Hazırlanan polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, örnekler önce 230°C'ye kadar ısıtılıp daha sonra -80°C'ye sabit soğutma hızı ile soğutularak, termal geçmişleri silinmiştir. TPU örneklerinin elde ediliği 19 denemede farklı oranlarda, farklı dioller ve 4 farklı zincir uzatma reaktifi kullanılarak, farklı yapılarda ve farklı soft segment / hard segment oranlarına sahip ürünler hazırlanmıştır.

Lineer termoplastik poliüretanlar, hard ve soft segmentlerden meydana gelir. Hard segmentler (HS), diizosiyanatlarla, düşük molekül ağırlıklı zincir uzatıcılardan meydana gelir ve kendi camsı geçiş sıcaklığı yüksek olduğundan TPU'ya deformasyona karşı direnç, yüksek modül ve yüksek çekme dayanımı gibi özellikler verir. Ester yada eter bazlı polioller ise TPU'ya esneklik özelliğini kazandırır. Soft segmenti (SS) oluşturan dioller, oda sıcaklığında, kendi camsı geçiş sıcaklıklarının üzerinde olduklarından

segmantel rotasyonları vardır bu da polimere kauçuğumsu yada elastomerik özellik kazandırır [121]. Polimerde hard segmentlerin soft segment matriksi içersine girmesiyle, soft segmentlerin camsı geçiş sıcaklığı artar. Literatürde konuyla ilgili çalışmalarda soft segmentin camsı geçiş sıcalığındaki değişiklik, değişen kompozisyon ve bunların sonucunda da yapıda mikro faz ayrımı olduğu gösterilmiştir [122-126].

Elde edilen örneklerin, Tg değerleri (-47°C)-(-15°C) aralığında değişmektedir. Burada farklı diol ve zincir uzatıcıların etkileri görülmektedir. 2000 molekül ağırlıklı L1000 diolünün kullanıldığı, 1 nolu deneme ürününün Tg değeri beklendiği gibi en düşük, 2-3-4-13 nolu denemelerde Tg değeri soft segment oranındaki (L1000+C36/2) azalma yani yapısal değişikliğe bağlı olarak 1 nolu denemeden elde edilen ürünün Tg'sine göre yüksektir. Soft segmentlerin blok uzunluğunun ve hard segment miktarının değiştiği 5 ve 6 nolu denemelerde de Tg değeri 1 nolu deneme ile kıyaslandığında artma göstermiştir.

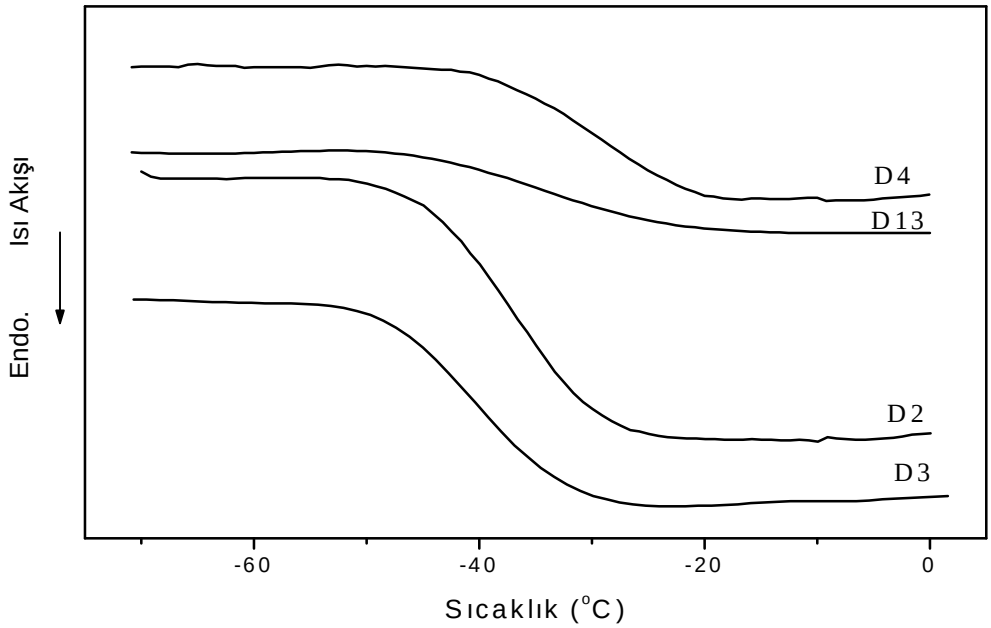
Tüm ürünlere ait DSC grafikleri Şekil 4.8 – Şekil 4.12'de ve bu grafiklerden elde edilen T_g değerleri Tablo 4.4 – Tablo 4.8'de verilmiştir.



Şekil 4.8: Deneme 1-5-6'ya ait DSC grafikleri

Tablo 4.4: Deneme 1-5-6'ya ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve hard segment oranı değerleri

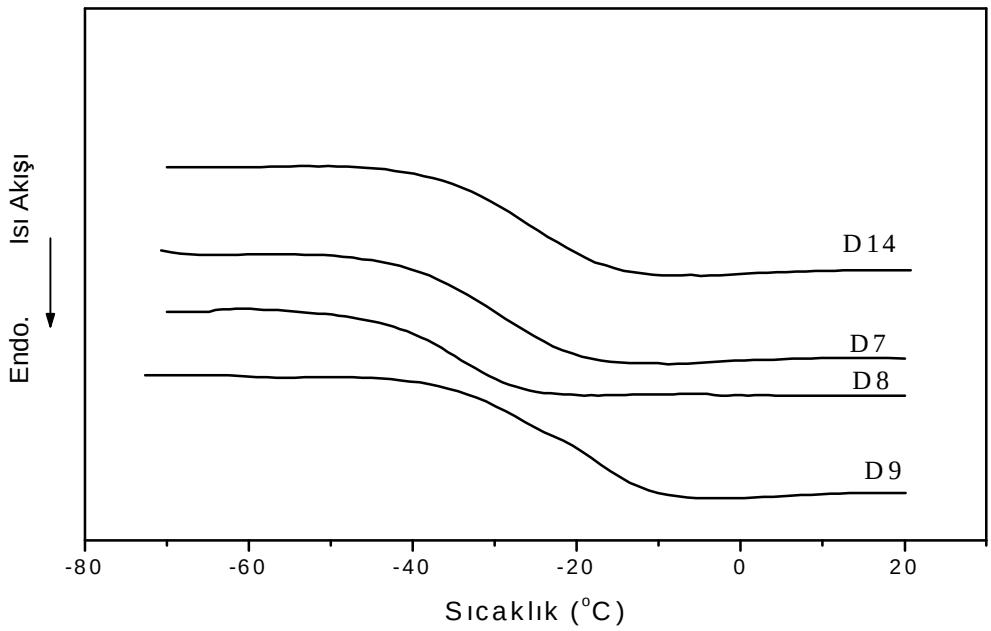
Deneme	*Tg (°C)*	*Hard segment oranı (%)*
1	-47 / -48	22,57
5	-34 / -35	31,93
6	-36 / -38	27,89



Şekil 4.9: Deneme 2-3-4-13'e ait DSC grafikleri

Tablo 4.5: Deneme 2-3-4-13'e ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve hard segment oranı değerleri

Deneme	*Tg (°C)*	*Hard segment oranı (%)*
2	-37 / -38	30,94
3	-40 / -41	26,08
4	-26 / -28	38,03
13	-33 / -34	31,82

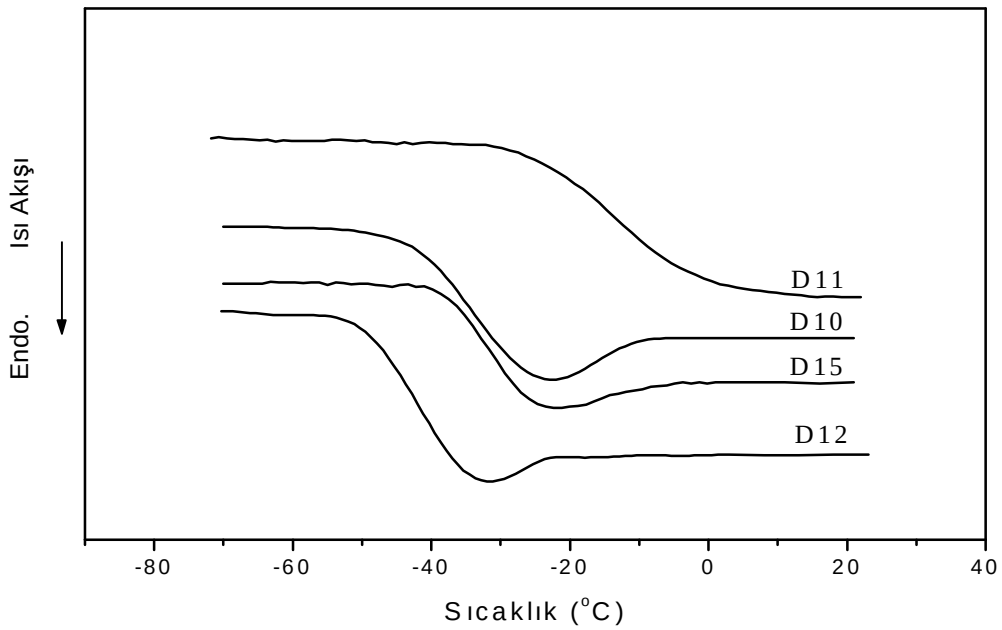


Şekil 4.10: Deneme7-8-9-14'e ait DSC grafikleri

Tablo 4.6: Deneme 7-8-9-14'e ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve hard segment oranı değerleri

Deneme	*Tg (°C)*	*Hard segment oranı (%)*
7	-30 / -31	38,63
8	-36 / -37	33,16
9	-23 / -25	46,25
14	-28 / -29	39,32

Zincir uzatma reaktifinin molekül ağırlığındaki artış, hard segment oranını arttırır. Literatürde, 1000 molekül ağırlıklı diol ile MDI ve 1,4 butan diolün kullanılığı deneme ile zincir uzatıcı olarak 4,4'(etan-1,2-di)bis(benzenthiodecanol) kullanıldığı deneme karşılaştırıldığında , alifatik zincir uzatma reaktifinin metilen gruplarındaki artışın , hard segment oranını arttırarak, Tg değerinin artmasına neden olduğu görülmüştür [111]. Benzer şekilde bu çalışmadaki denemelerde de C18/2 ve C/12 ile elde edilen (7-8-9-10-11-12-14 nolu denemeler) TPU'ların Tg değerlerindeki bu farklılığı ortaya koymaktadır.

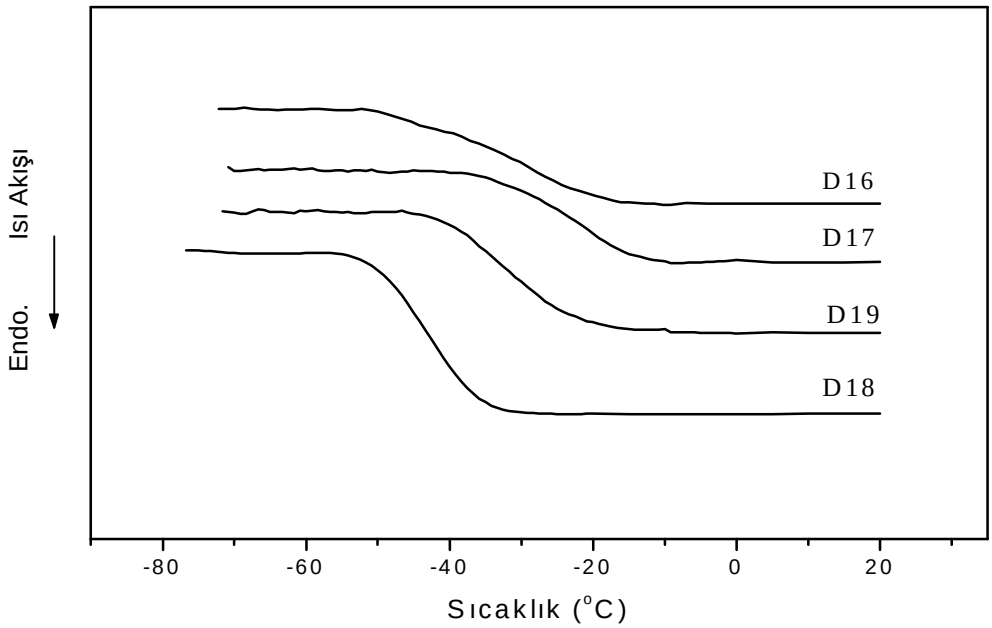


Şekil 4.11: Deneme 10-11-12-15'e ait DSC grafikleri

Tablo 4.7: Deneme 10-11-12-15'e ait camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve hard segment oranı değerleri

Deneme	*Tg (°C)*	*Hard segment oranı (%)*
10	-34 / -35	34,75
11	-15 / -17	42,77
12	-33 / -34	29,56
15	-32 / -33	35,54

TPU'da HS miktarı sabit tutularak SS'de (diolün) molekül ağırlığının arttırılması camsı geçiş sıcaklığı değerini düşürür. Bu davranış, uzun SS zincirlerinin, daha yüksek molekül ağırlığına sahip olması nedeniyle daha belirgin faz ayrımından kaynaklanır. 16-17-18 ve 19 nolu denemelerde elde edilen ürünlerin T_g değerleri ile 2-3-4 ve 13 nolu deneme ürünlerinin değerleri karşılaştırıldığında birkaç derecelik de olsa bir artış görülmektedir.



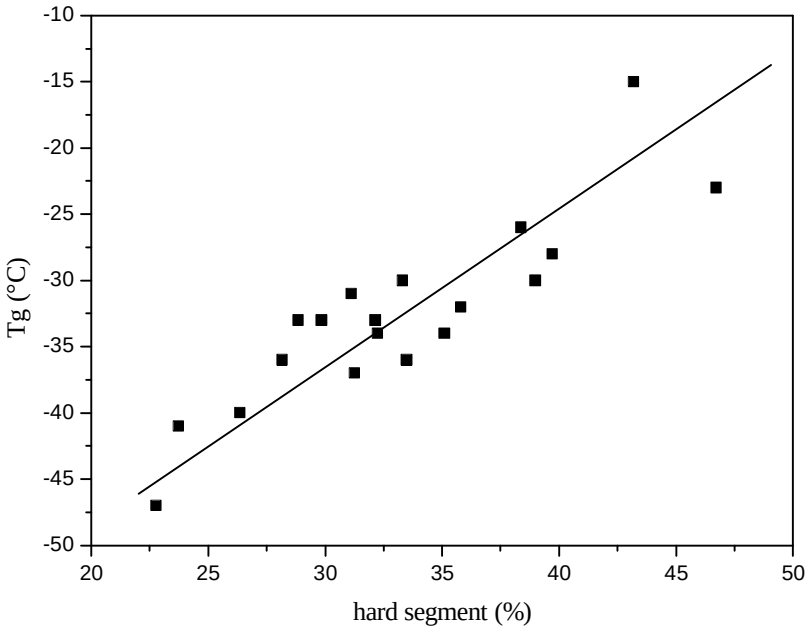
Şekil 4.12: Deneme 16-17-18-19'a ait DSC grafikleri

Tablo 4.8: Deneme 16-17-18-19'a ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) ve hard segment değerleri

Deneme	*Tg (°C)*	*Hard segment oranı (%)*
16	-33 / -35	28,57
17	-30 / -32	39,22
18	-41 / -42	23,52
19	-31 / -32	30,72

Tg'deki bu farklanmalar, SS ve HS arasındaki etkileşim ve artan HS miktarı, azalan SS molekül ağırlığı ile 2 fazın artan karışabilirliği ile açıklanabilir [127-132]. Camsı geçiş sıcaklıkları ile intrinsik viskozite değerleri karşılaştırıldığında, HS'deki artış ile viskozitenin arttığı (7-8-9-14) ve (10-11-12-15) nolu denemelerde, Tg değerlerinin de yükseldiği görülmektedir. Camsı geçiş sıcaklığında HS oranına bağlı olarak görülen bu değişiminde dikkat edilmesi gerekli bir husus da HS ünitelerinin birbirleriyle olan etkileşimleri yanı sıra HS miktarının artması ile SS'i oluşturan ve yüksek zincir elastikiyetine sahip yani düşük Tg'ye sahip kısımların oransal olarak azalması

olduğudur. Bu aynı zamanda HS ile SS'lerin faz ayrımlarının ölçüsüne de işaret eder. HS ile SS arasındaki uyumu arttıran yapısal etken faz ayrımını güçleştireceği için Tg değeri de bu uyuma paralel olarak yükselecektir. Camsı geçiş sıcaklığı değerleriyle hard segment oranlarındaki değişim Şekil 4.13'te verilmiştir.



Şekil 4.13: Camsı geçiş sıcaklığı(Tg)- hard segment oranı grafiği

4.3.TERMOPLASTİK POLİÜRETAN –POLİPROPİLEN HARMANLARI

4.3.1 TPU-PP Harmanlarının Hazırlanması

Harman 1.1 (B1A)

4.1.2'de elde edilen 1 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 1.2 (B1B)

4.1.2'de elde edilen 1 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 2.1 (B2A)

4.1.2'de elde edilen 2 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 2.2 (B2B)

4.1.2'de elde edilen 2 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 3.1 (B3A)

4.1.2'de elde edilen 3 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 3.2 (B3B)

4.1.2'de elde edilen 3 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 4.1 (B4A)

4.1.2'de elde edilen 4 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 4.2 (B4B)

4.1.2'de elde edilen 4 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 5.1 (B5A)

4.1.2'de elde edilen 5 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 5.2 (B5B)

4.1.2'de elde edilen 5 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 6.1 (B6A)

4.1.2'de elde edilen 6 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5

gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 6.2 (B6B)

4.1.2'de elde edilen 6 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 7.1 (B7A)

4.1.2'de elde edilen 7 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 8.1 (B8A)

4.1.2'de elde edilen 8 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 8.2 (B8B)

4.1.2'de elde edilen 8 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 9.1 (B9A)

4.1.2'de elde edilen 9 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 9.2 (B9B)

4.1.2'de elde edilen 9 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 10.1 (B10A)

4.1.2'de elde edilen 10 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 10.2 (B10B)

4.1.2'de elde edilen 10 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 11.1 (B11A)

4.1.2'de elde edilen 11 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 11.2 (B11B)

4.1.2'de elde edilen 11 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 12.1 (B12A)

4.1.2'de elde edilen 12 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5

gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 12.2 (B12B)

4.1.2'de elde edilen 12 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 13.1 (B13A)

4.1.2'de elde edilen 13 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 13.2 (B13B)

4.1.2'de elde edilen 13 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 14.1 (B14A)

4.1.2'de elde edilen 14 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 14.2 (B14B)

4.1.2'de elde edilen 14 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 15.1 (B15A)

4.1.2'de elde edilen 15 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 15.2 (B15B)

4.1.2'de elde edilen 15 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 16.1 (B16A)

4.1.2'de elde edilen 16 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 16.2 (B16B)

4.1.2'de elde edilen 16 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 18.1 (B18A)

4.1.2'de elde edilen 18 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 18.2 (B18B)

4.1.2'de elde edilen 18 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15

gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 19.1 (B19A)

4.1.2'de elde edilen 19 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %10 TPU ve %90 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (5 gram), PP (45 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 19.2 (B19B)

4.1.2'de elde edilen 19 numaralı örnekle polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve %70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

Deneme 20.2 (B20B)

Desmopan TPU ile polipropilen 3 saat 80°C'de etüvde kurutulmuştur. Harman %30 TPU ve % 70 PP olarak hazırlanmıştır. TPU örneği (15 gram), PP (35 gram) tartılmış ve daha önceden 180°C' ye ısıtılmış cihaza yüklenmiştir ve 10 dakika boyunca karıştırılmıştır. Karıştırma sonunda, polimer harmanı cihazdan alınarak mekanik preste levha şeklinde basılmıştır.

4.4 TPU-PP HARMANLARININ KARAKTERİZASYONU

4.4.1. DSC Analizleri

Hazırlanan harman örneklerinin erime ve kristallenme davranışları, kristal yüzdeleri analiz edilerek, farklı yapılardaki TPU'ların harman özelliklerine etkileri incelenmiştir. Polimer harmanları ilk olarak 230°C'e kadar 20°C/dak hız ile ısıtılıp, 5 dakika beklemiş böylece harmanların termal geçmişleri silinmiş, daha sonra 10°C/dak soğutma hızı ile soğutularak kristallenme davranışları incelenmiştir. Daha sonra tekrar 10°C/dak ısıtma hızı ile ısıtılarak erime davranışları incelenmiştir. Tablo 4.8'de harmanlara ait kristallenme ve erime sıcaklıkları, erime entalpileri ve kristalizasyon yüzdeleri verilmiştir. Kristalizasyon yüzdesi (4.1) eşitliği ile hesaplanmıştır [133].

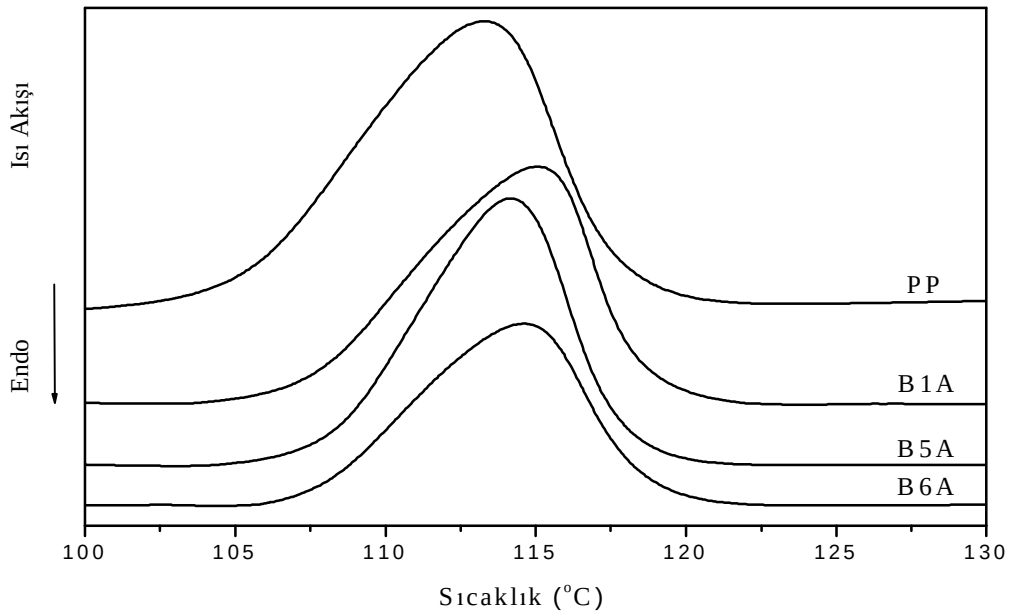
$$\% X_c = \frac{\Delta H_m}{w\Delta H^0_m} \qquad (4.1)$$

ΔH_m : PP ya da harmanlar için erime entalpisi,
ΔH^0_m: % 100 kristalin PP'nin erime entalpisi (209J/g) [134]
w: Ağırlık fraksiyonu

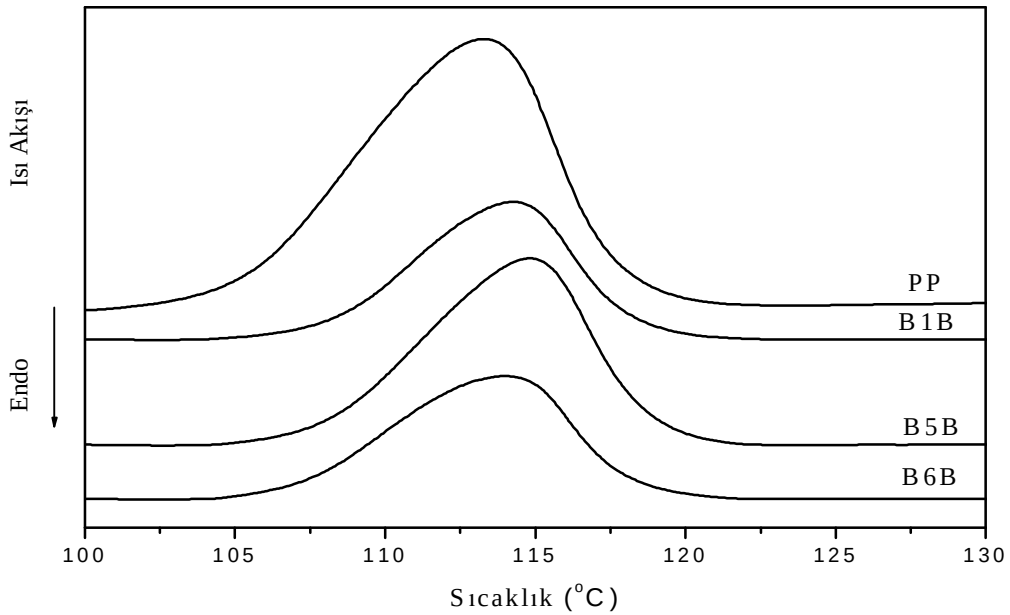
TPU-PP harmanları için birer tane kristalizasyon ve erime piki görülmüştür. PP'nin kristalizasyon sıcaklığı ile mukayese edildiğinde harmanlardaki kristalizasyon sıcaklığı değerleri 1-3°C arası artma göstermiştir. Genellikle %70 PP-%30 TPU oranıyla hazırlanan örneklerin %90 - %10 oranı ile hazırlananlara kıyasla kristalizasyon sıcaklığının arttığı görülmüştür. TPU'nun azda olsa kristalizasyonu kolaylaştırdığı söylenebilir.
Şekil 4.14-Şekil 4.23'te örneklerin kristalizasyonlarının incelendiği DSC grafikleri, Şekil 4.24-Şekil 4.33'te örneklerin erime davranışlarının incelendiği DSC grafikleri verilmiştir.

Tablo 4.9: Polipropilen ve harmanların DSC sonuçları

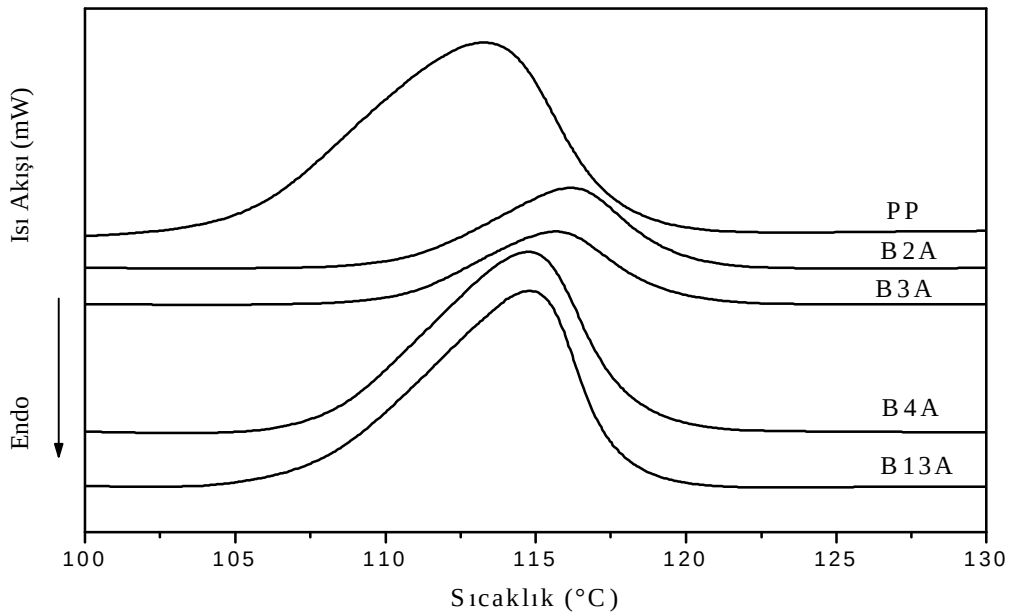
ÖRNEK	T_c *(°C)*	T_m *(°C)*	*ΔHm (J/g)*	*% Xc*
PP	113,3	169,4	90,6	43,3
B1A (90/10)	115,1	168,2	69,4	36,9
B1B (70/30)	114,2	167,0	58,4	39,9
B2A (90/10)	116,2	167,2	75,8	40,3
B2B (70/30)	116,2	164,4	76,0	52,0
B3A (90/10)	115,8	165,4	78,3	41,6
B3B (70/30)	115,8	165,2	68,5	46,8
B4A (90/10)	114,6	166,3	64,0	34,0
B4B (70/30)	114,9	167,2	62,7	42,9
B5A (90/10)	114,2	169,2	71,4	38,0
B5B (70/30)	114,8	167,0	69,2	47,3
B6A (90/10)	114,6	168,0	70,4	37,4
B6B (70/30)	114,0	167,6	50,8	34,7
B7A (90/10)	115,8	167,6	71,5	38,0
B8A (90/10)	115,6	167,9	73,8	39,2
B8B (70/30)	115,8	168,2	78,5	53,7
B9A (90/10)	115,1	167,6	71,4	38,0
B9B (70/30)	115,1	165,5	56,3	38,5
B10A (90/10)	114,9	169,8	77,1	41,0
B10B (70/30)	115,4	164,8	66,1	45,2
B11A (90/10)	113,1	169,7	76,4	40,6
B11B (70/30)	115,0	166,8	68,7	47,0
B12A (90/10)	114,7	167,2	55,6	29,6
B12B (70/30)	114,4	168,1	54,2	37,0
B13A (90/10)	114,8	169,2	81,3	43,2
B13B (70/30)	114,7	170,2	47,7	32,6
B14A (90/10)	114,3	168,4	66,4	35,3
B14B (70/30)	114,2	167,9	61,1	41,8
B15A (90/10)	115,1	168,4	75,3	40,0
B15B (70/30)	115,6	165,4	61,4	41,9
B16A (90/10)	115,3	166,7	76,4	40,6
B16B (70/30)	116,6	164,5	58,5	40,0
B17A (90/10)	114,8	166,8	77,0	40,9
B17B (70/30)	113,7	168,7	56,9	38,9
B18A (90/10)	114,3	167,1	63,6	33,8
B18B (70/30)	114,2	166,3	88,6	60,5
B19A (90/10)	115,0	167,0	82,5	43,9
B19B (70/30)	114,4	168,2	57,7	39,4



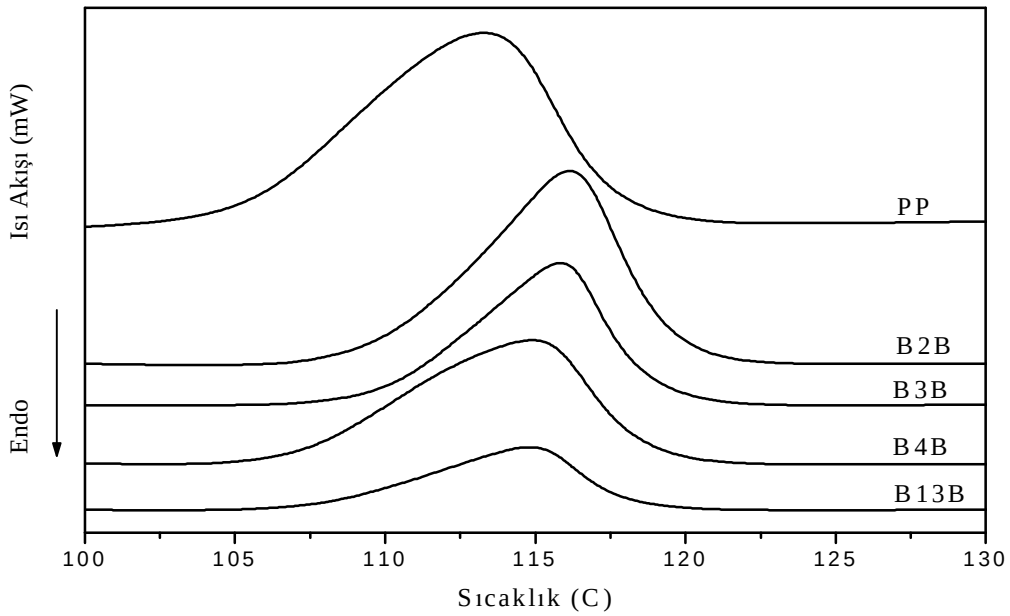
Şekil 4.14: PP, B1A, B5A, B6A'ya ait kristalizasyon ekzotermleri



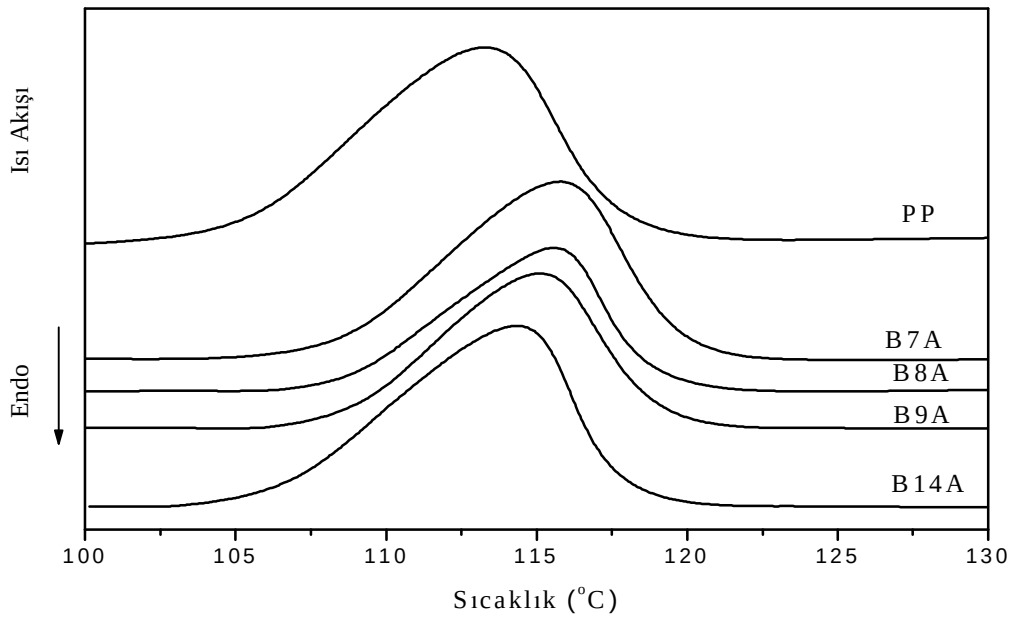
Şekil 4.15: PP, B1B, B5B, B6B'ye ait kristalizasyon ekzotermleri



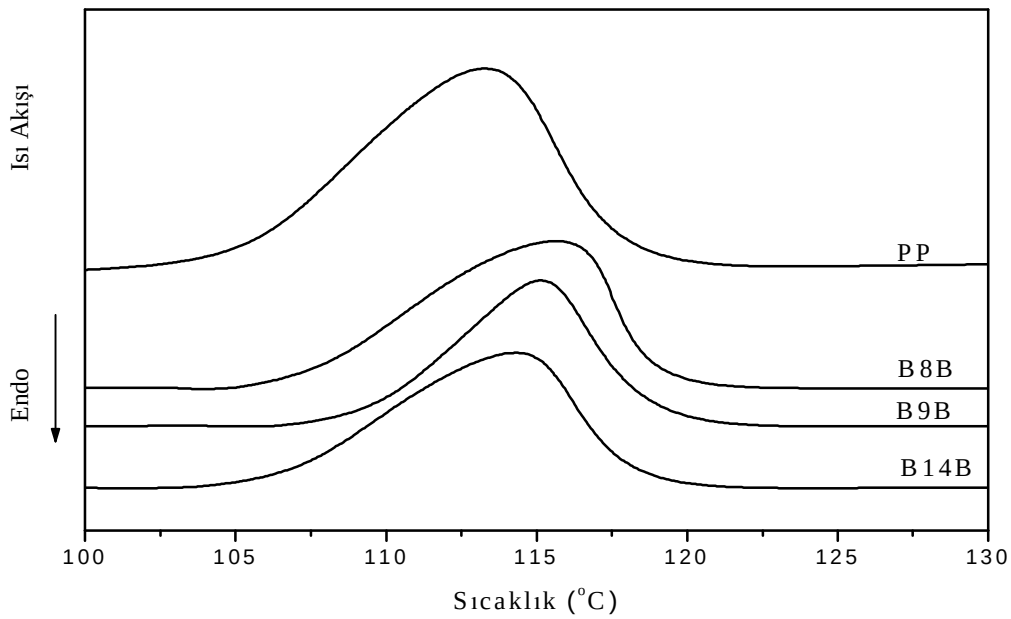
Şekil 4.16: PP, B2A, B3A, B4A, B13A'ye ait kristalizasyon ekzotermleri



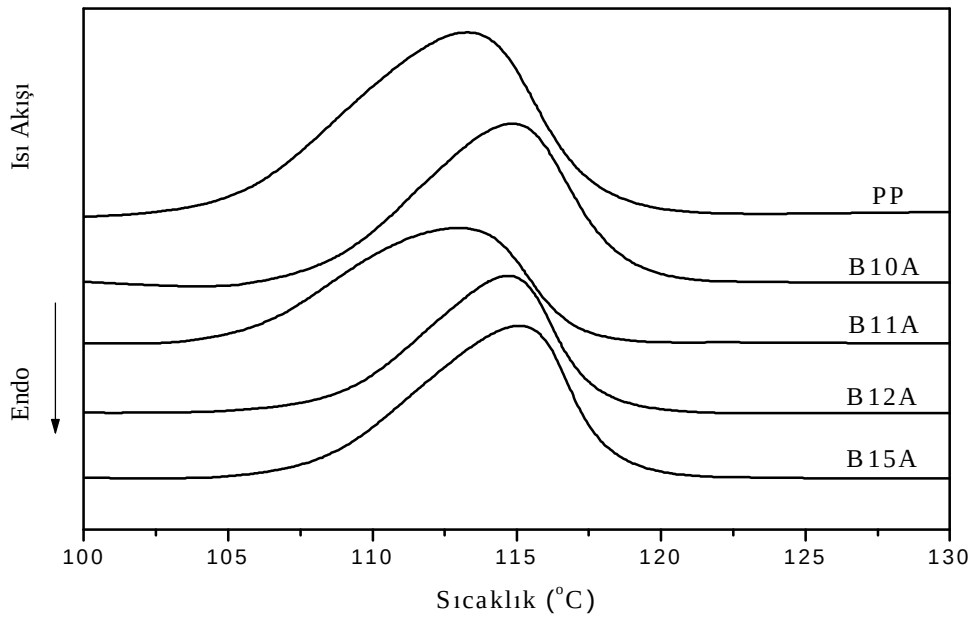
Şekil 4.17: PP, B2B, B3B, B4B, B13B'ye ait kristalizasyon ekzotermleri



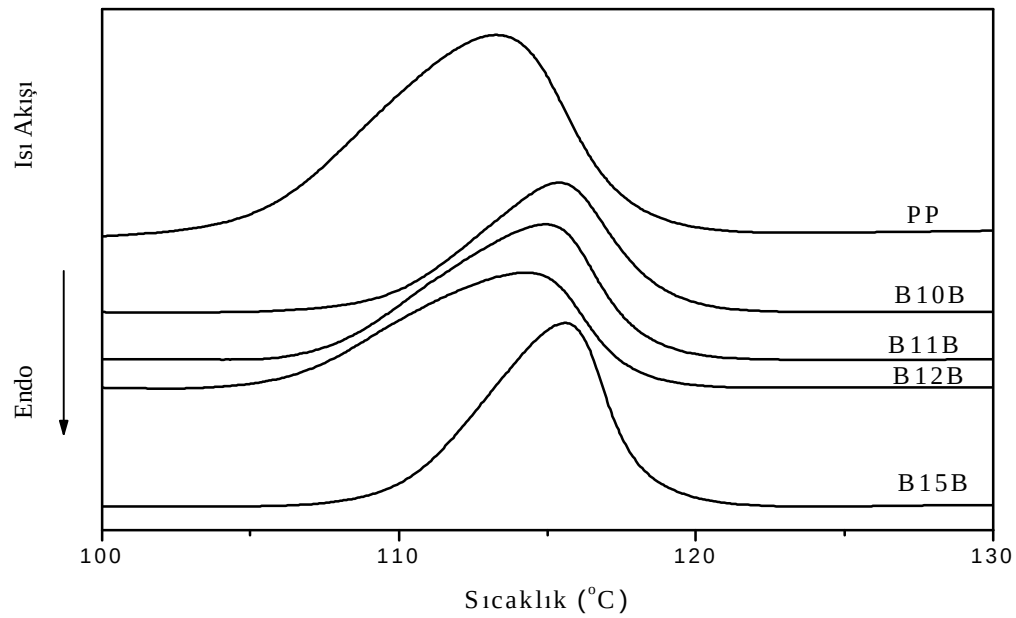
Şekil 4.18: PP, B7A, B8A, B9A, B14A'ya ait kristalizasyon ekzotermleri



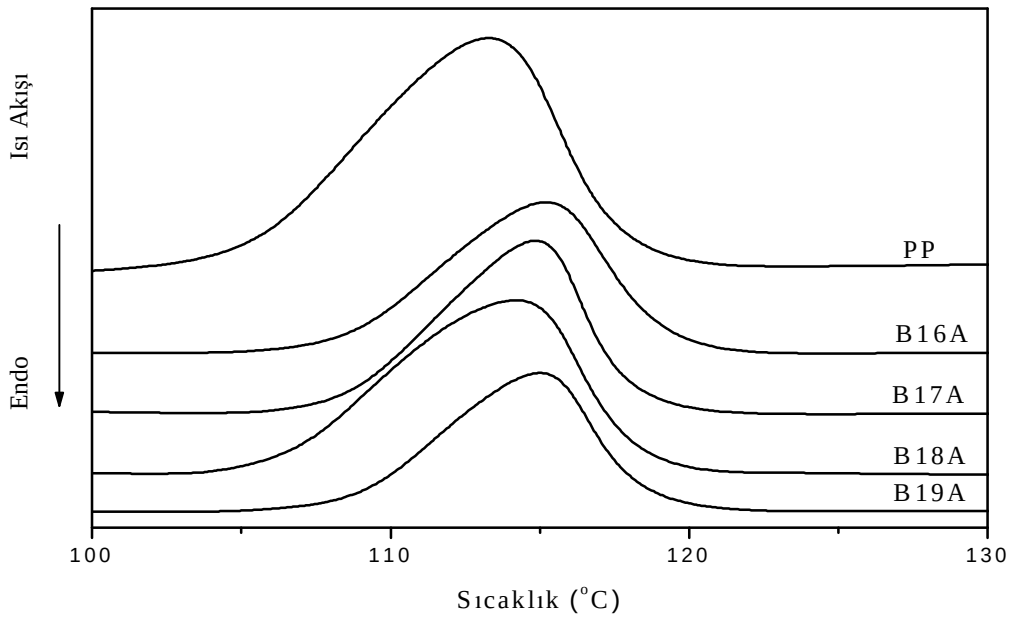
Şekil 4.19: PP,B8B, B9B, B14B'ye ait kristalizasyon ekzotermleri



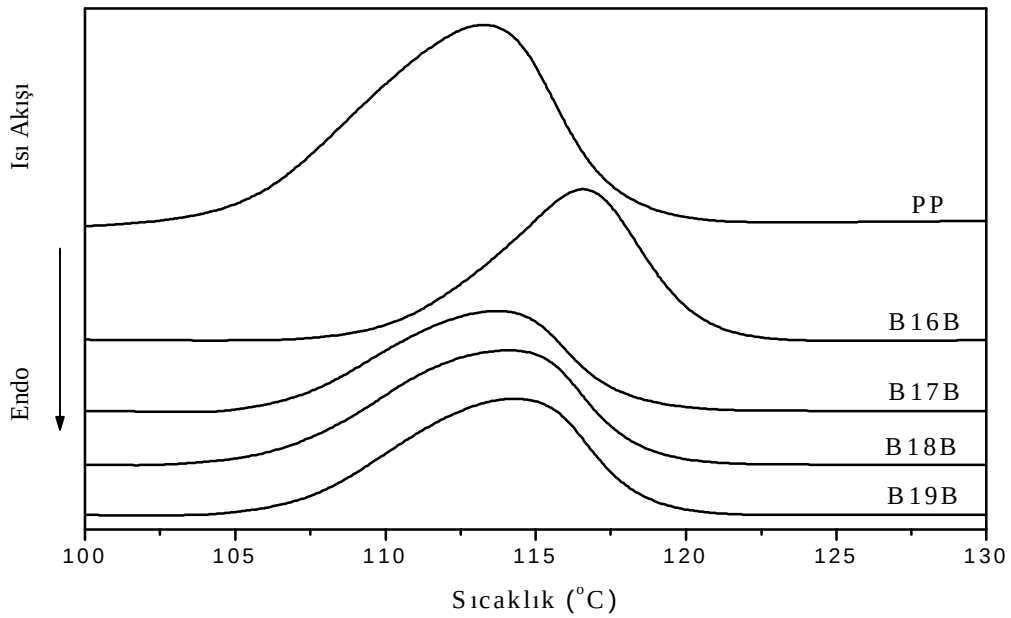
Şekil 4.20: PP, B10A, B11A, B12A, B15A'ya ait kristalizasyon ekzotermleri



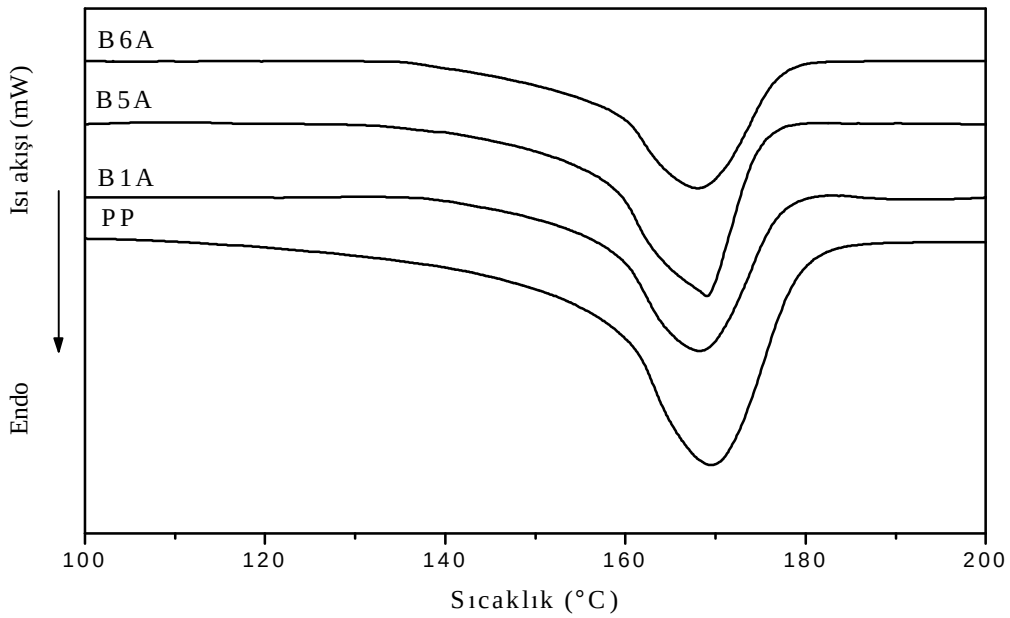
Şekil 4.21: PP, B10B, B11B, B12B, B15B'ye ait kristalizasyon ekzotermleri



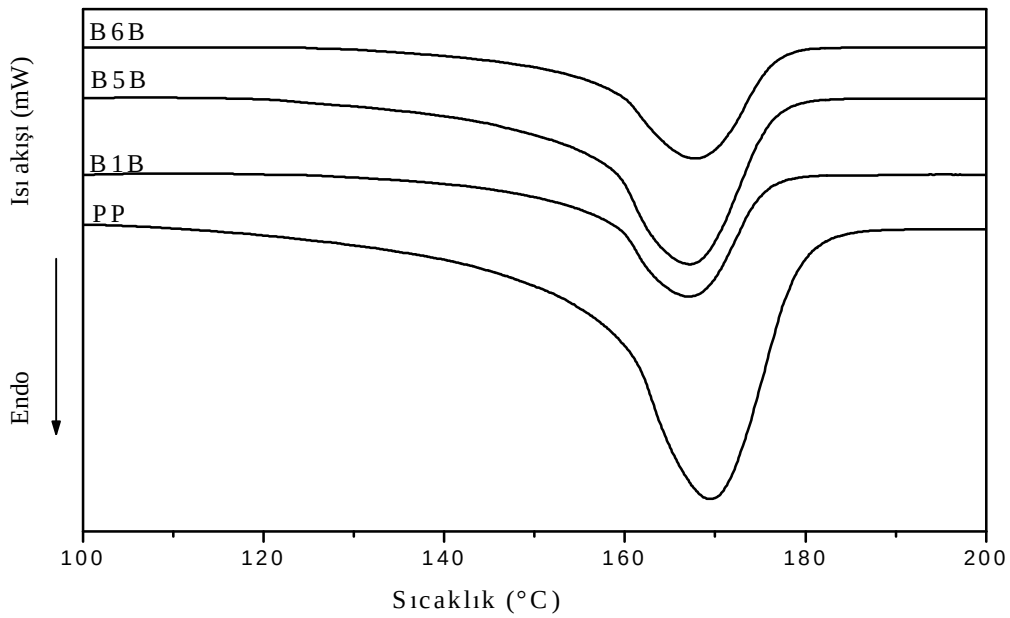
Şekil 4.22: PP, B16A, B17A, B18A, B19A'ya ait kristalizasyon ekzotermleri



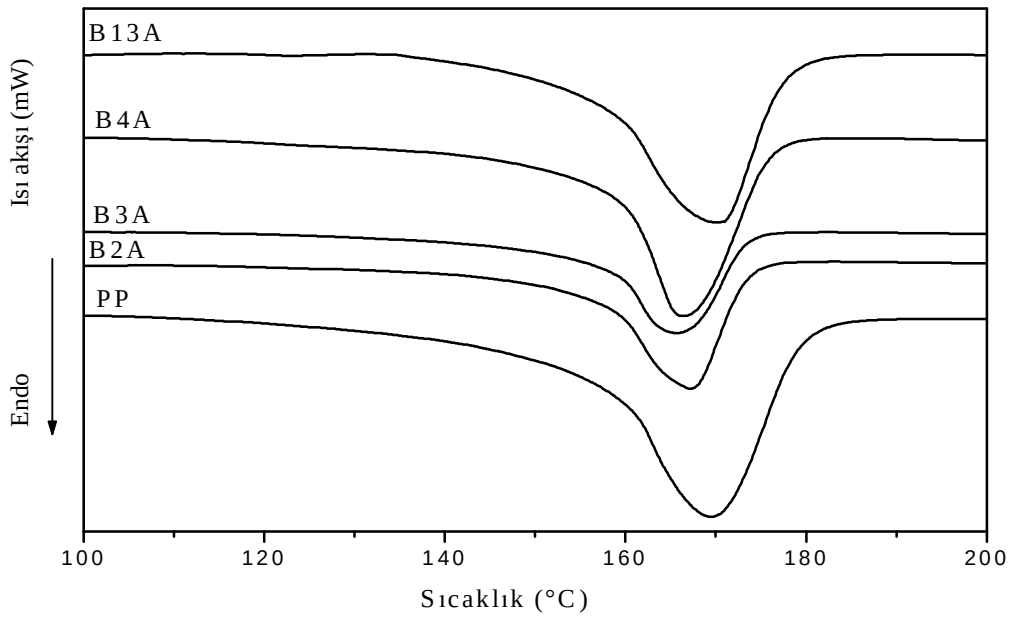
Şekil 4.23: PP, B16B, B17B, B18B, B19B'ye ait kristalizasyon ekzotermleri



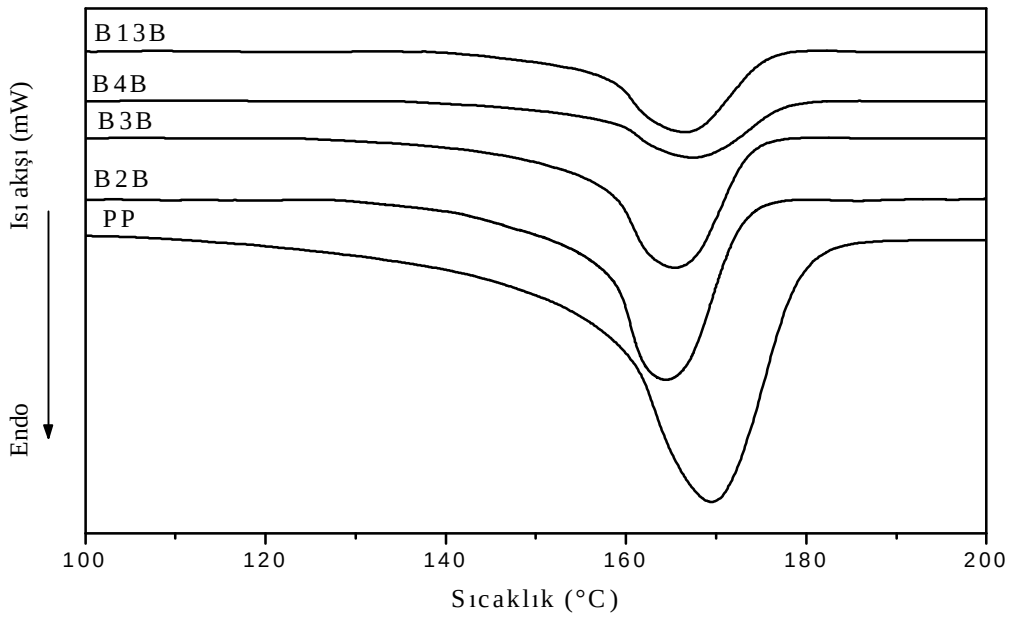
Şekil 4.24: PP, B1A, B5A, B6A'ya ait 2.erime endotermleri



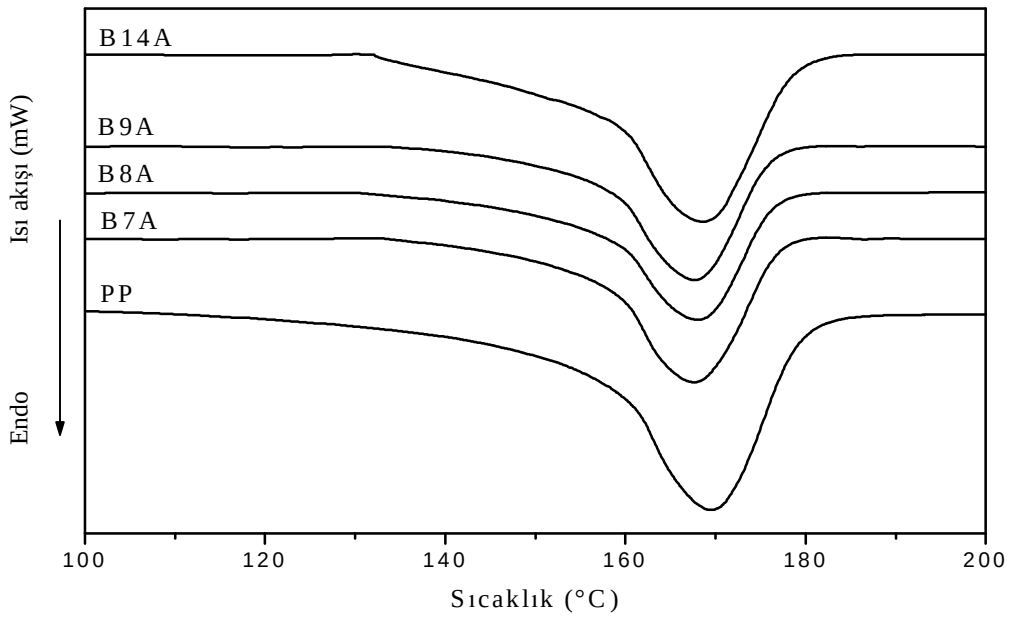
Şekil 4.25: PP, B1B, B5B, B6B'ya ait 2.erime endotermleri



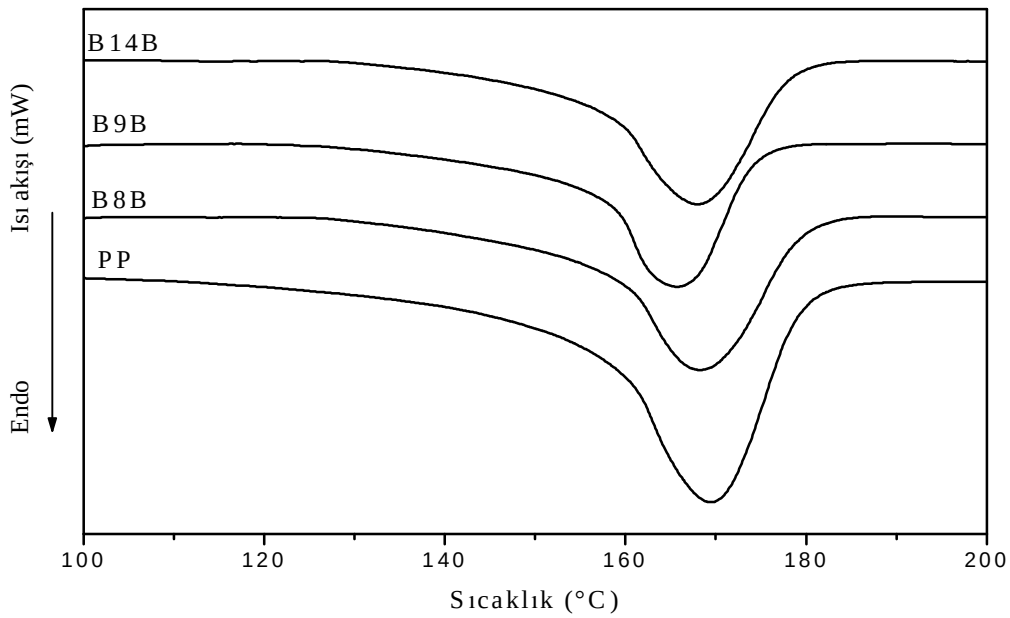
Şekil 4.26: PP, B2A, B3A, B4A, B13A'ya ait 2.erime endotermleri



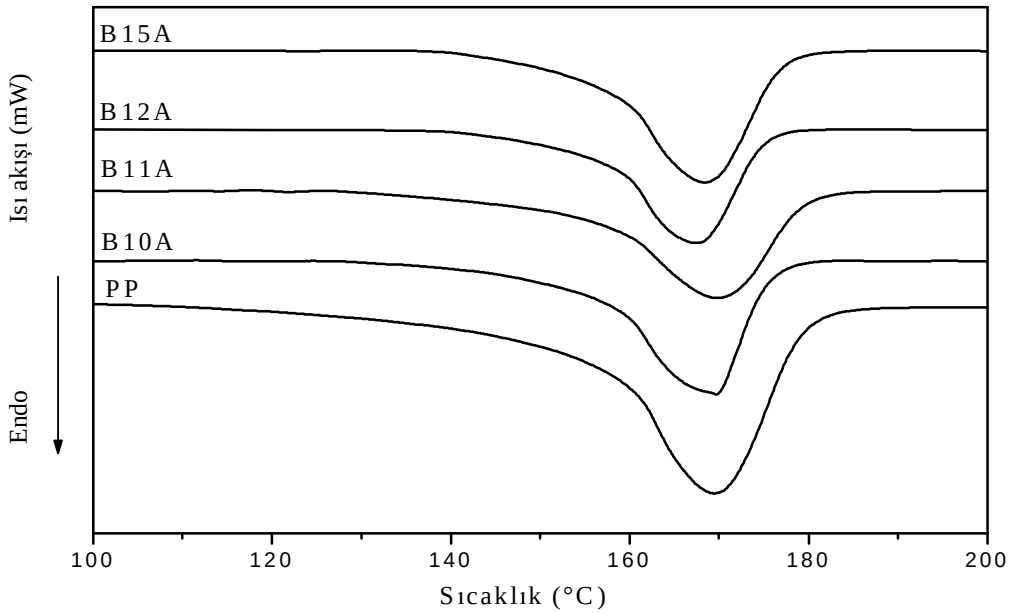
Şekil 4.27: PP, B2B, B3B, B4B, B13B'ya ait 2.erime endotermleri



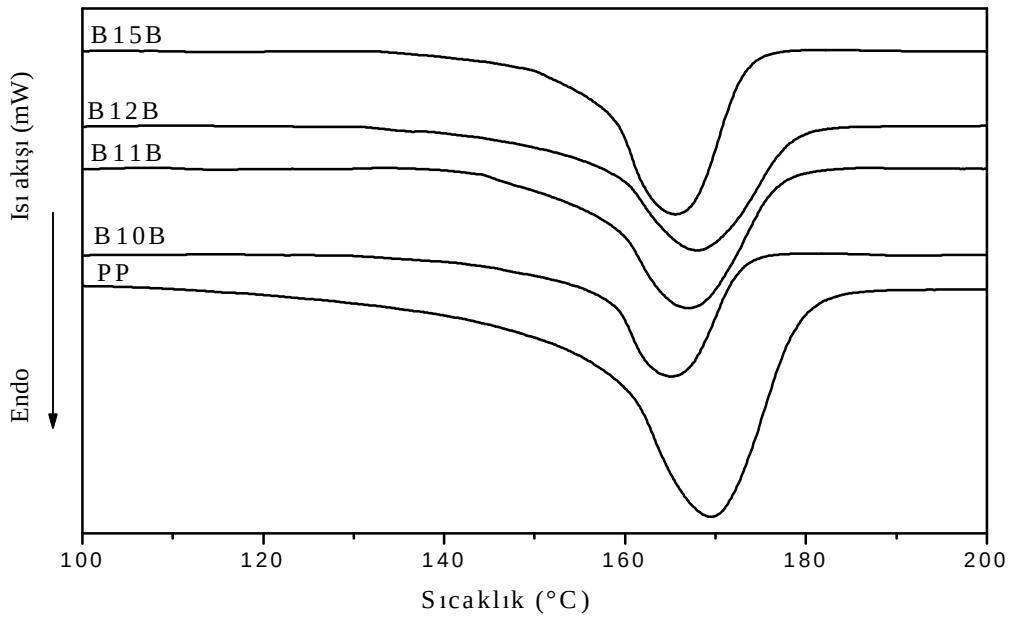
Şekil 4.28: PP, B7A, B8A, B9A, B14A'ya ait 2.erime endotermleri



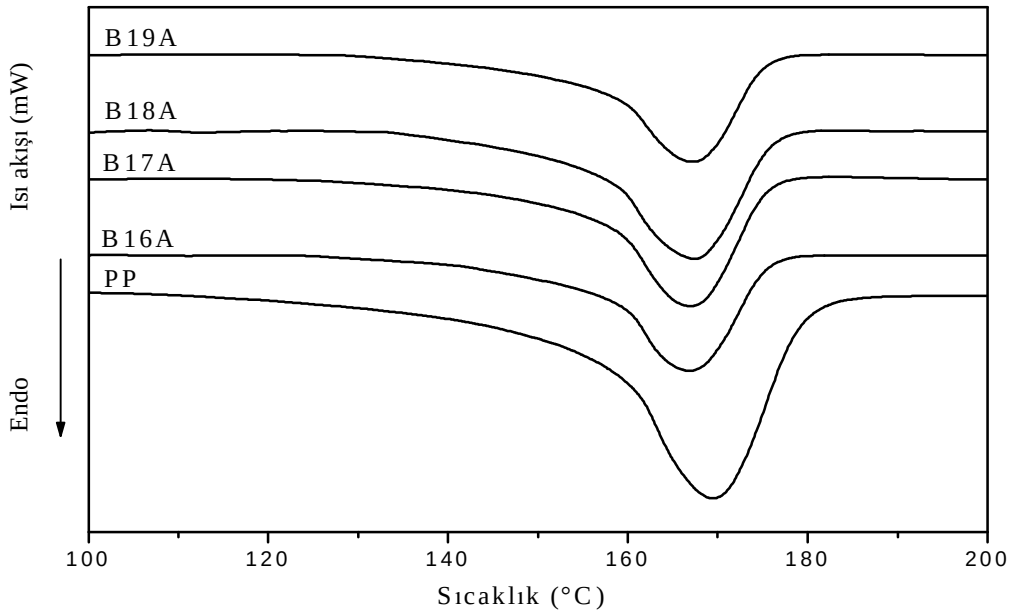
Şekil 4.29: PP, B7B, B8B, B9B, B14B'ya ait 2.erime endotermleri



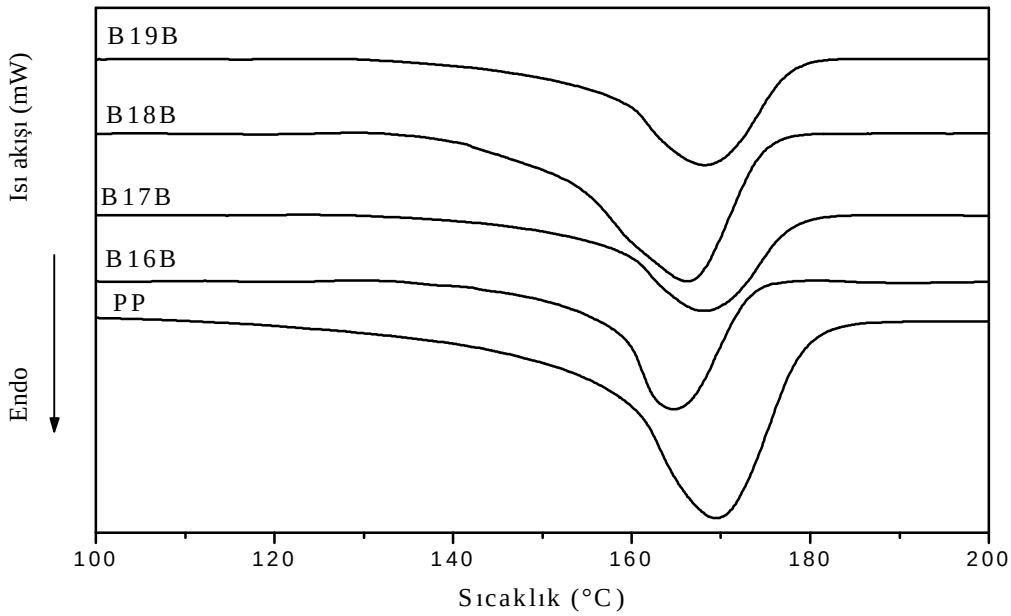
Şekil 4.30: PP, B10A, B11A, B12A, B15A'ya ait 2.erime endotermleri



Şekil 4.31: PP, B10B, B11B, B12B, B15B'ya ait 2.erime endotermleri



Şekil 4.32: PP, B16A, B17A, B18A, B19A'ya ait 2.erime endotermleri



Şekil 4.33: PP, B16B, B17B, B18B, B19B'ya ait 2.erime endotermleri

Polipropilen yarı kristalin bir polimerdir. Literatürde yapılan diğer harman çalışmalarında görüldüğü gibi PP'nin kristalizasyonu sırasında, harmandaki 2. komponentin partikül büyüklüğü çok önemlidir. Büyüklük ne kadar küçük olursa, 2. komponent kristal çekirdeği oluşturucu (*nucleating agents)* olarak davranır. Özellikle nano boyutlu dolgu maddelerinin, diğer büyüklükteki bileşiklerden daha etkili olduğu görülmüştür [135-140]. Ayrıca Santana ve ark., çalışmalarında polipropilenin harmanda ana bileşen olduğu durumlarda kristalizasyon davranışının çok etkilenmediği görülmüştür. PP'nin miktar olarak az olan bileşen ve partikül büyüklüğünün yaklaşık 1-2μm olması durumunda diğer polimer matriksi içinde dağılarak, kristallenme mekanizması değişecektir [141].

Erime piklerine bakıldığında, poliporopilenin harmanlarında saf polipropilene göre daha düşük bir sıcaklıkta eridiği görülmüştür. Ancak bu fark en fazla 5°C civarındadır. TPU'nun %10'dan %30'a arttırılması da belirgin bir değişime neden olmamıştır. Literatürdeki PP harmanları ile ilgili çalışmalarda, polipropilen-polistiren harmanlarında, maleik anhidritin uyumlaştırıcı olarak kullanılması durumunda da bir etki görülmemiş, uyumlaştırıcı oranının arttırılmasına rağmen erime sıcaklığının değişmediği görülmüştür [142].

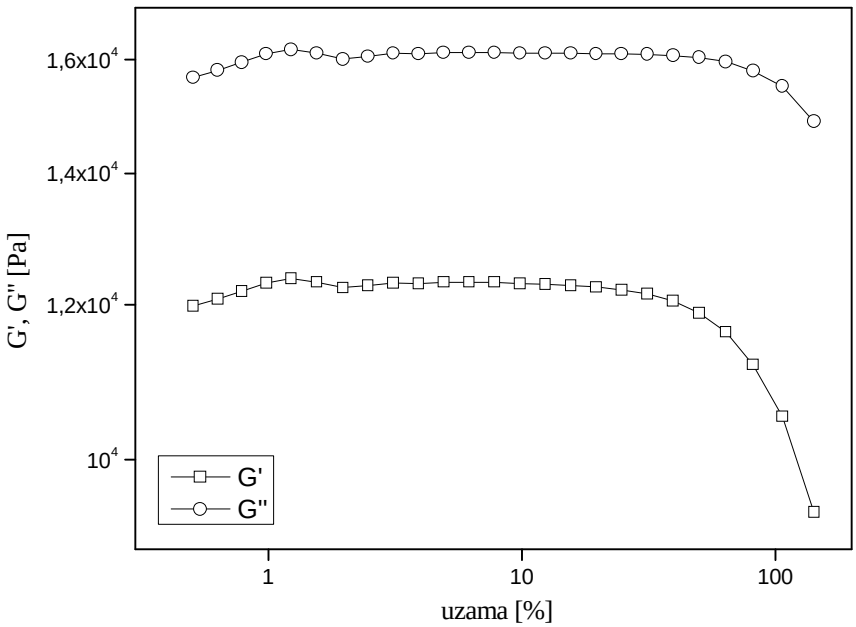
Başka bir çalışmada polipropilen-novolak harmanında, PP'nin kristalizasyonu incelenmiş, uyumlaştırıcı kullanılmadan yapılan denemelerde novolak partiküllerinin, etkili çekirdek oluşturucu olarak davranarak harman içersindeki PP bileşeninin kristallenmesini hızlandırdığı görülmüştür. Novolak partiküllerinin boyutları küçüldükçe, PP'nin kristallenmesinde daha da etkili olduğu belirtilmiştir [133].

4.4.2. Reoloji

4.4.3.1 Harman örneklerinin uzama testi sonuçları

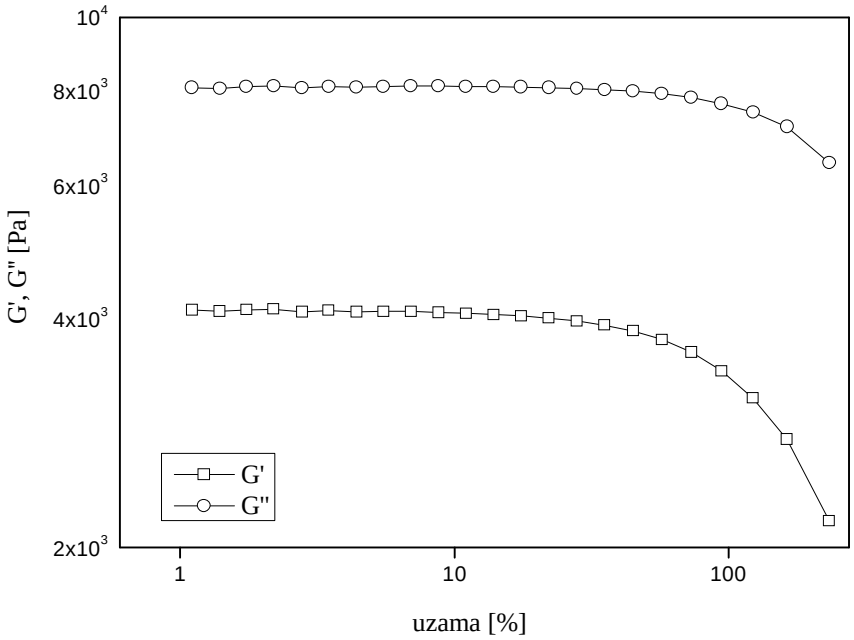
Hazırlanan polimer harmanlarının viskoelastik davranışlarının incelendiği reoloji testlerinde, ilk olarak uzama testi sonuçları verilmiştir.Şekil 4.34-4.71'de polipropilenin ve örneklerin uzamaları ile, saklanan modül (G') ve kayıp modüllerinin (G'') değişimleri verilmiştir.

Polipropilen, lineer zincir yapılı bir polimerdir. Denemelerde kullanılan PP'nin eriyik akış indisi değeri 2-3,5 g/10 dk'dır. Bu da yüksek viskozite ve yüksek molekül ağırlığına sahip olduğunu gösterir. Şekil 4.34'de PP'nin saklanan modül (G') değerinin, kayıp modül değerinden çok daha düşük olduğu ve örneğin saklanan modülünün %1,5-% 40 uzama değerleri arasında sabit olduğu görülmektedir. Bu bölge, viskoelastik malzemelerin reolojik karakterizasyonunda, lineer viskoelastik (LVE) yada Newtonian davranışın gözlendiği bölgedir [143]. Artan uzama değeri ile bu davranıştan saparak non-Newtonian davranışa geçer ve modül değeri hızla azalır. Bu bölge non-lineer viskoelastik (NLVE) bölgedir. Harmanlarda kullanılan polipropilen için Newtonian plato ~ % 40 uzamaya kadar gitmektedir.

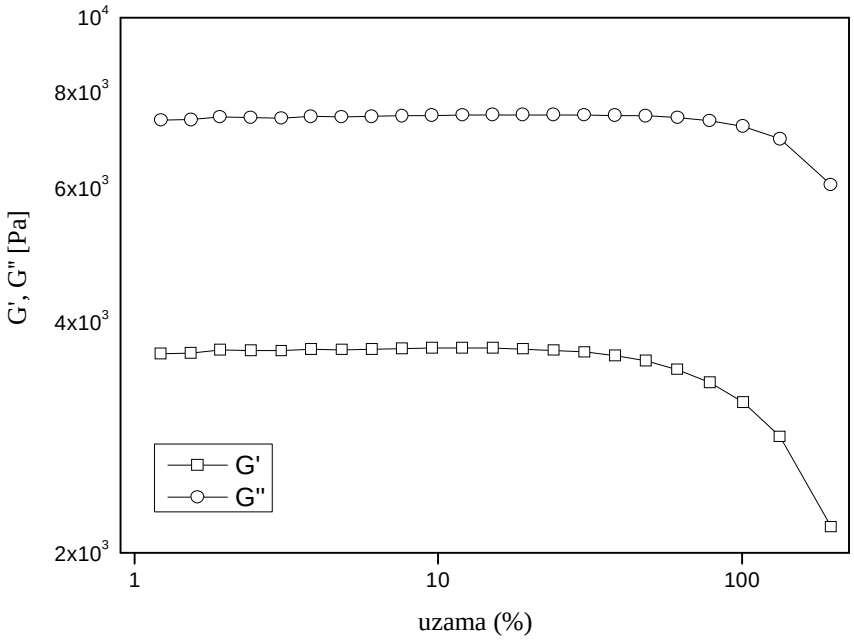


Şekil 4.34: Polipropilenin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi

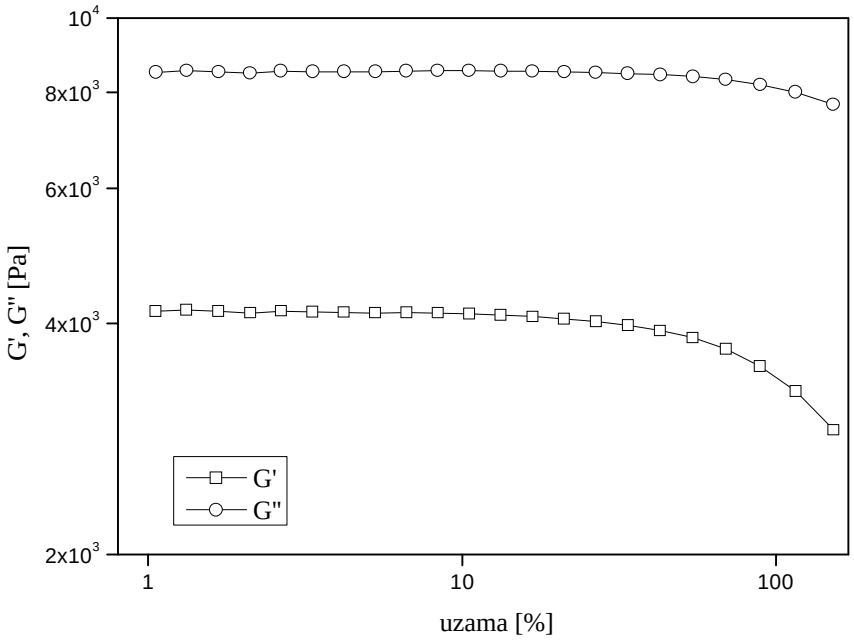
Termoplastik poliüretanlar, modül değerleri daha düşük olmakla beraber, daha yüksek uzama değerlerine kadar Newtonian davranış gösterirler [145,146]. Şekil 4.35-4.53 arasında %90 PP - %10 TPU oranında hazırlanan harmanlara ait grafikler verilmiştir. Bu orandaki harmanların modül değerleri de daha geniş bir aralıkta (daha yüksek uzama değerine kadar) sabit kalmaktadır. Ayrıca modül değerleri de PP'nin modül değerlerinden daha düşük olarak belirlenmiştir. Bu değerlerin düşük olması harmanların PP'ye oranla daha yumuşak bir yapıda olduğunu göstermektedir.



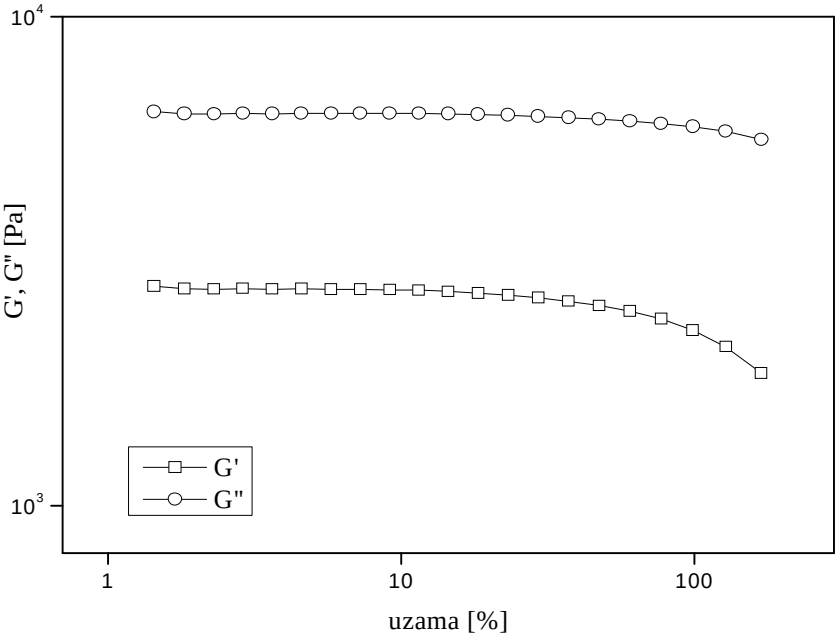
Şekil 4.35: B1A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



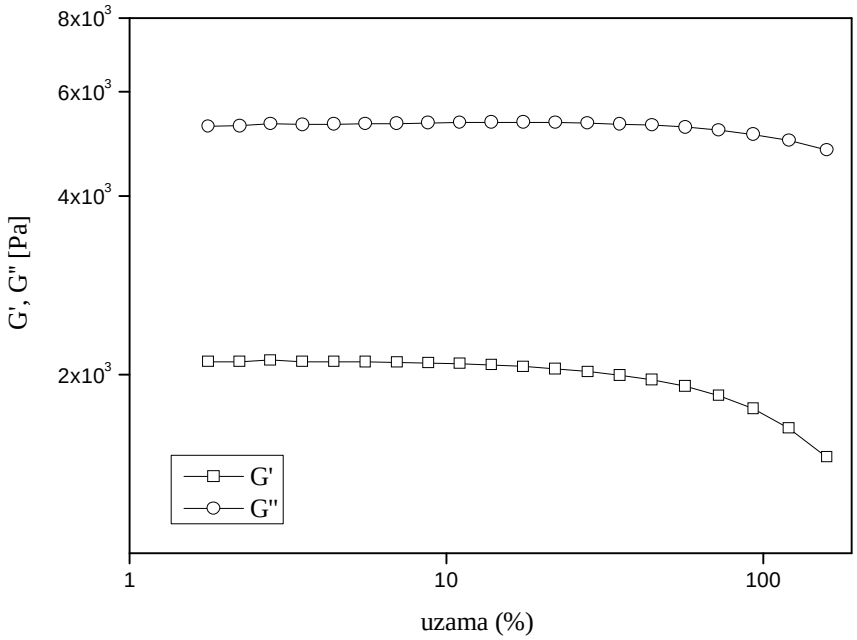
Şekil 4.36: B2A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



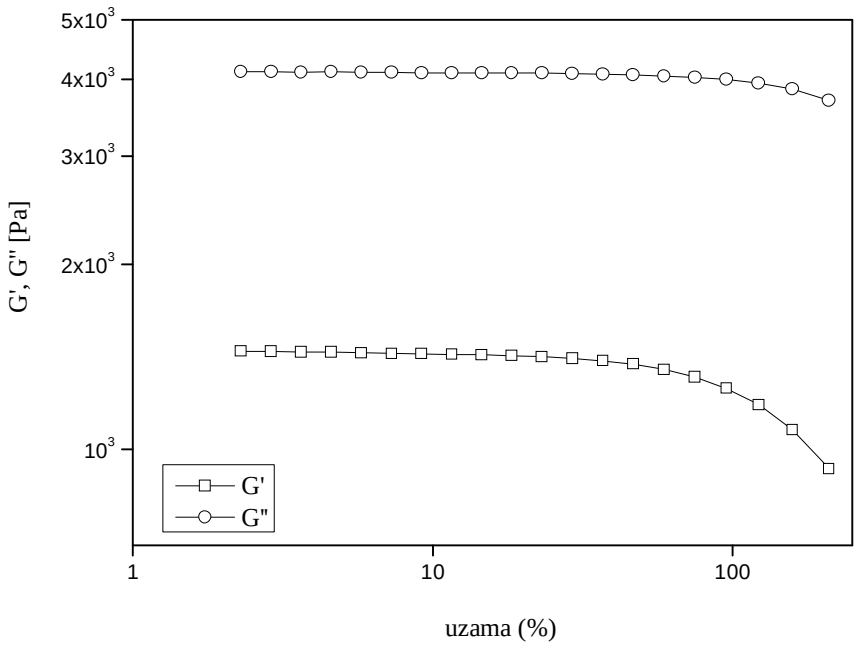
Şekil 4.37: B3A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



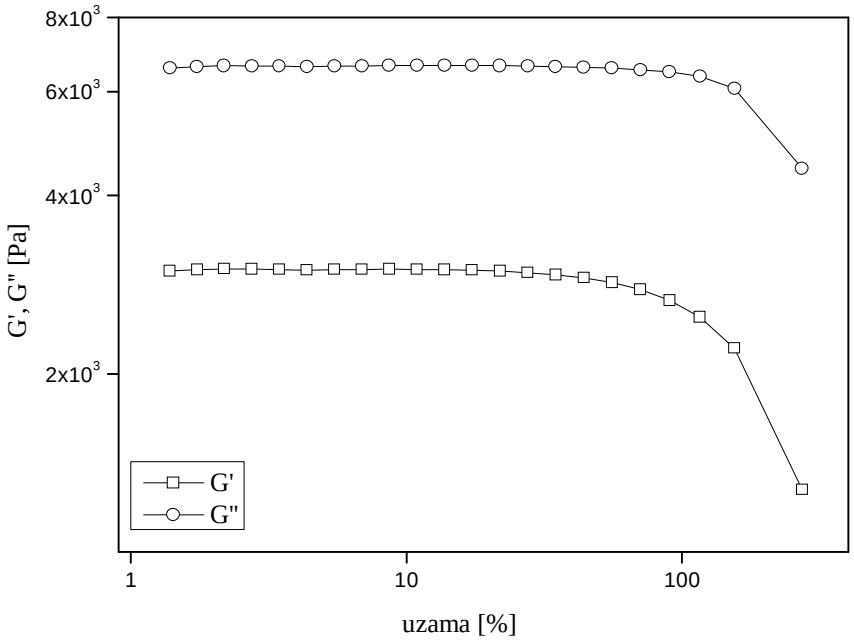
Şekil 4.38: B4A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



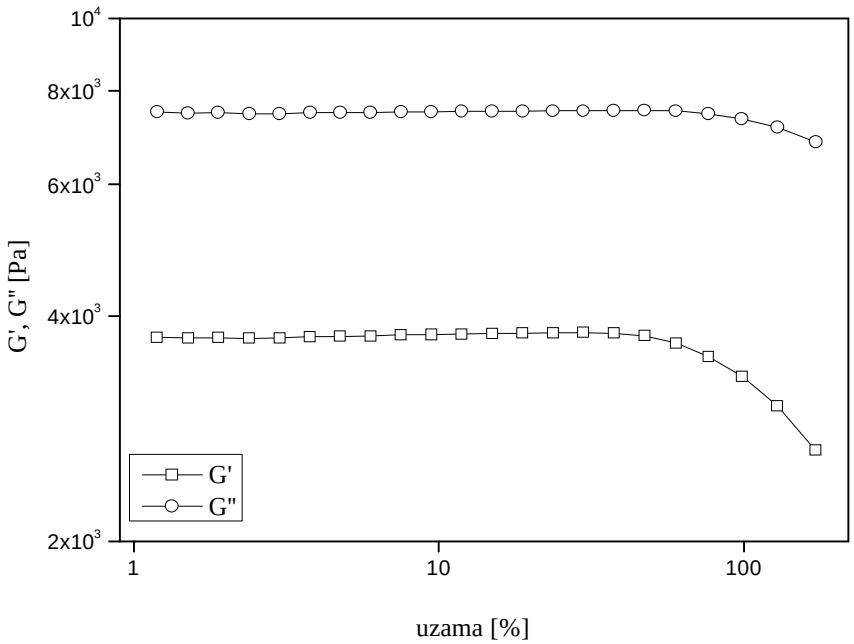
Şekil 4.39: B5A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



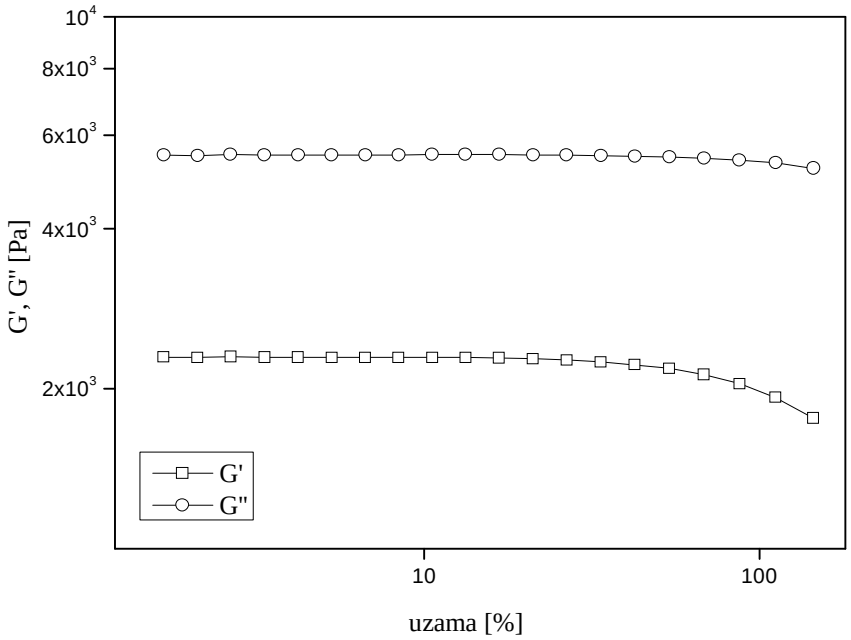
Şekil 4.40: B6A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



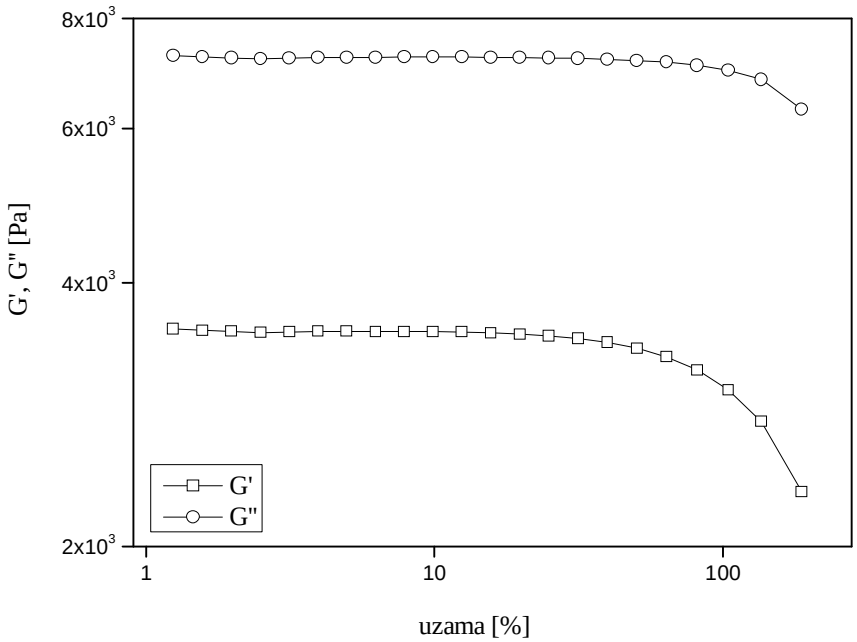
Şekil 4.41: B7A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



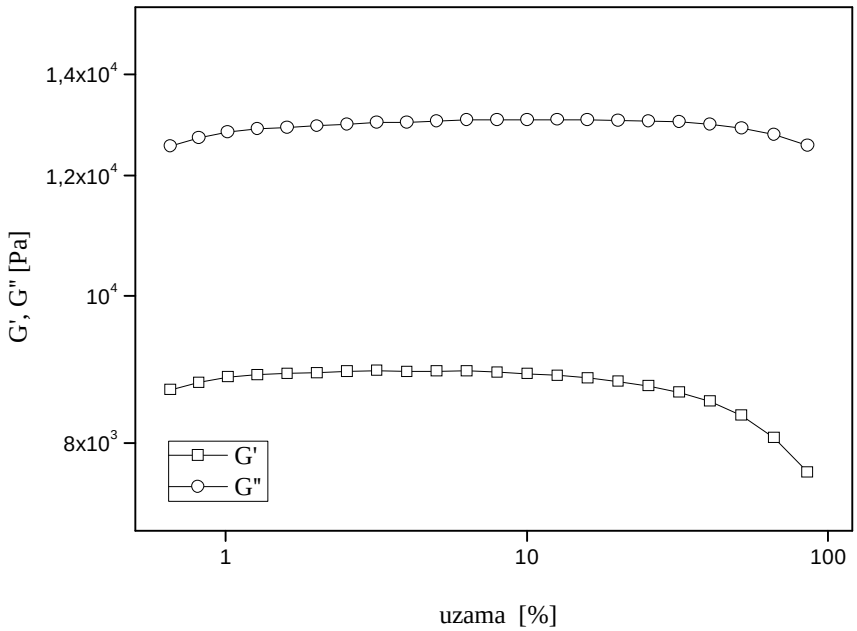
Şekil 4.42: B8A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



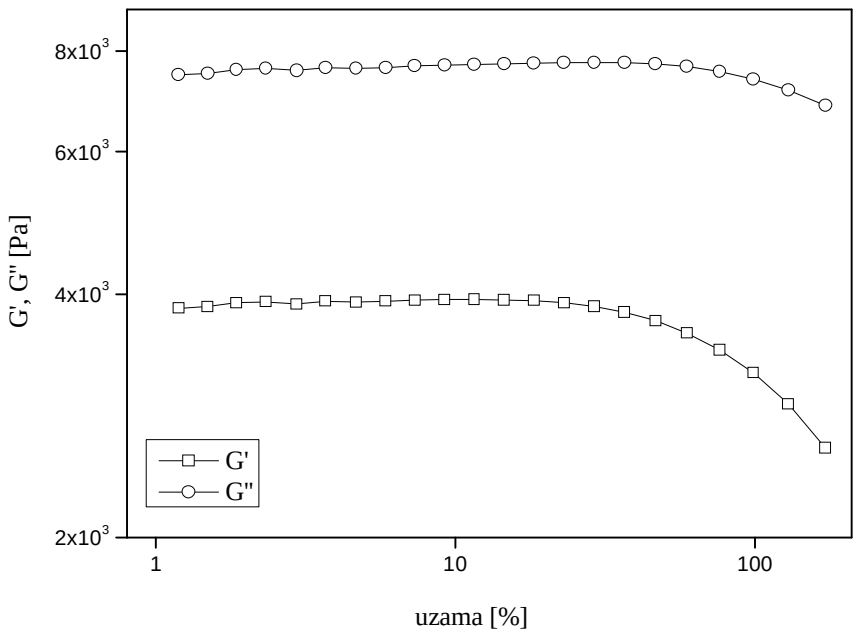
Şekil 4.43: B9A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



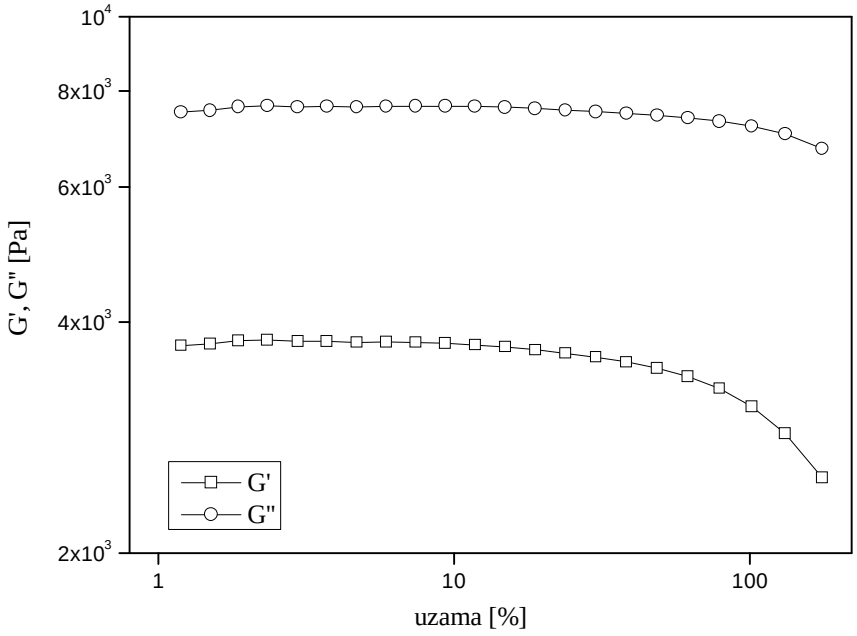
Şekil 4.44: B10A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



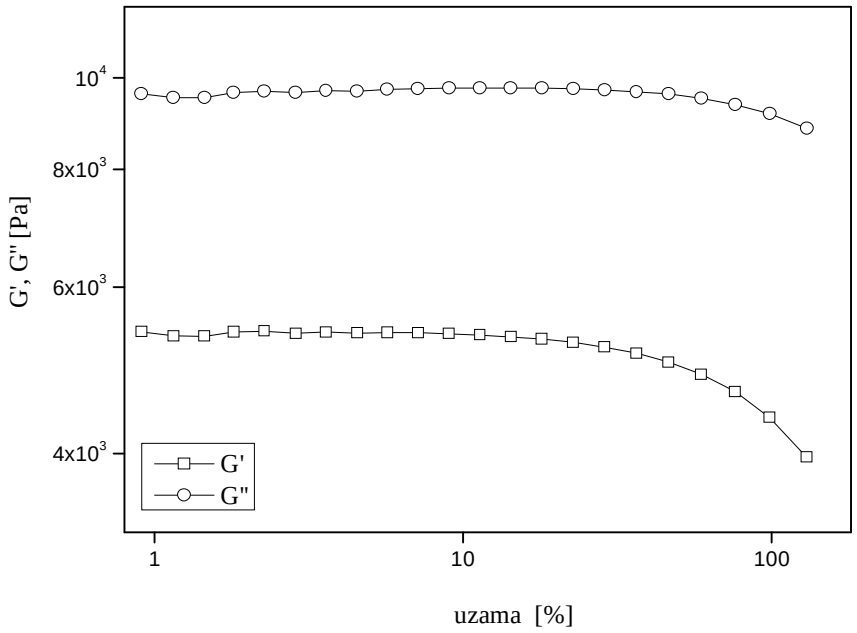
Şekil 4.45: B11A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



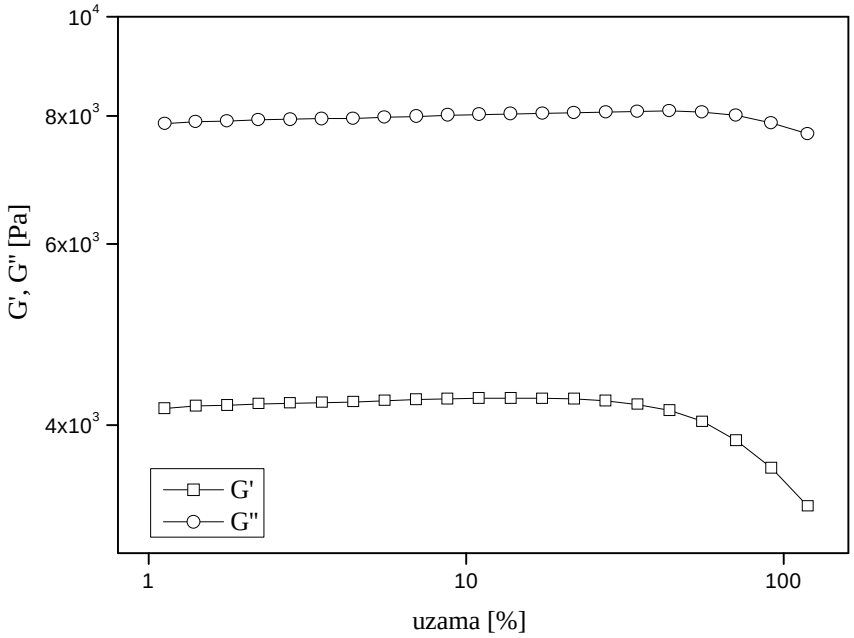
Şekil 4.46: B12A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



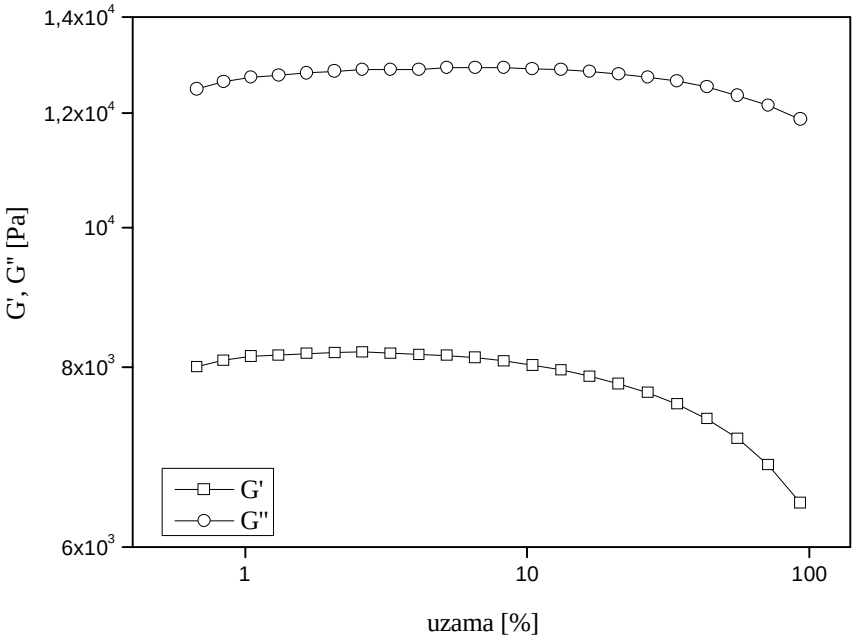
Şekil 4.47: B13A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



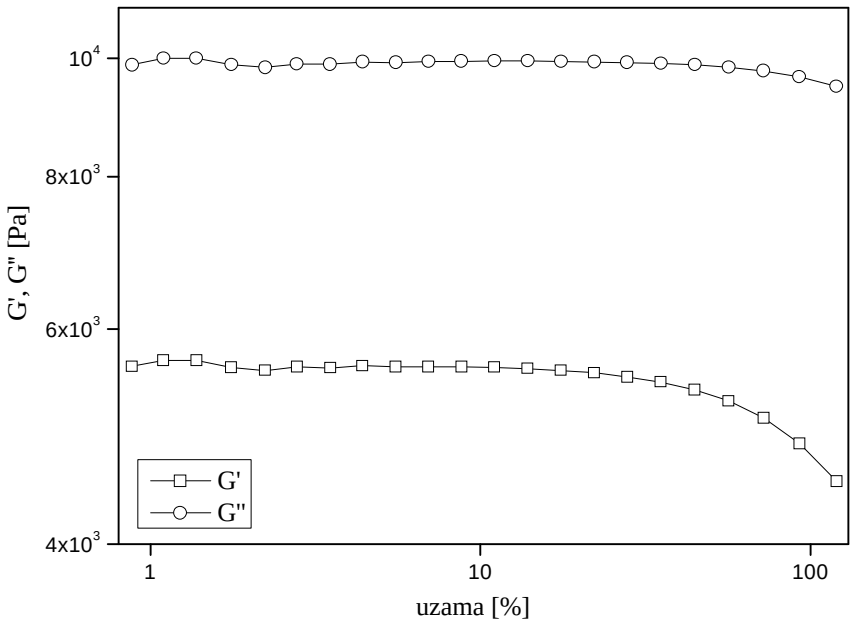
Şekil 4.48: B14A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



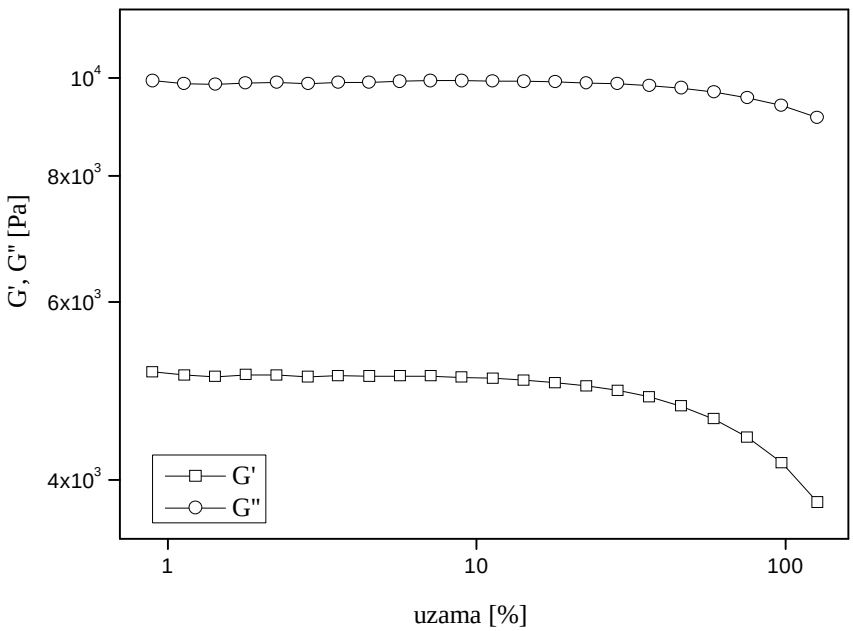
Şekil 4.49: B15A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



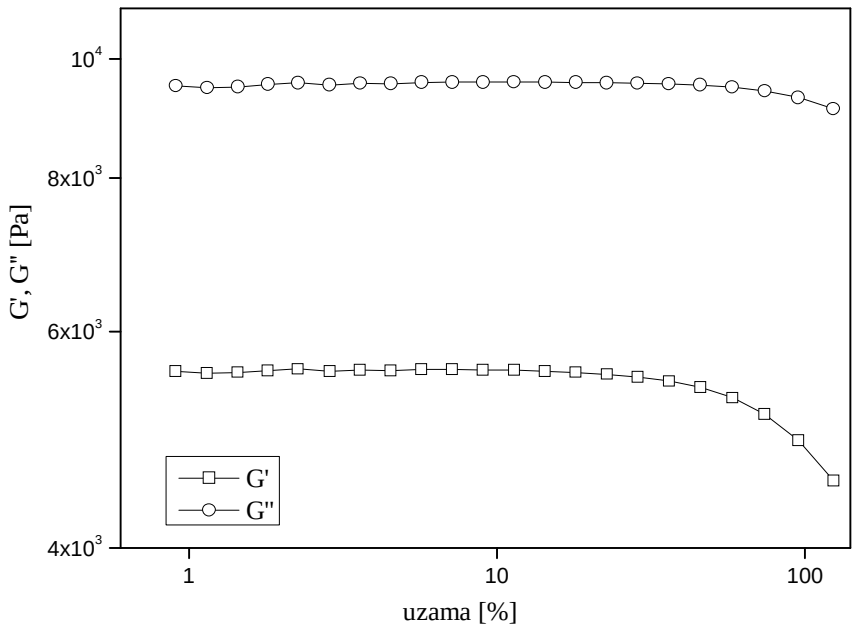
Şekil 4.50: B16A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



Şekil 4.51: B17A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



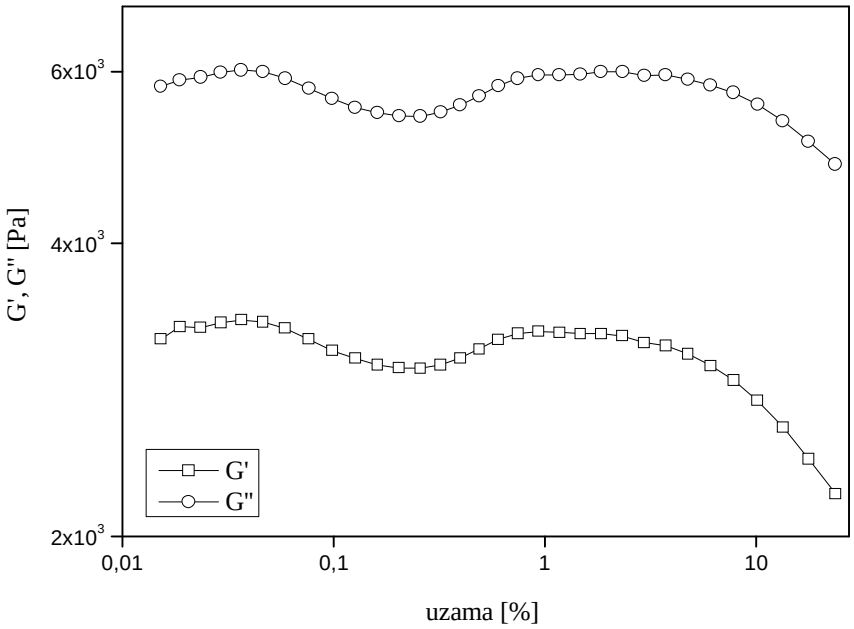
Şekil 4.52: B18A (% 90-% 10) örneğinin% uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



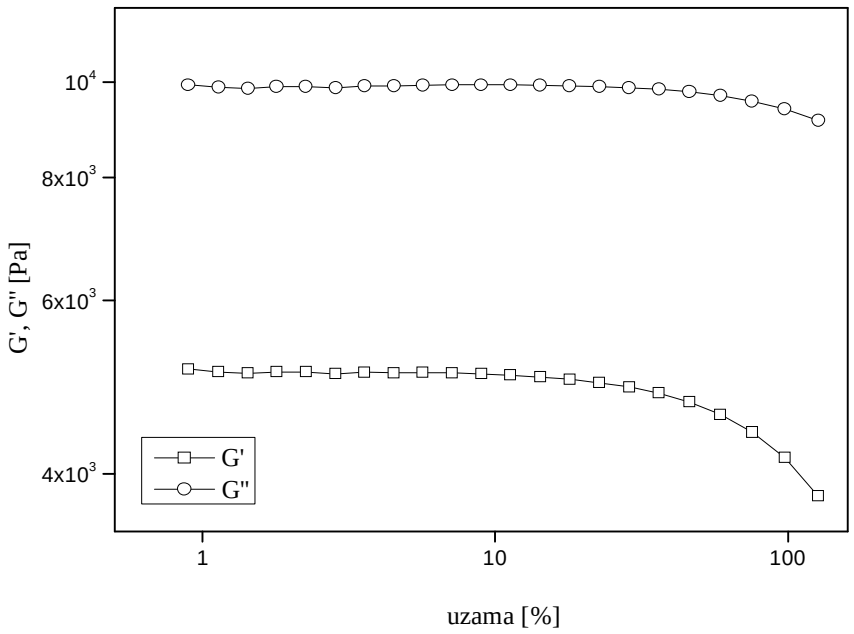
Şekil 4.53: B19A (% 90-% 10) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi

% 90 PP - %10 TPU örneklerinde genel olarak düşük uzama bölgelerinde, modülün değişmediği, yani örneklerin Newtonian davranış sergiledikleri fakat belirli bir uzama değerinden sonra, non-lineer (non-Newtonian) bölgeye geçtiği görülmektedir. (2-3-4-13) ve (7-8-9-14) nolu denemelerden elde edilen TPU'larla hazırlanan örneklerin uzama değerleri diğer gruplara oranla daha yüksek değerdedirler.

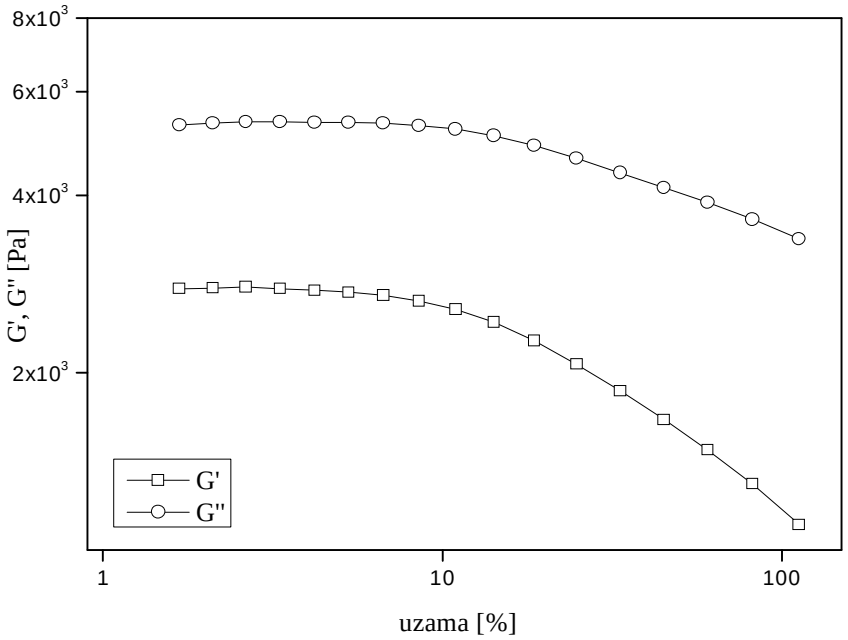
Şekil 4.54-4.71'de %70 PP- %30 TPU oranında hazırlanan örneklerin uzama ile modül değerlerinin değişimi verilmiştir. Artan TPU oranına karşılık örneklerin kritik uzama değerleri % 90 PP - %10 TPU örneklerine göre daha düşüktür.



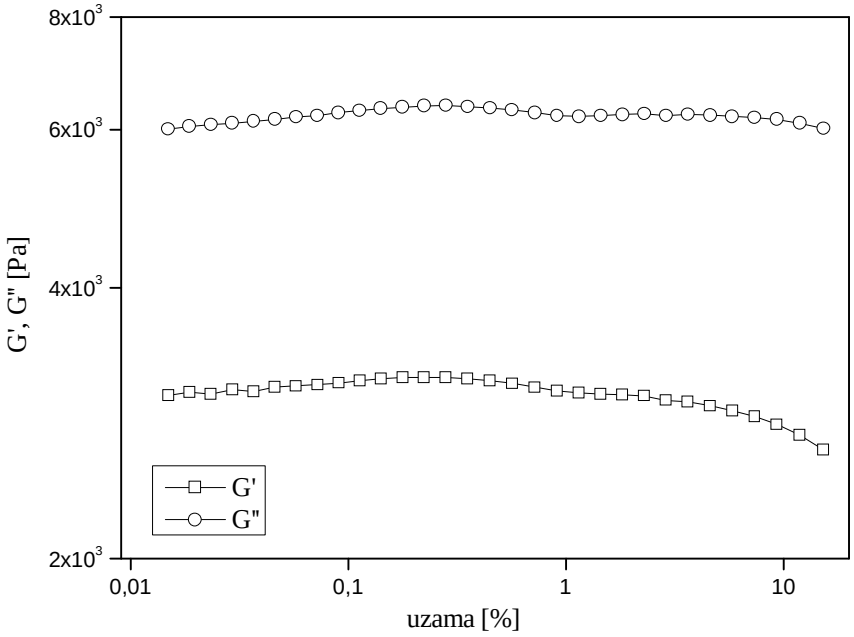
Şekil 4.54: B1B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



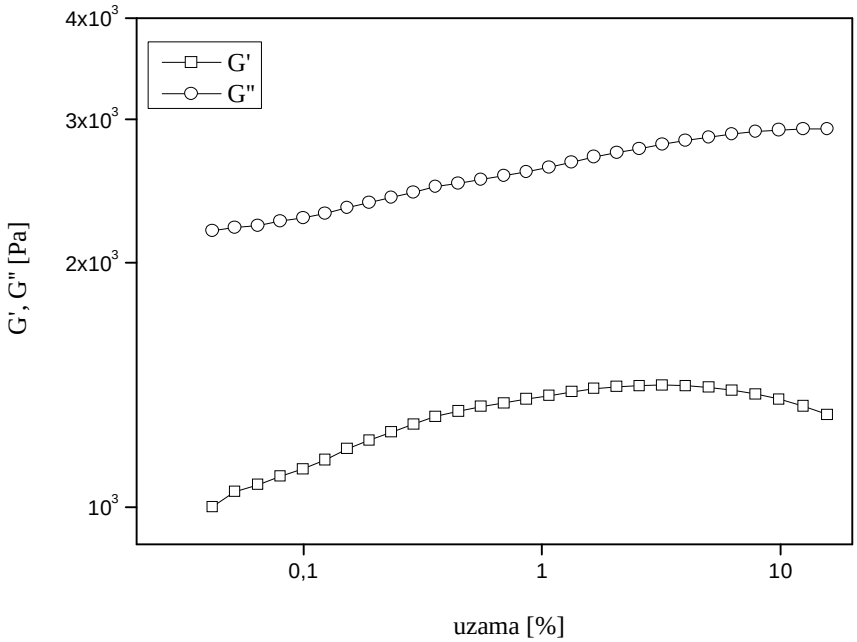
Şekil 4.55: B2B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



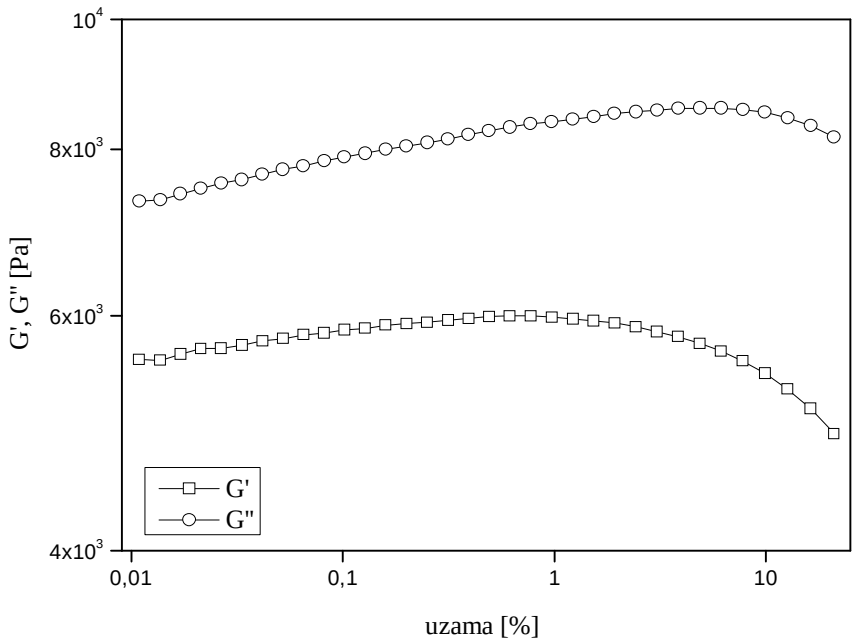
Şekil 4.56: B3B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



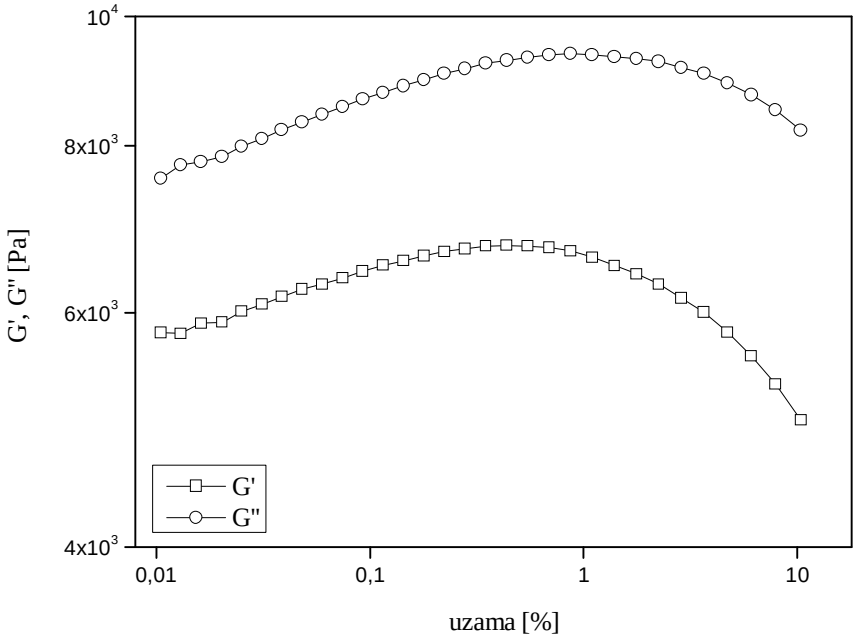
Şekil 4.57: B4B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



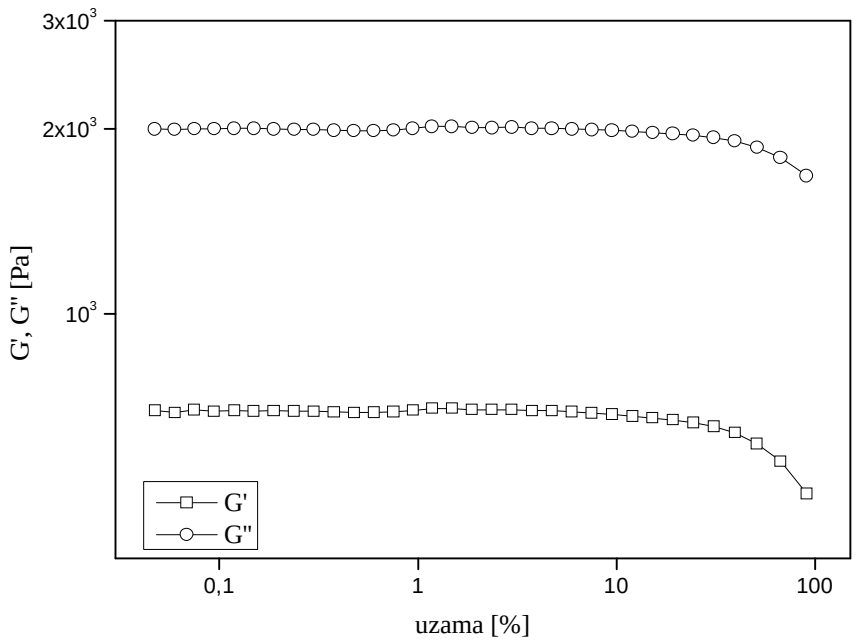
Şekil 4.58: B5B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



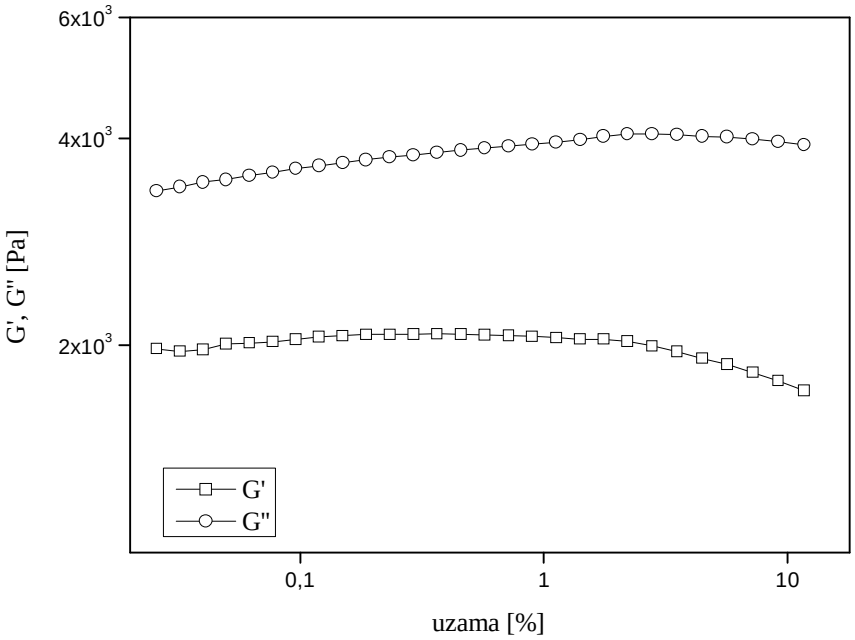
Şekil 4.59: B6B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



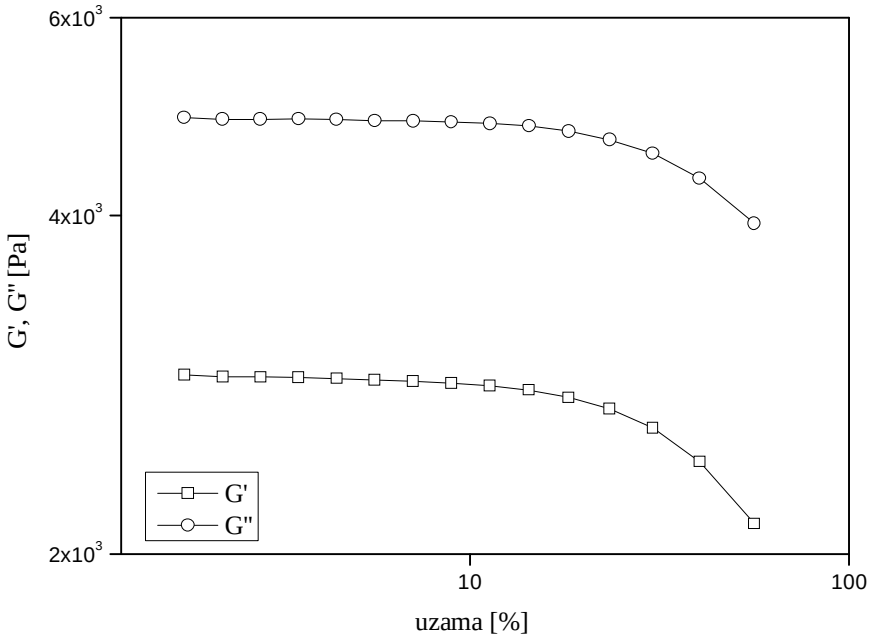
Şekil 4.60: B8B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



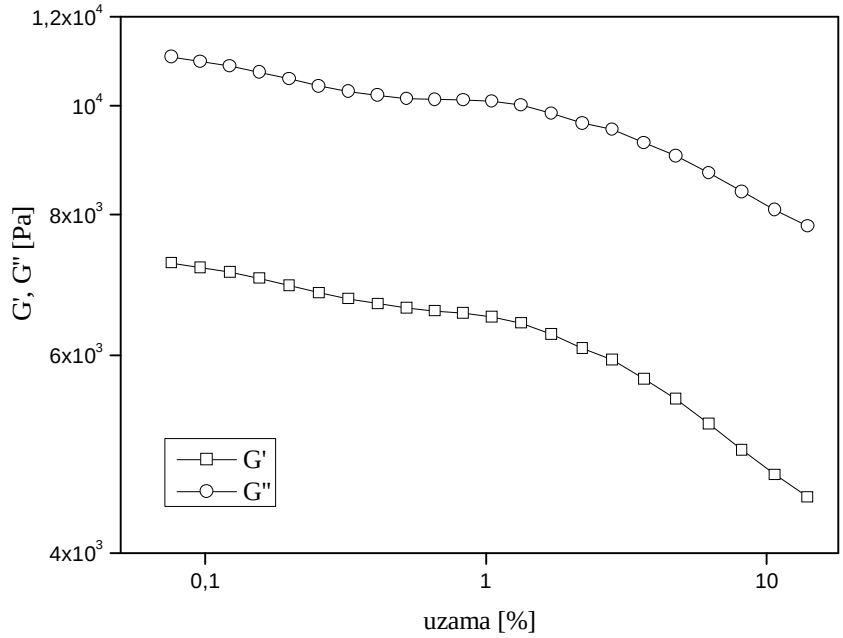
Şekil 4.61: B9B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



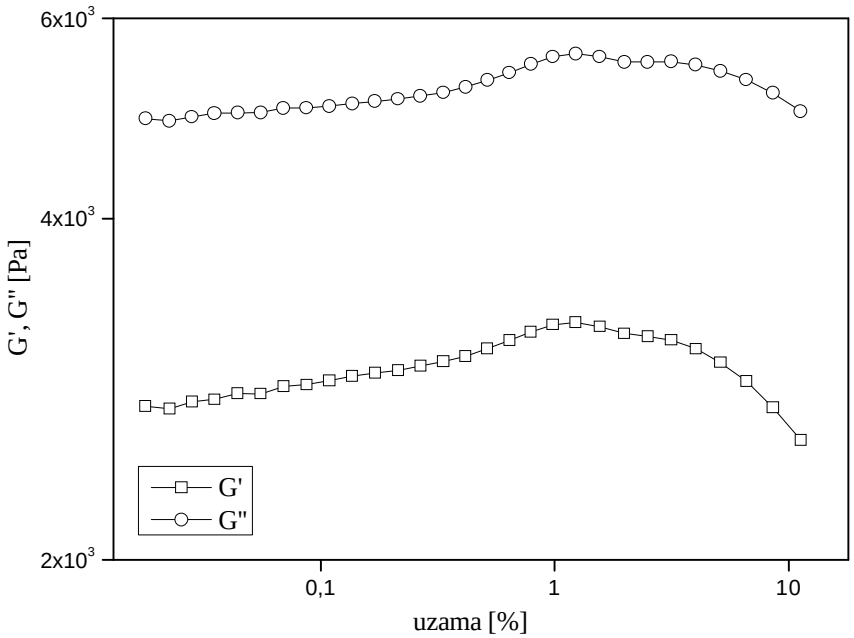
Şekil 4.62: B10B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



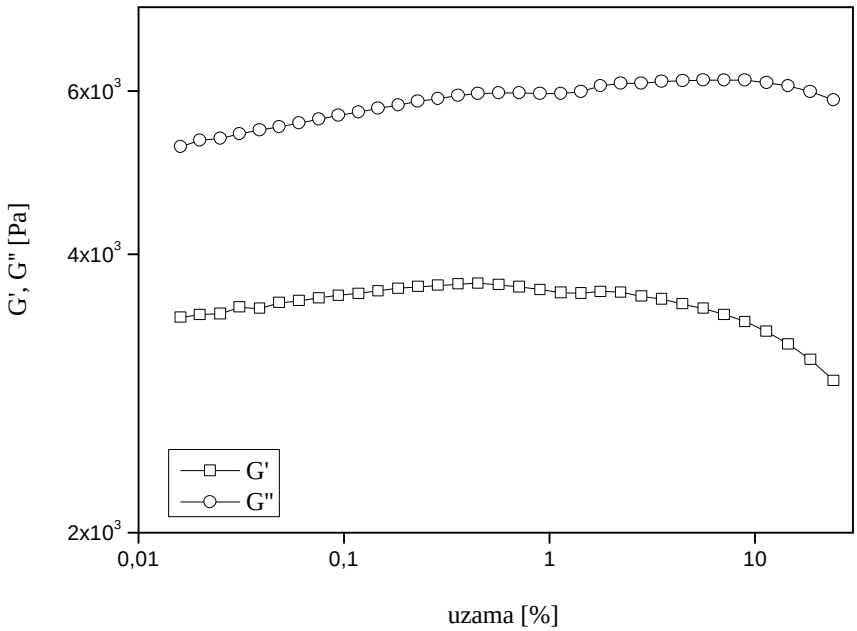
Şekil 4.63: B11B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



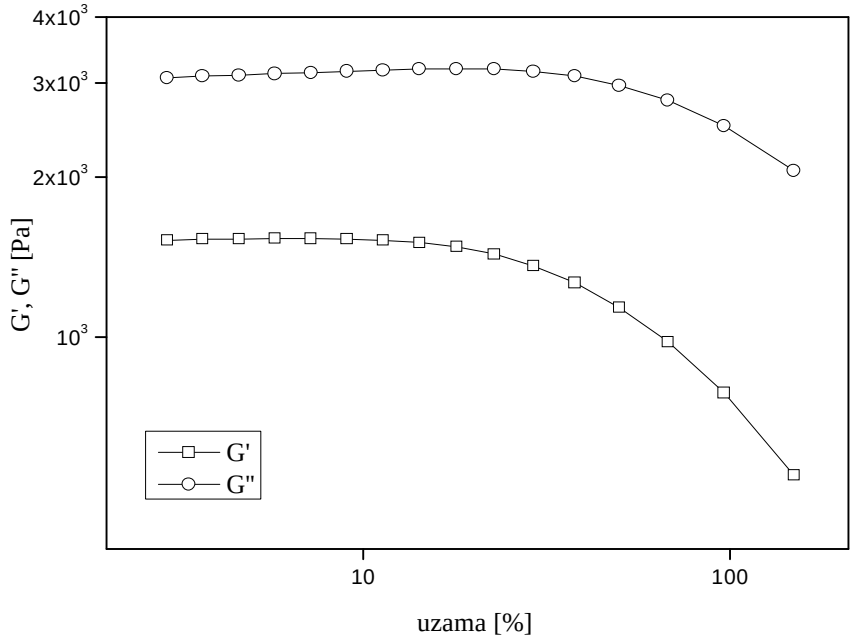
Şekil 4.64: B12B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



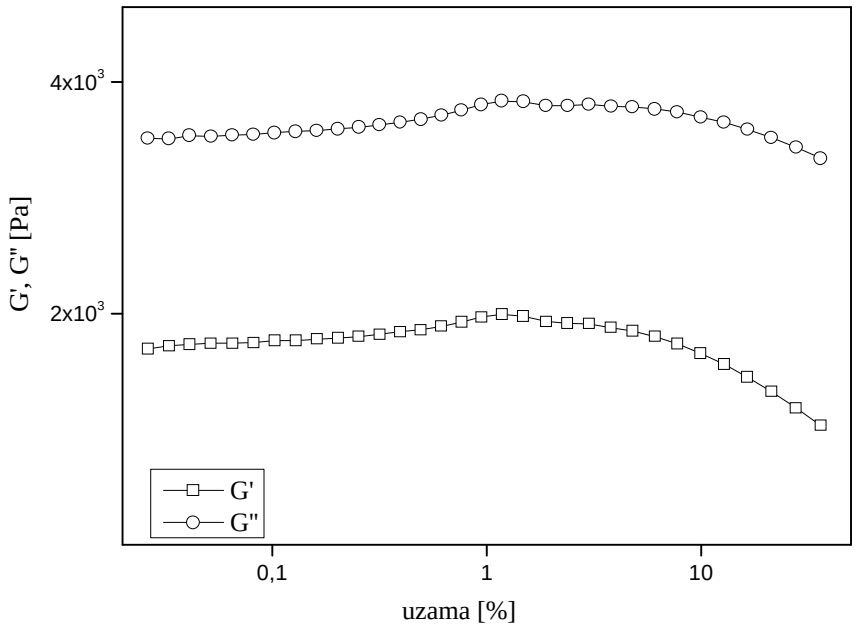
Şekil 4.65: B13B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



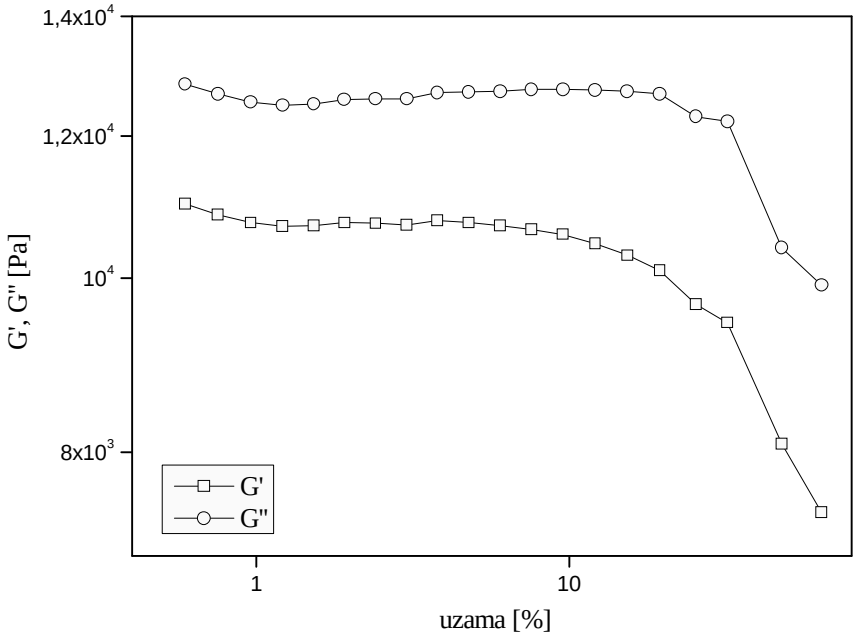
Şekil 4.66: B14B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



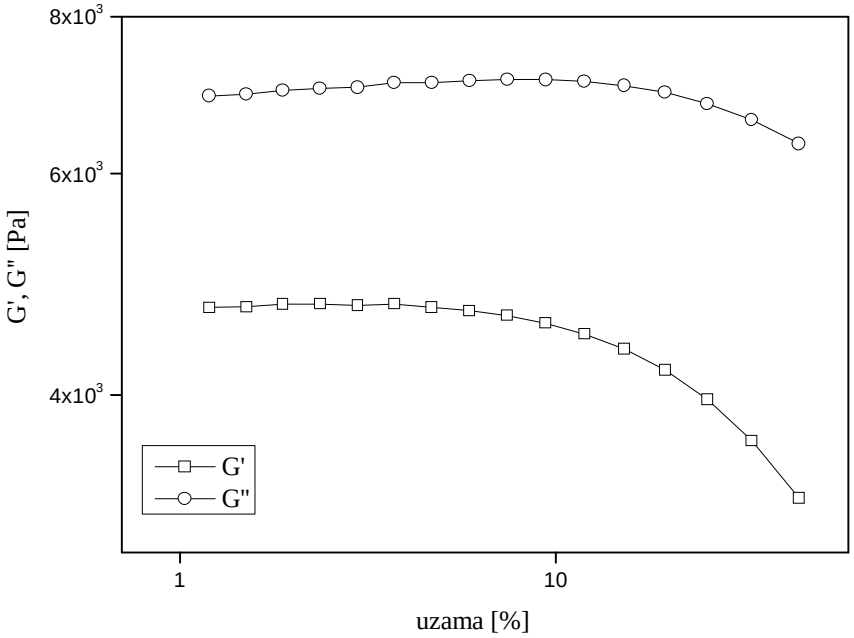
Şekil 4.67: B15B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



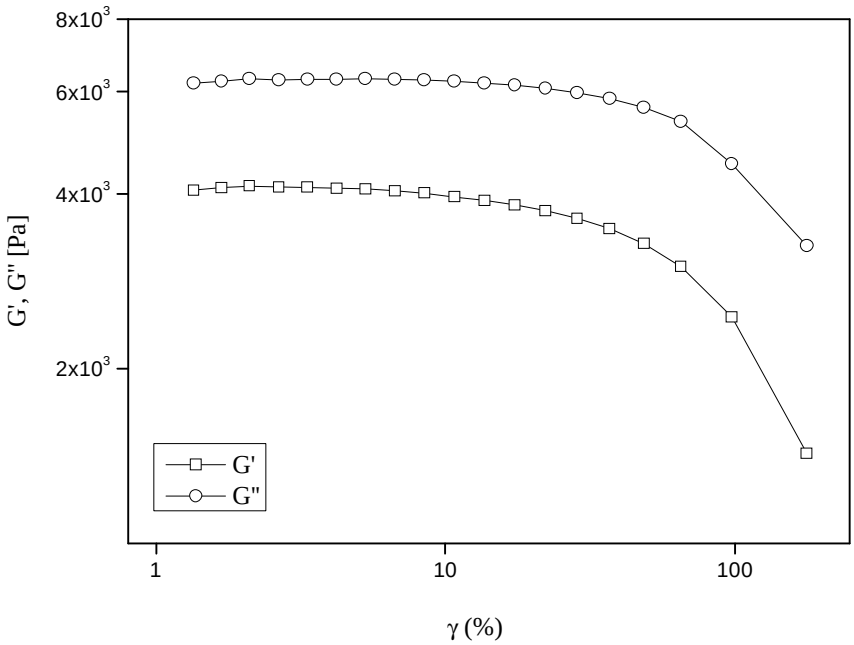
Şekil 4.68: B16B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



Şekil 4.69: B17B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



Şekil 4.70: B18B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi



Şekil 4.71: B19B (% 70-% 30) örneğinin % uzamaya bağlı modül değerlerinin değişimi

Newtonian bölgeden non-Newtonian bölgeye geçişin görüldüğü kritik uzama değeri harmanı oluşturan polimerlerin yapısal özelliklerine bağlıdır. Kritik uzama değeri, modülün plato değerinin %90'a düştüğü uzama değeri olarak kabul edilmektedir. Kritik uzama değerleri, harmandaki TPU oranı arttıkça azalmaktadır. Tüm harmanlar, saf polipropilenden daha düşük kritik uzama değerine sahiptirler.

PP ve harman örneklerinin kritik uzama değerleri (γ_k) ve saklanan (G'_k) ve kayıp modül (G''_k) değerleri Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10: Örneklerin γ_k, G'_k,G''_k değerleri

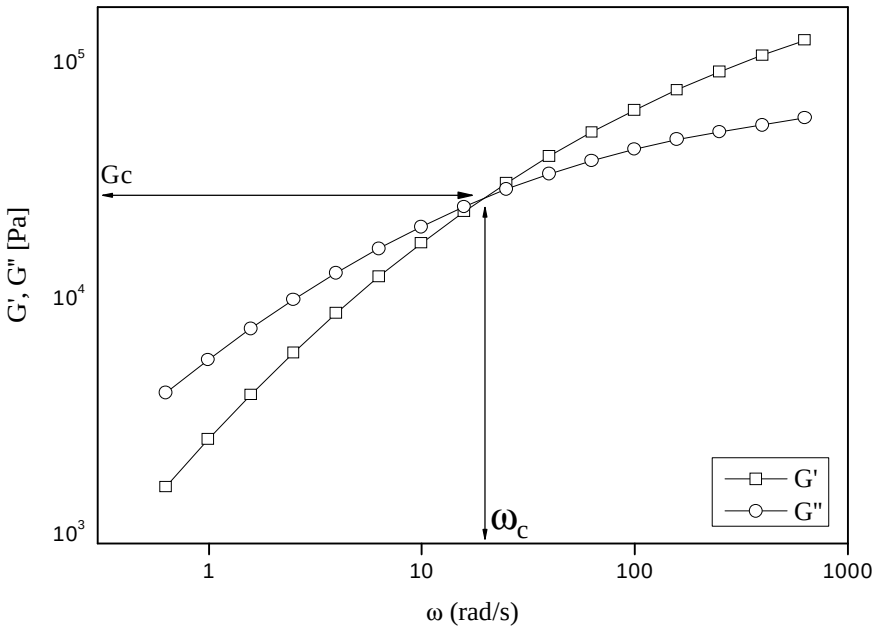
Örnek	γ_k	G'k	G''k
PP	102	10590	15600
B1A	71	3630	7860
B1B	9	2810	5560
B2A	73	3380	7380
B2B	56	4600	9710
B3A	65	3780	8370
B3B	12	2430	5080
B4A	59	2480	6140
B4B	13	2700	6070
B5A	70	1900	5160
B5B	15	1345	2910
B6A	92	1270	4040
B6B	18	5020	8270
B7A	85	2800	6450
B8A	92	3380	7410
B8B	9	5200	8445
B9A	86	2070	5330
B9B	49	630	1860
B10A	80	3215	6995
B10B	9	1780	3970
B11A	75	7835	12680
B11B	29	2600	4580
B12A	73	3430	7590
B12B	1	6480	10100
B13A	70	3335	7355
B13B	8	2785	5200
B14A	59	4850	9500
B14B	19	3075	6000
B15A	94	3635	7925
B15B	27	1390	3185
B16A	52	7190	12430
B16B	19	1640	3430
B17A	87	4925	9695
B17B	23	9815	12460
B18A	57	4610	9685
B18B	17	4260	7010
B19A	93	4938	9400
B19B	27	3660	6020

4.4.3.2 Harman örneklerinin frekans testi sonuçları

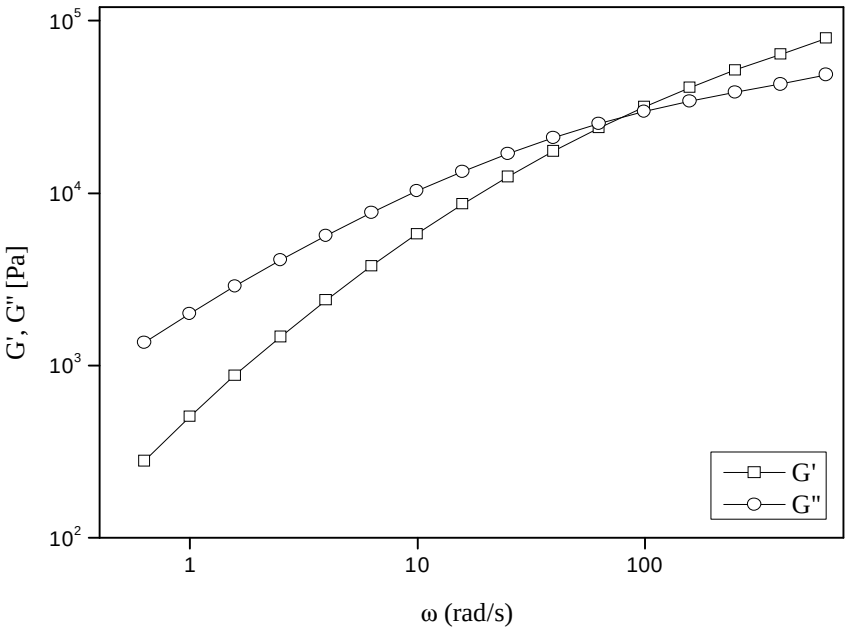
Hazırlanan harman örneklerinin farklı frekanslarda uygulanan salınımlı deformasyon kuvvetleri karşısındaki reolojik davranışlarının belirlendiği frekans testinde, (logaritmik) frekans değerleri (ω) ile saklanan ve kayıp modül değerleri (G',G'') arasındaki grafikler Şekil 4.72- Şekil 4.109 arasında verilmiştir.

Polimerlerin gerilim gevşemesi testleriyle dinamik salınımlı frekans testlerinin karşılaştırılmasıyla, modül kesişim noktasının sistemin yapısal özellikleriyle ilişkili olduğu ve bu frekansın gevşeme zamanı (*relaxation time*) olarak değerlendirilebileceği bilinmektedir [147]. Şekil 4.72'de PP'ye ait grafikte, G' = G'' olduğu kesişme noktasındaki modül G_c ve frekans ω_c değerleri gösterilmiştir.

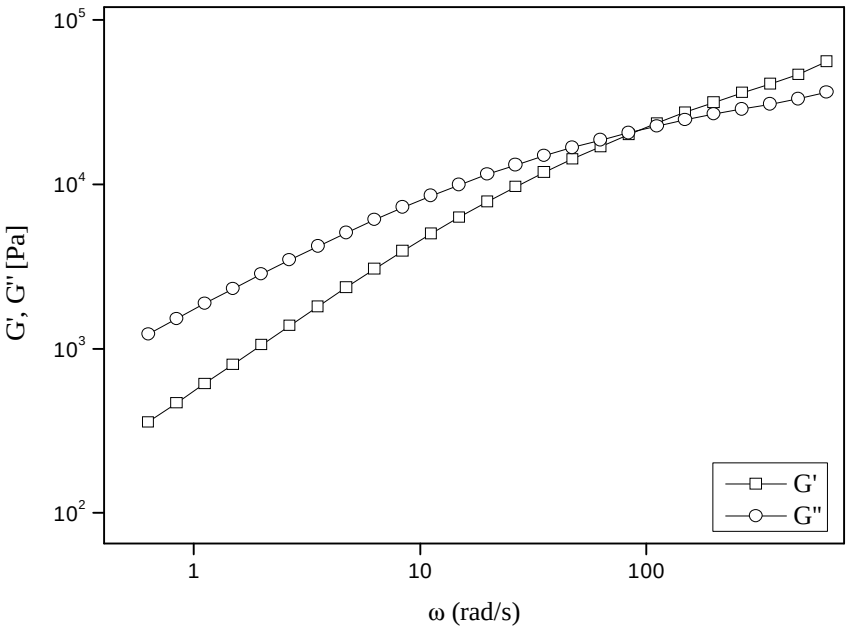
Çalışılan frekans aralığında polipropilen ve harmanlara ait plato ve geçiş bölgeleri görülmektedir. Polipropilene ait grafikte, düşük frekanslarda kayıp modül değeri, saklanan modül değerinden daha büyüktür, viskoelastik davranış daha baskındır. Artan frekans değerleri ile G' değeri G'' değerinden daha büyük olur, elastiklik artar ve daha düşük viskoz enerji dağılımı görülür. Polipropilenin kesişme *(crossover)* frekans (ω_c) değeri 19 rad/s'dir ve polimer harmanlarının ω_c değerleri daha yüksektir. Bu da polimer harmanlarının daha düşük gevşeme zamanı değerlerine sahip olduğunu gösterir. Eriyikte polipropilenin zincirlerinin, poliüretanınkilerden daha fazla zincir düğümüne *(entanglement)* sahip olduğu söylenebilir. PP'nin daha yüksek gevşeme zamanına sahip olması, terminal bölgesi davranışının ölçülen frekans aralığından çok daha düşük frekanslarda olduğunu işaret eder. PP-TPU harmanlarında da düşük frekanslarda G'' değeri, G' değerinden daha büyük olup, TPU'nun özelliklerine bağlı olarak değişen *crossover* değerlerine (G_c, ω_c) sahiptirler.



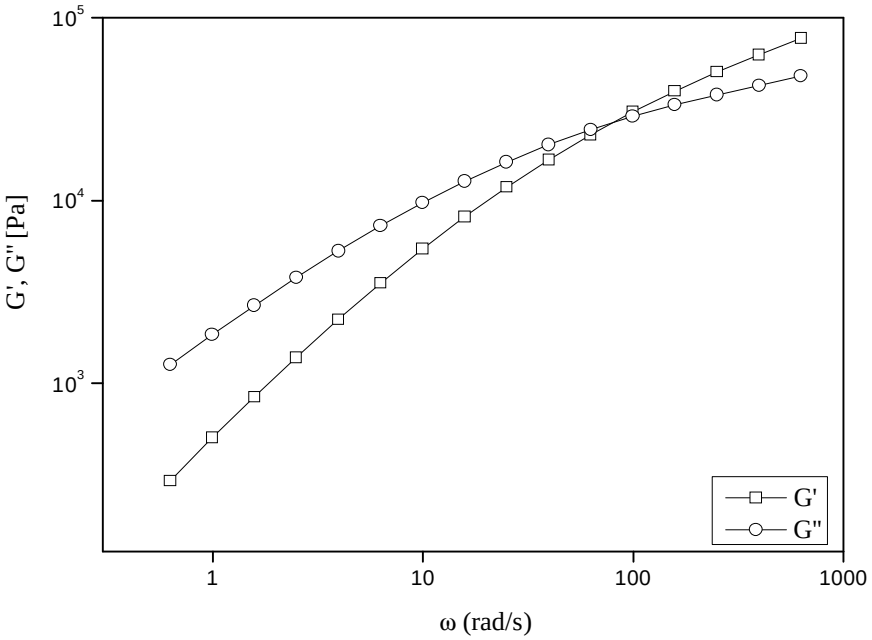
Şekil 4.72: PP'ye ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



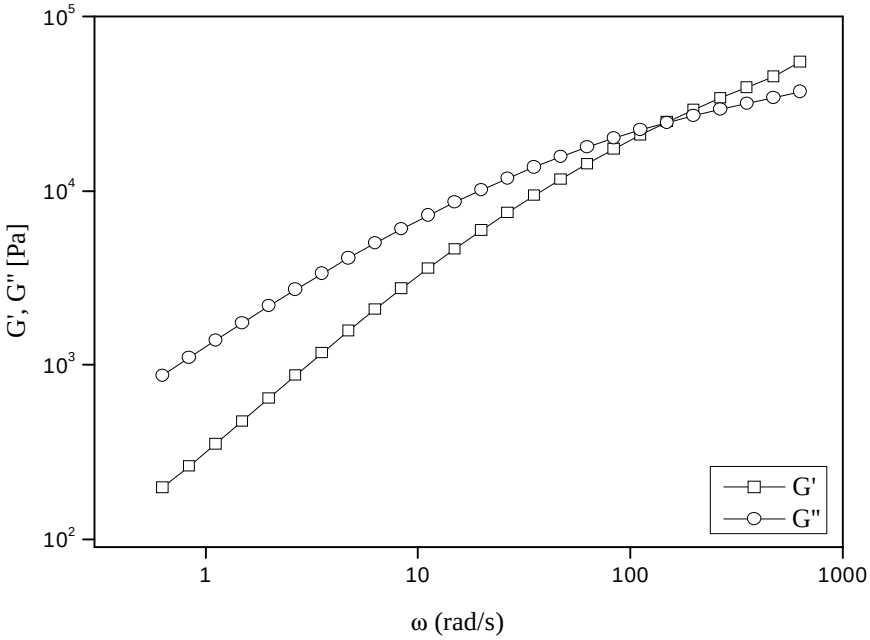
Şekil 4.73: B1A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



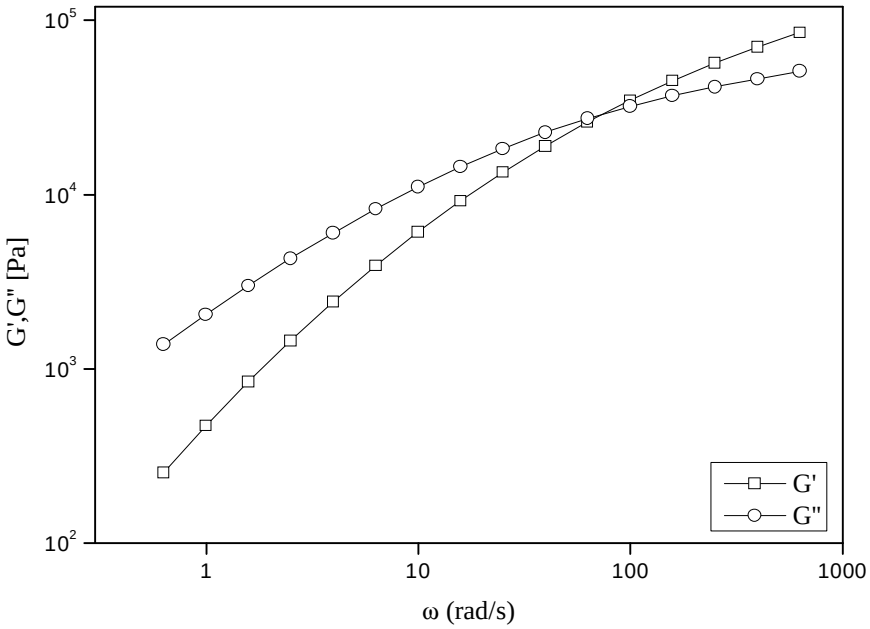
Şekil 4.74: B1B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



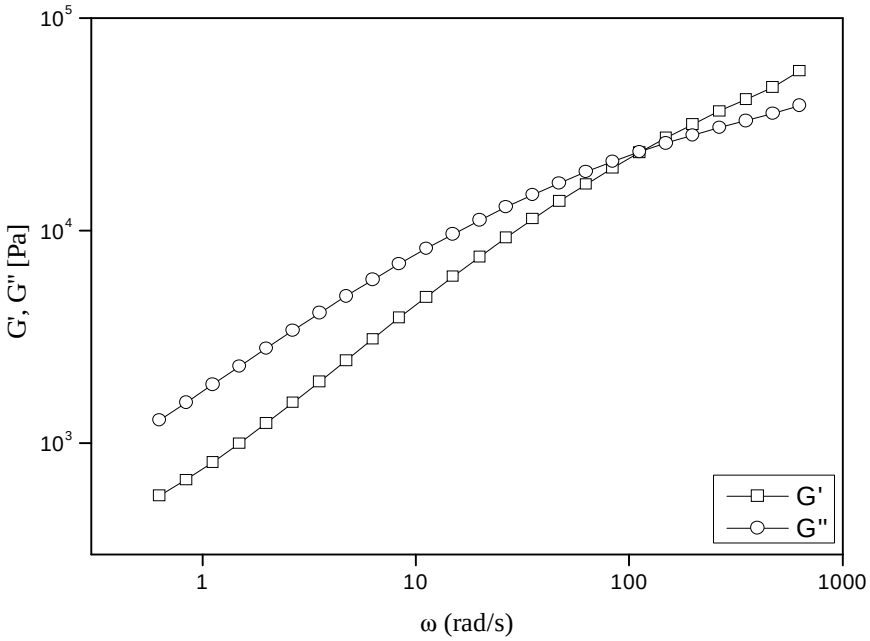
Şekil 4.75: B2A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



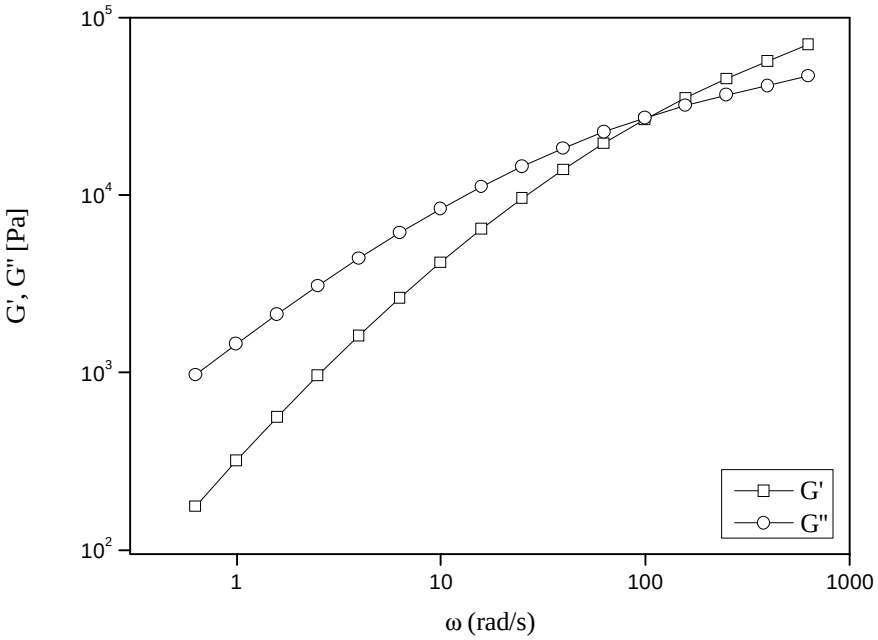
Şekil 4.76: B2B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



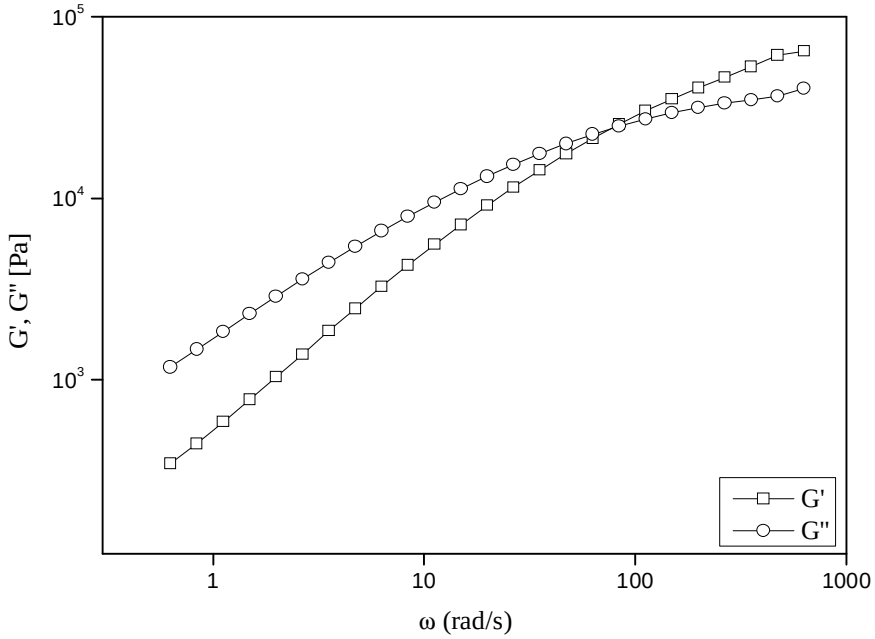
Şekil 4.77: B3A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



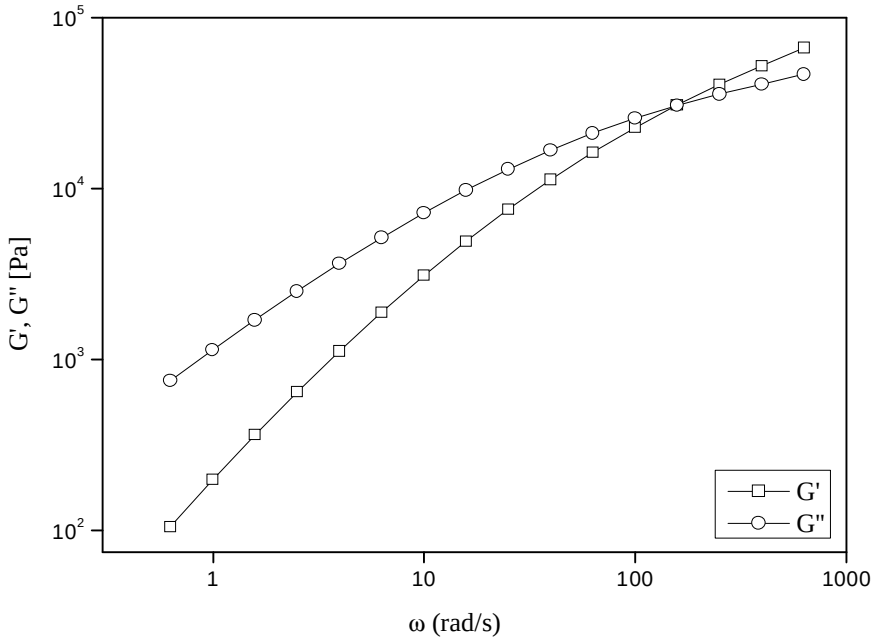
Şekil 4.78: B3B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



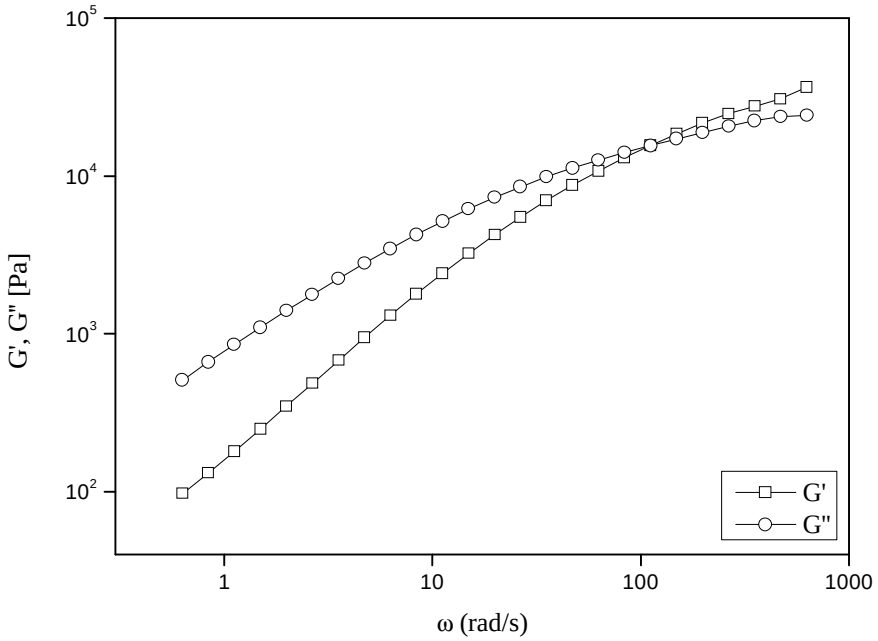
Şekil 4.79: B4Aörneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



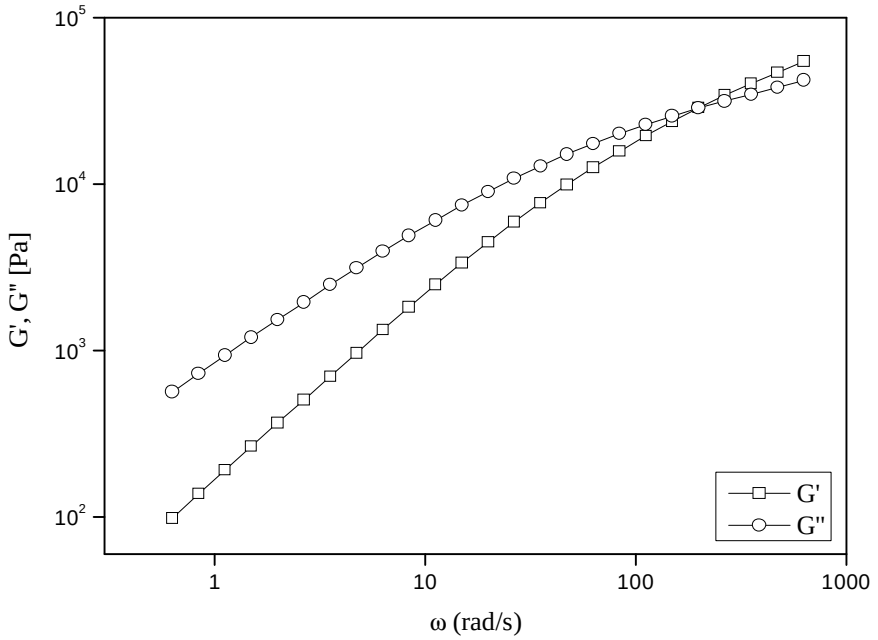
Şekil 4.80: B4B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



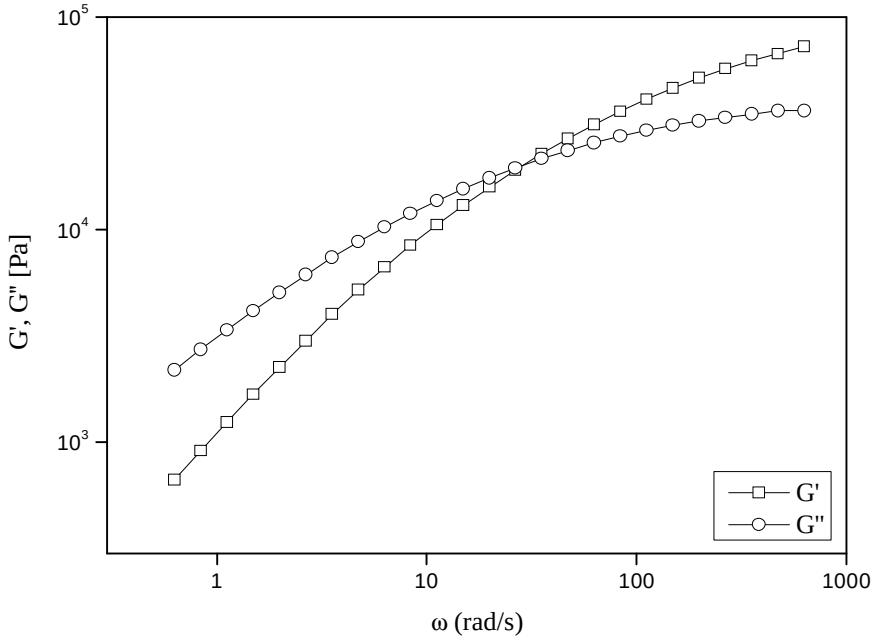
Şekil 4.81: B5A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



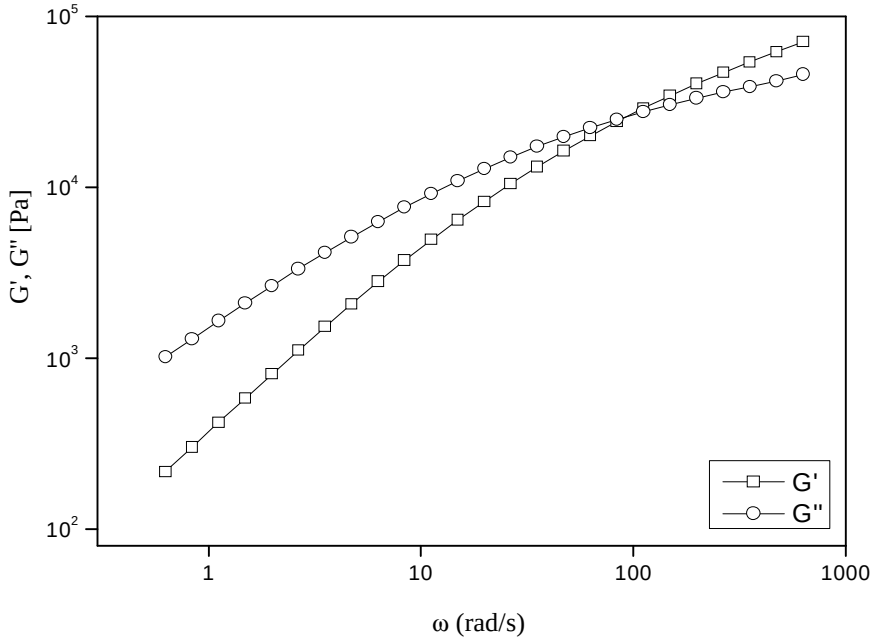
Şekil 4.82: B5B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



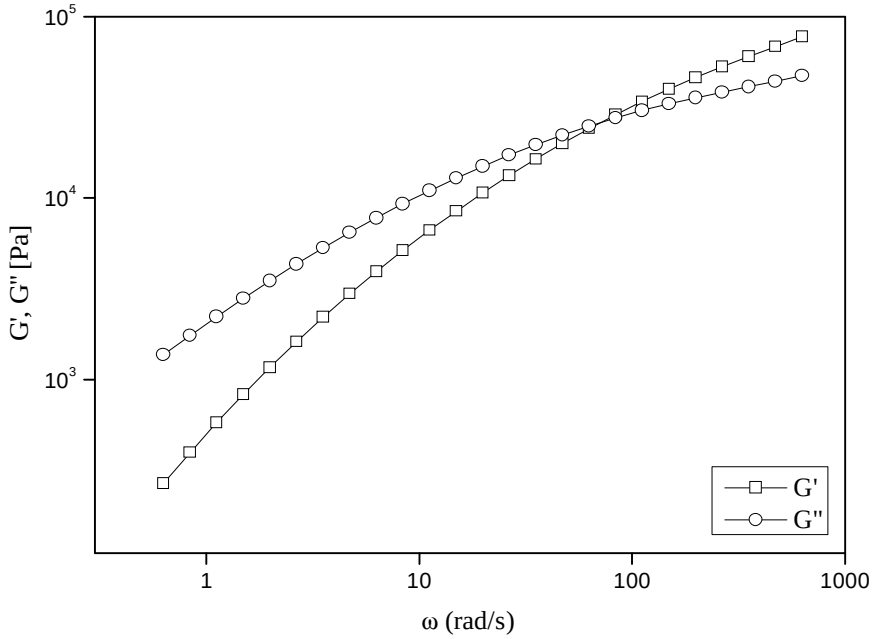
Şekil 4.83: B6A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



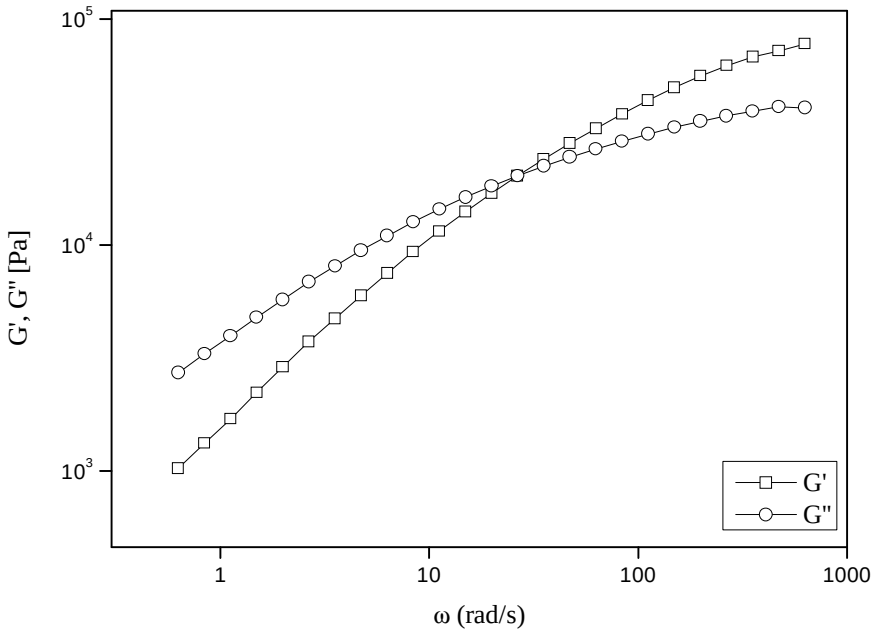
Şekil 4.84: B6B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



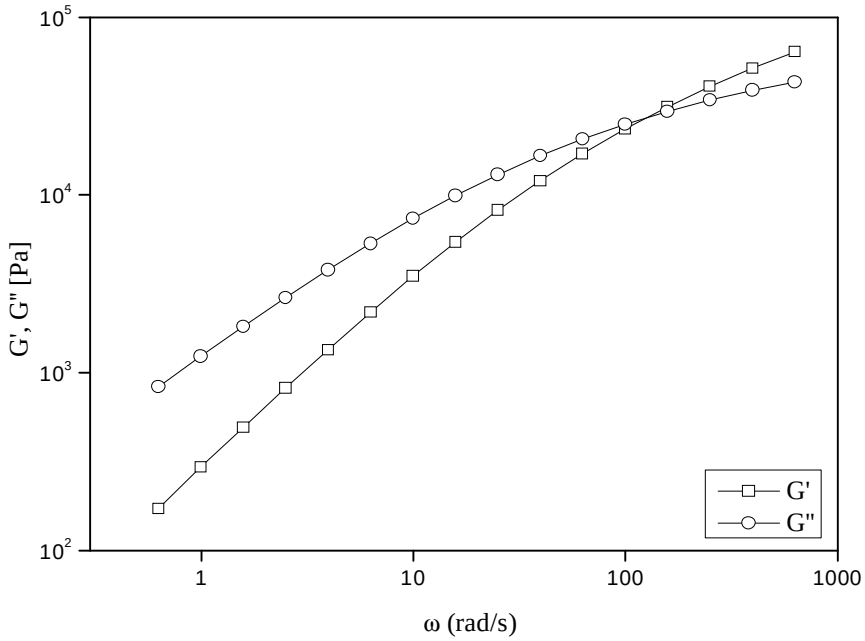
Şekil 4.85: B7A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



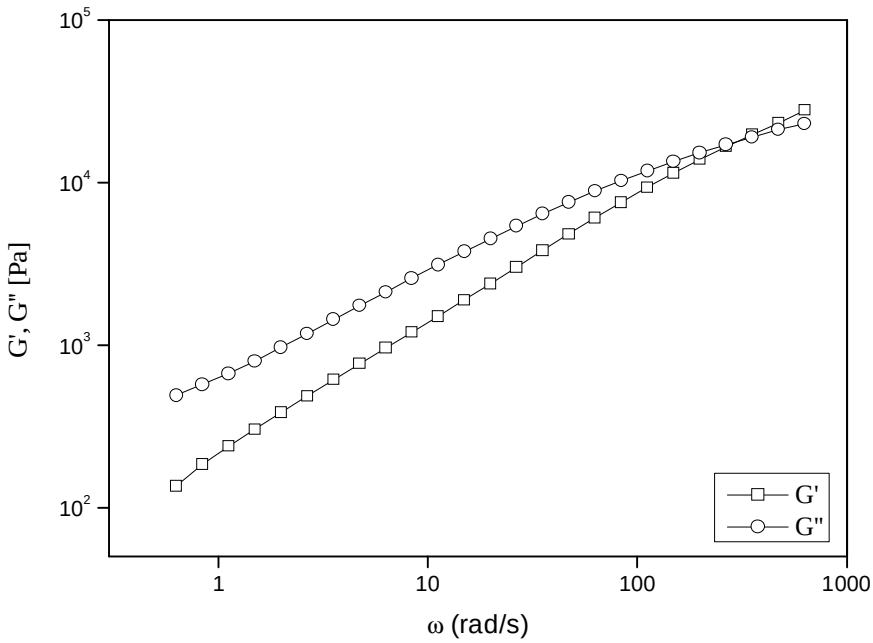
Şekil 4.86: B8A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



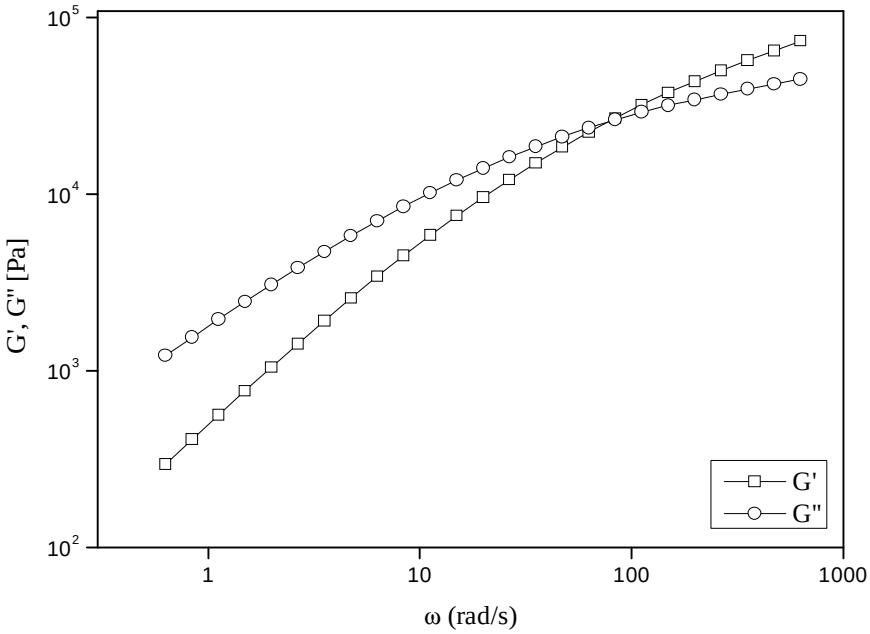
Şekil 4.87: B8B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



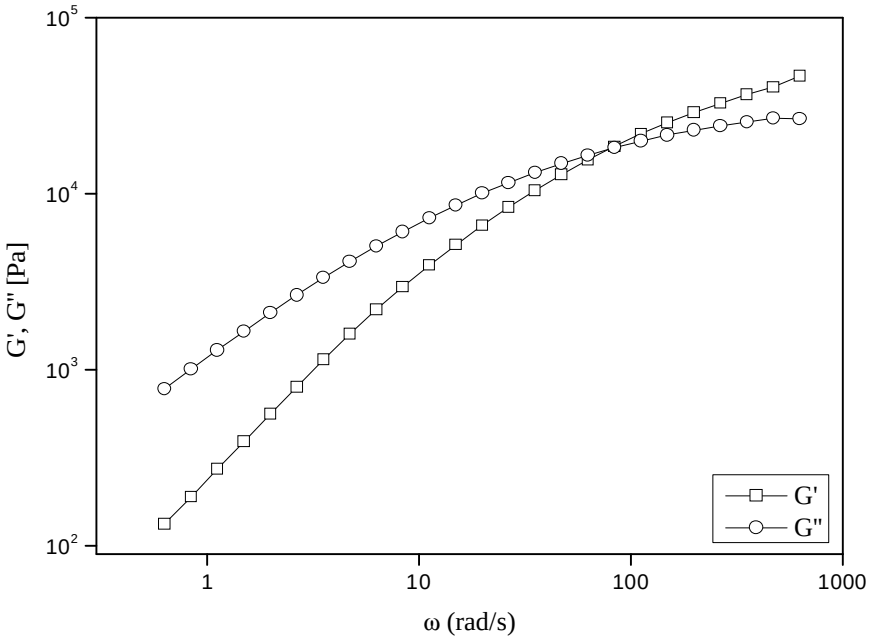
Şekil 4.88: B9A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



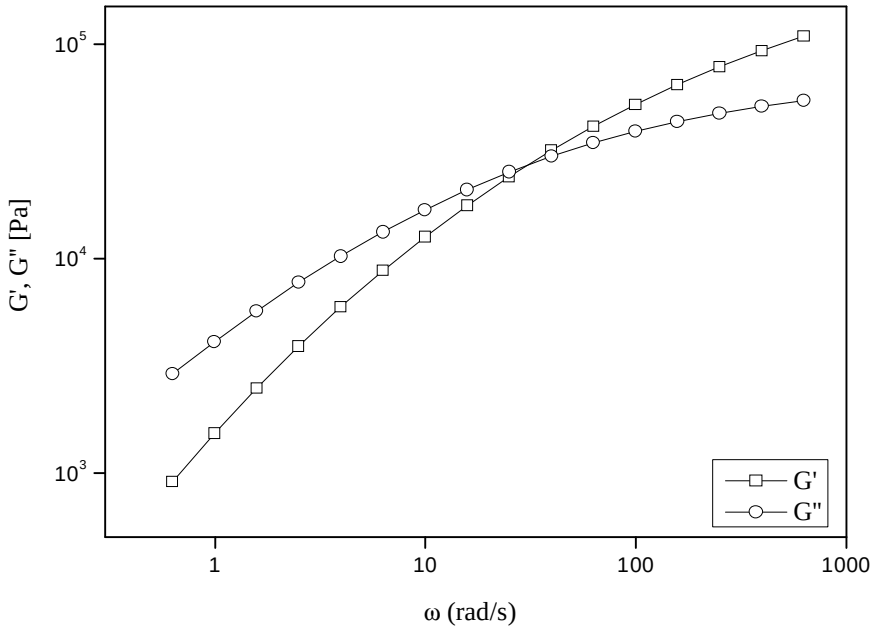
Şekil 4.89: B9B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



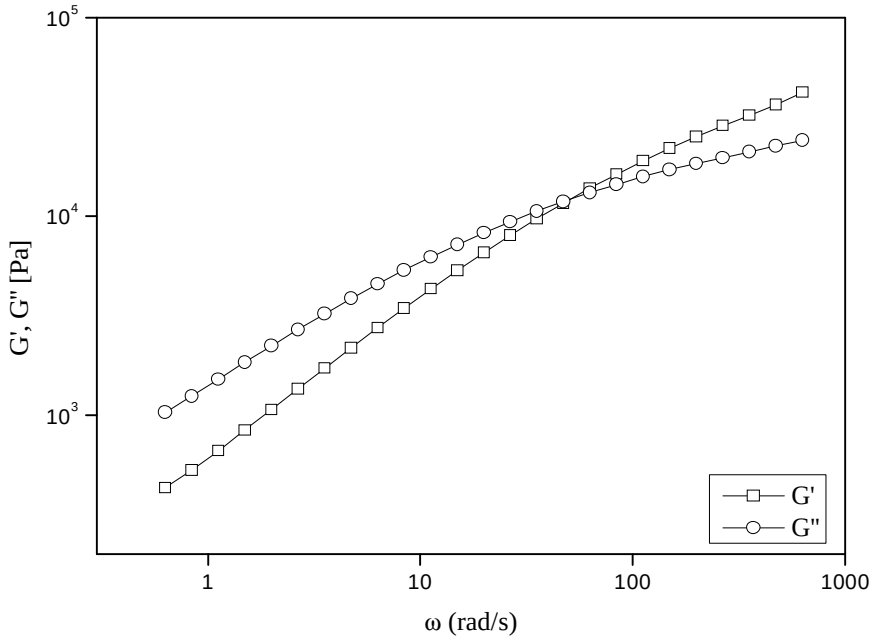
Şekil 4.90: B10A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



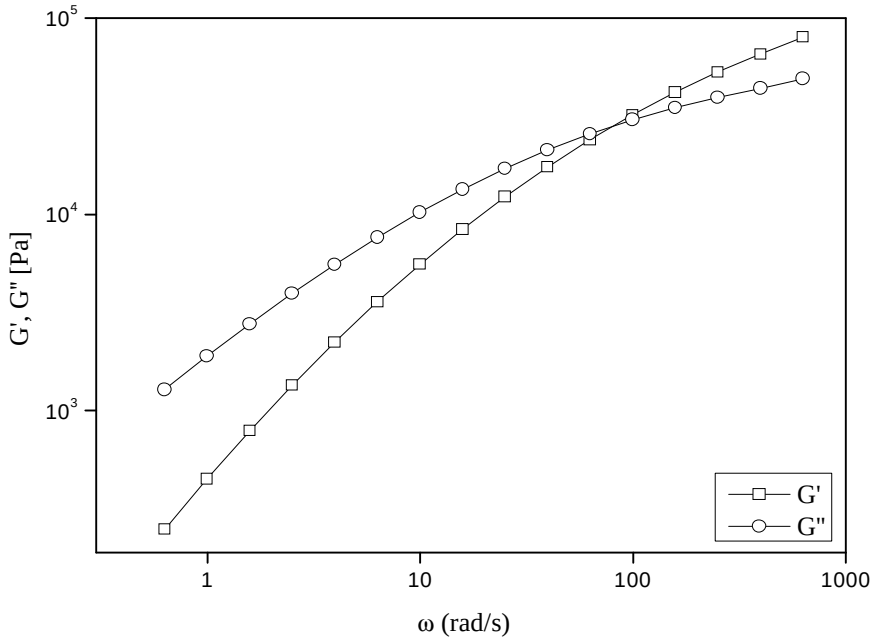
Şekil 4.91: B10B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



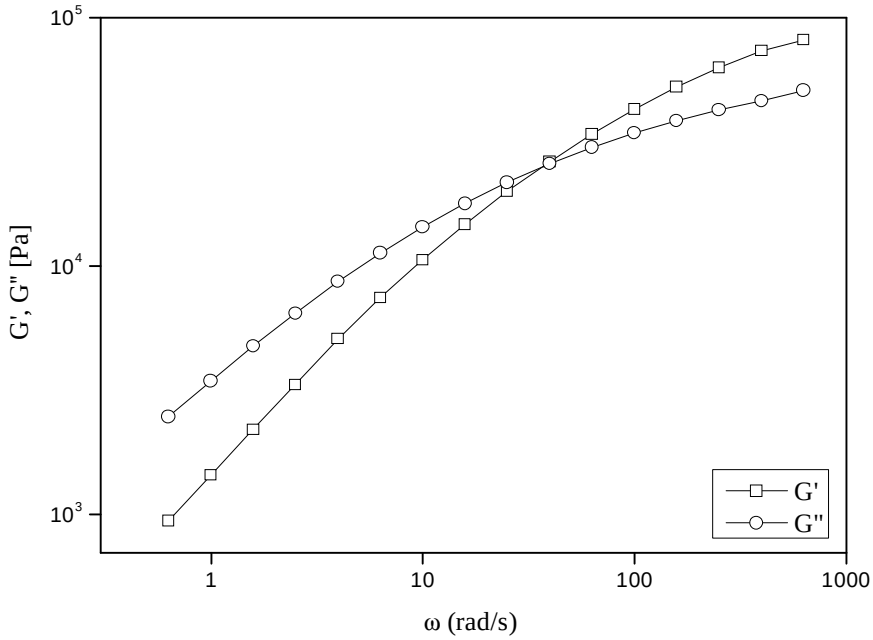
Şekil 4.92: B11A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



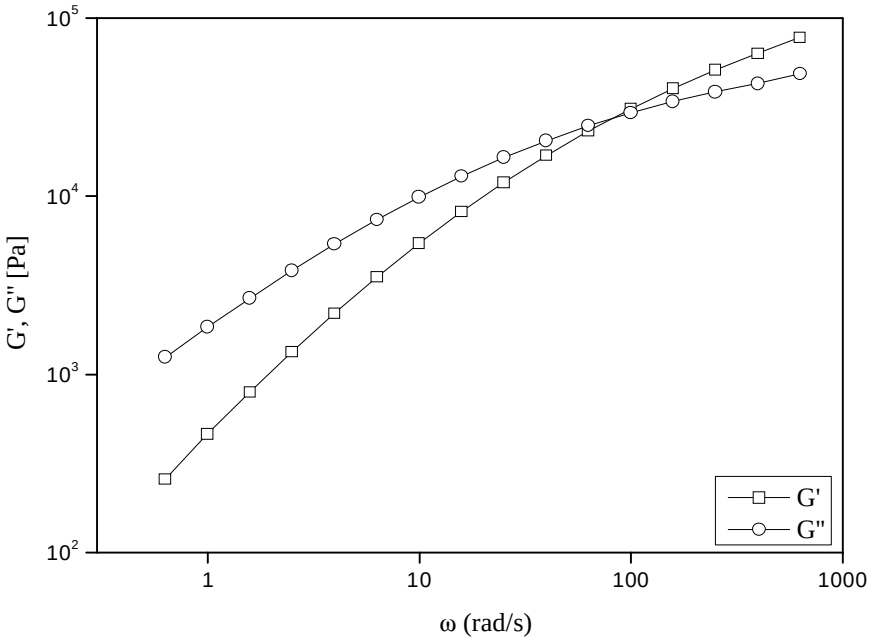
Şekil 4.93: B11B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



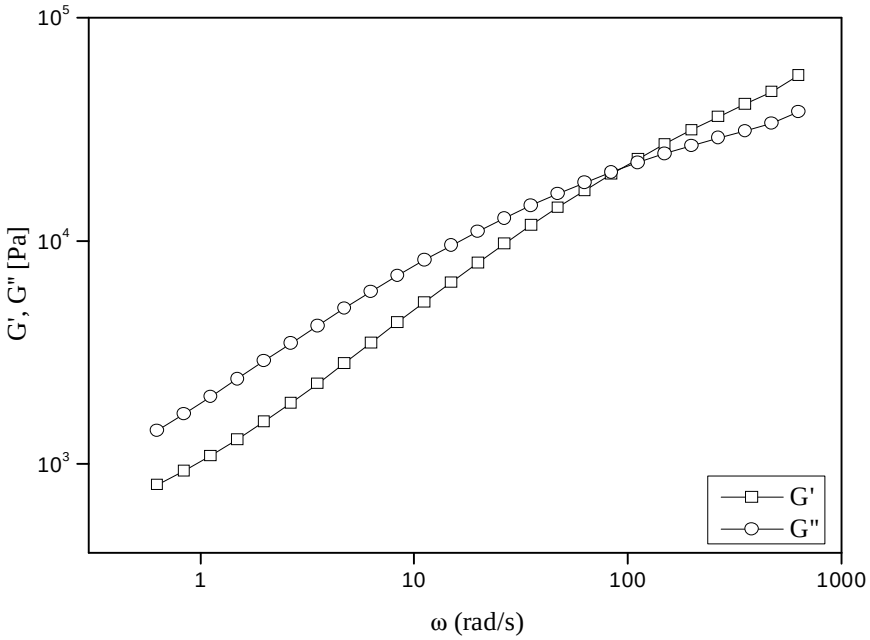
Şekil 4.94: B12A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



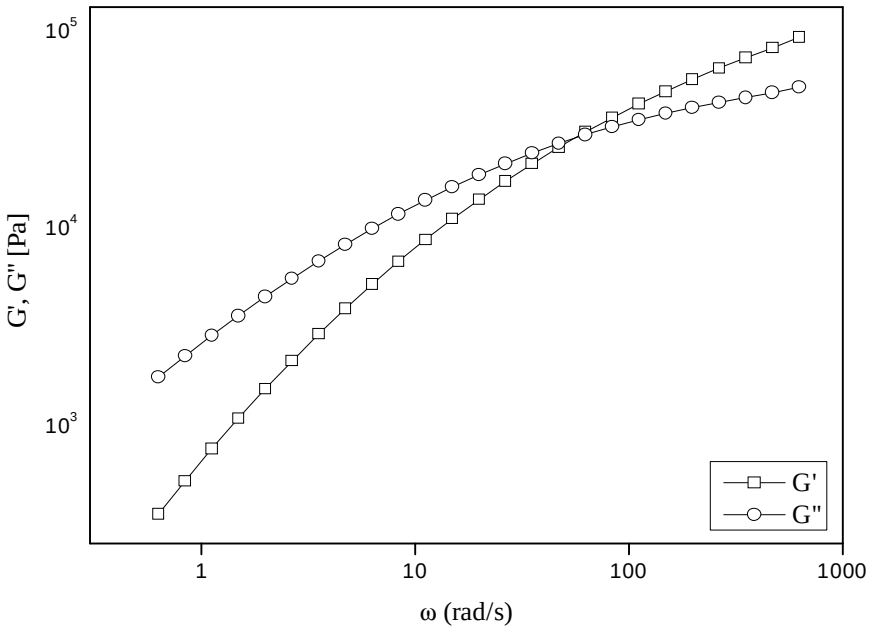
Şekil 4.95: B12B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



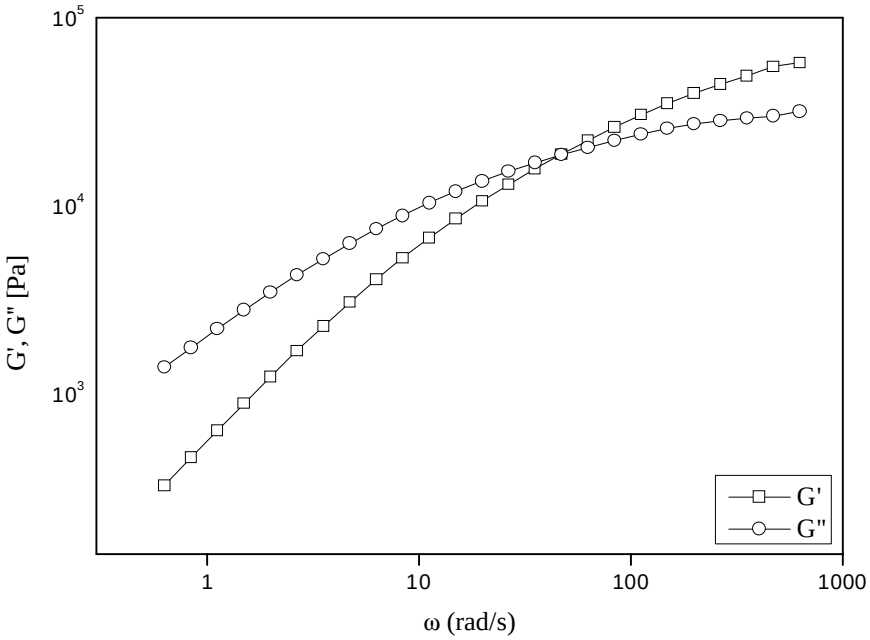
Şekil 4.96: B13A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



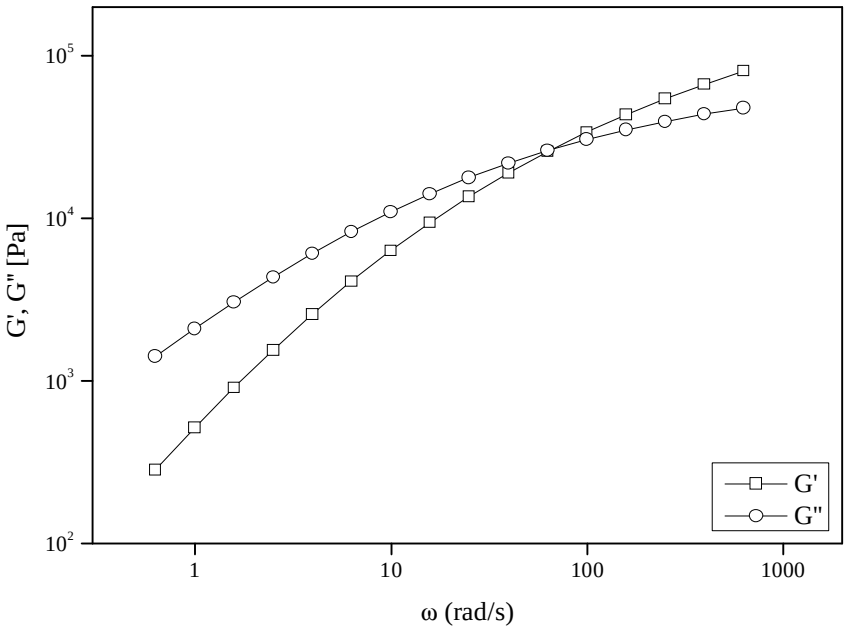
Şekil 4.97: B13B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



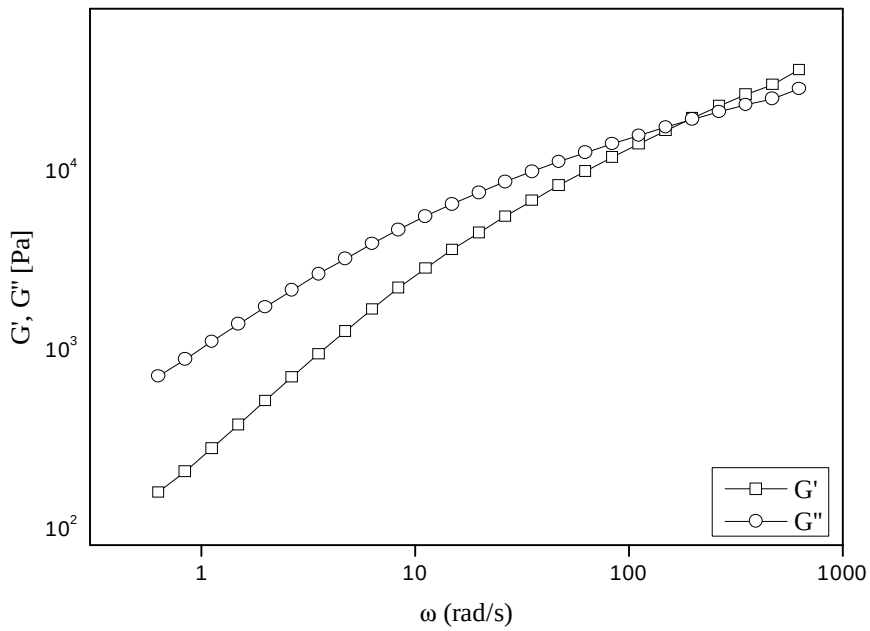
Şekil 4.98: B14A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



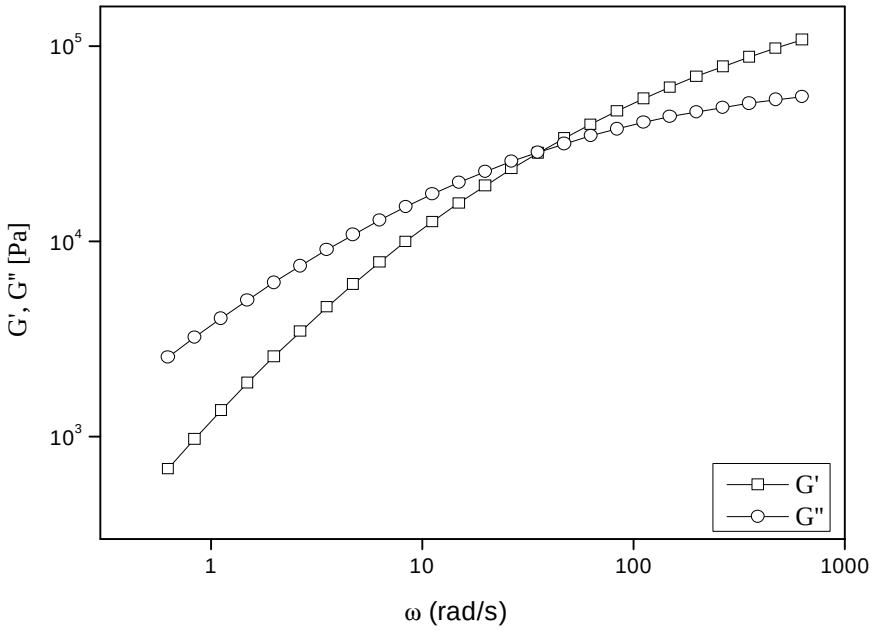
Şekil 4.99: B14B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



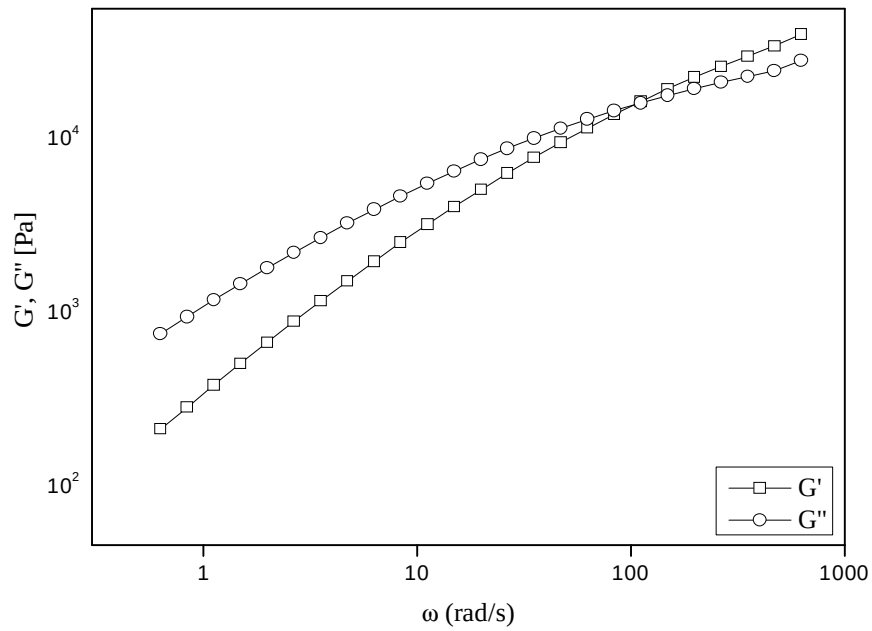
Şekil 4.100: B15A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



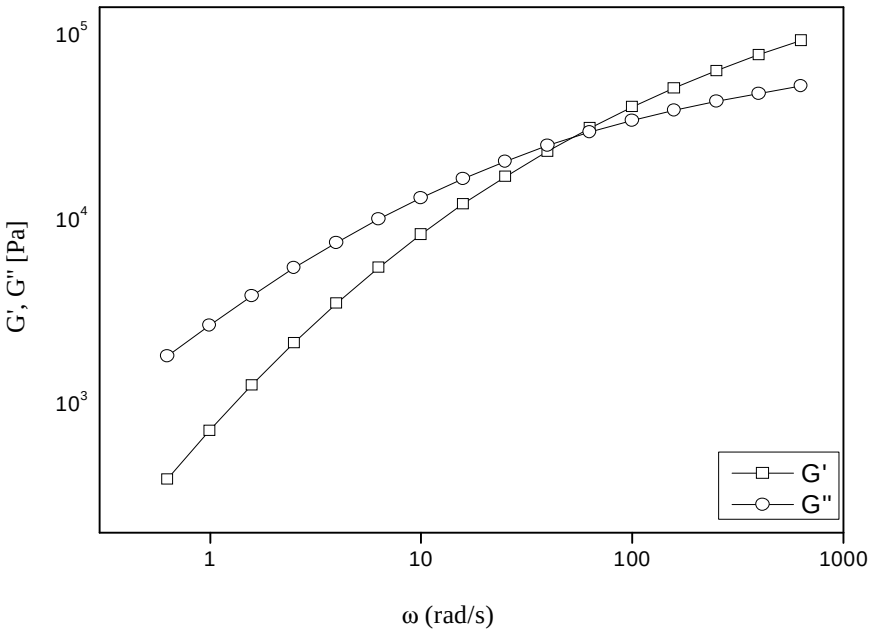
Şekil 4.101: B15B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



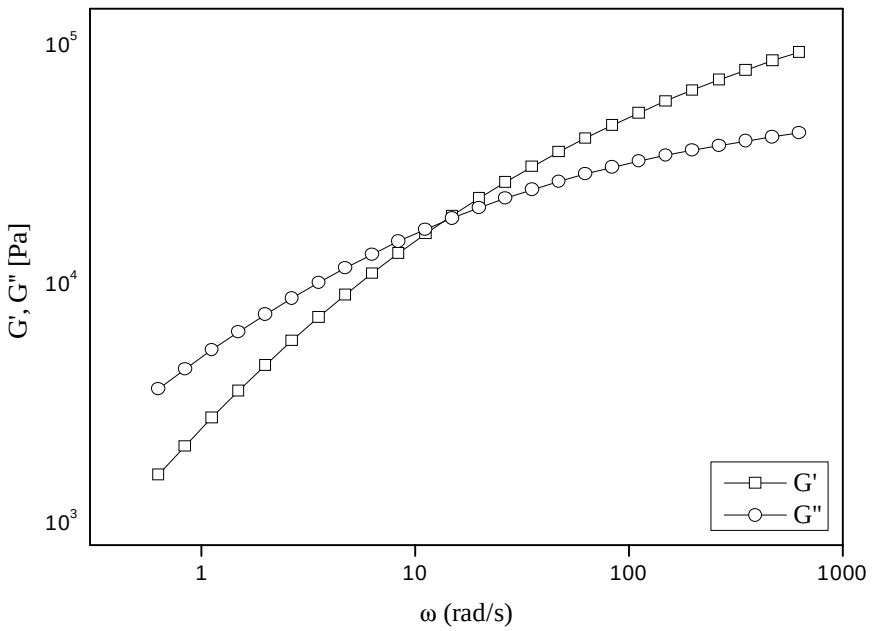
Şekil 4.102: B16A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



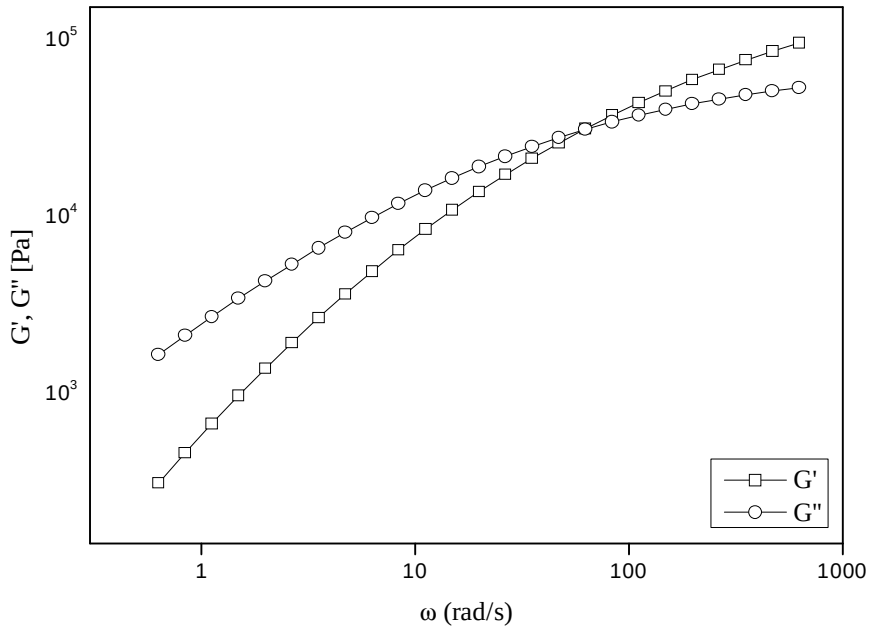
Şekil 4.103: B16B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



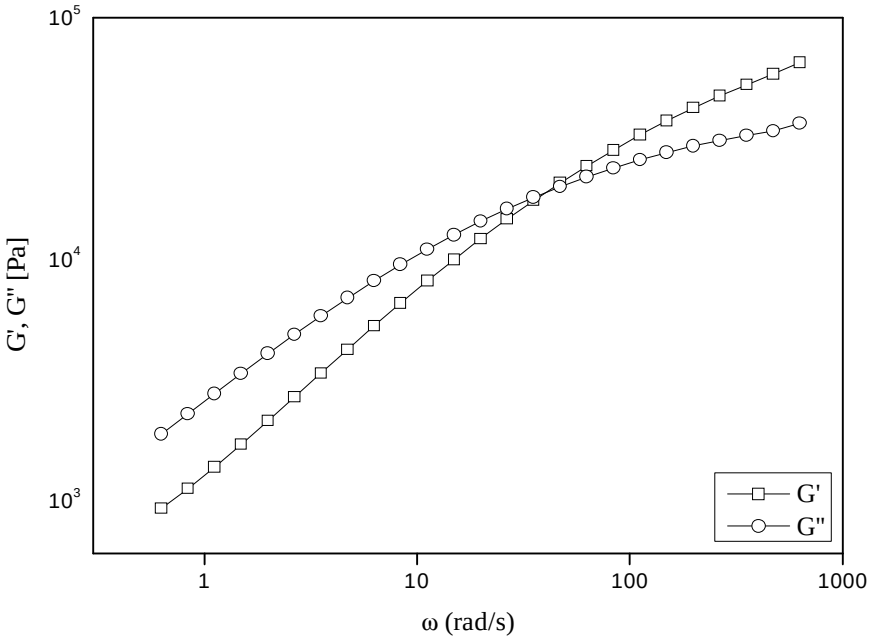
Şekil 4.104: B17A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



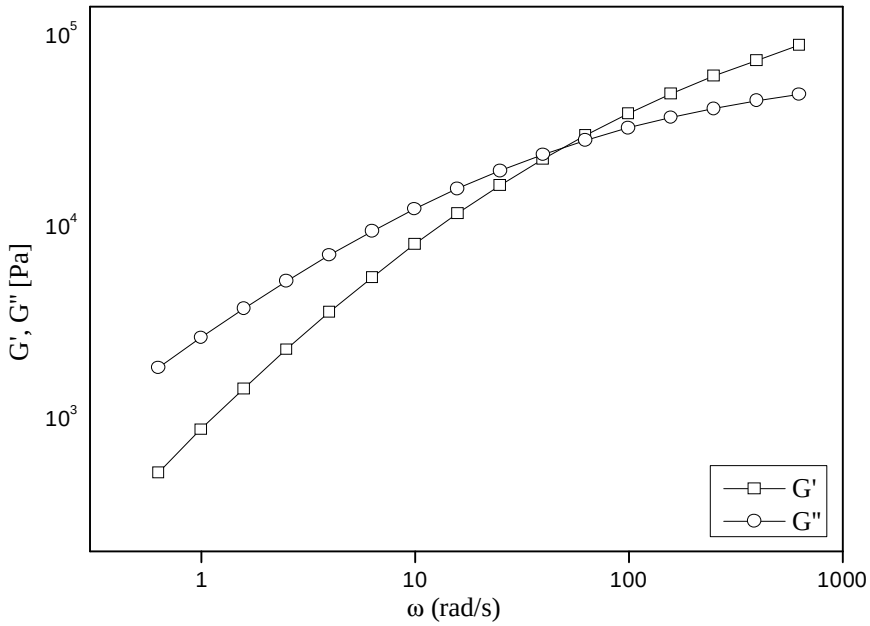
Şekil 4.105: B17B örneğine ait saklanan (G'), kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



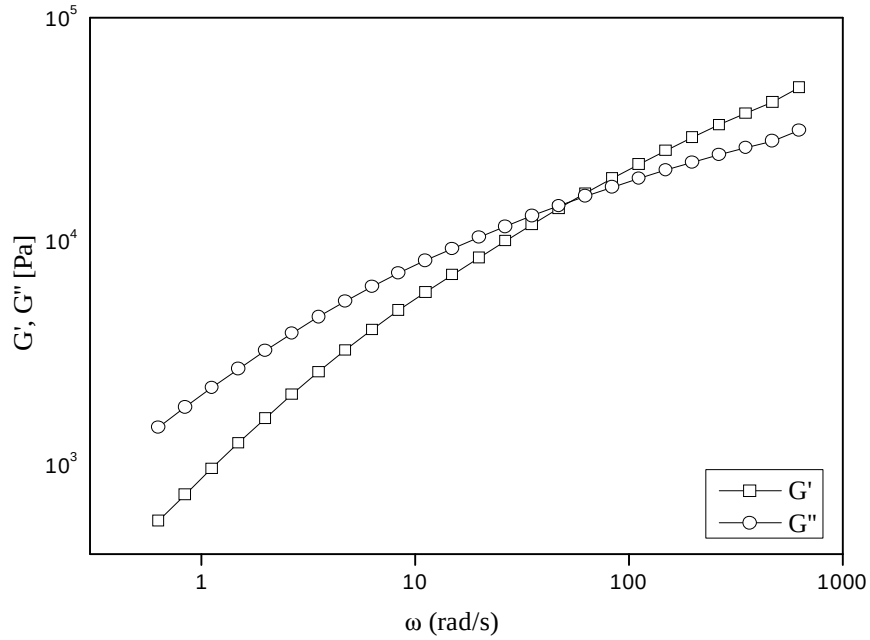
Şekil 4.106: B18A örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



Şekil 4.107: B18B örneğine ait saklanan (G'), kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



Şekil 4.108: B19A örneğine ait saklanan (G'), kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri



Şekil 4.109: B19B örneğine ait saklanan (G'),kayıp modül (G'') -frekans (ω) eğrileri

Gevşeme zamanı değerlerinde, 70/30 harmanları (B4B, B5B, B6B, B8B, B12B, B14B, B17B, B18B) hariç, 90/10 oranından daha düşük gevşeme zamanı (τ) değerine sahiptirler. Birçok örnek için PP yapısına giren TPU'nun gevşeme zamanını düşürdüğü söylenebilir. Bu örnekler için kısıtlamanın sonlanması prosesinin *(constraint release process)* geçerli olabileceği söylenebilir. Daha hızlı gevşeme gösteren polimerler, çözeltide daha yavaş gevşeme gösteren bileşik ile önlenebilir buna karşılık daha yavaş gevşeyen örnekler, daha hızlı olanların varlığında daha etkilidirler. Her bir komponent için ortalama zincir düğümlerini hesaplamak için

$N_i = M_i / (\Phi M_{ei} + \Phi M_{ej})$

eşitliği kullanılır. Burada M_{ei}; i komponentinin molekül ağırlığı, Φ; hacim fraksiyonudur. Karışım durumunda, düşük düğüm molekül ağırlığına (M_e) sahip bileşikler, daha yüksek M_e değerine sahip olan bileşiklerle, düşük ortalama zincir düğümleri verirler. Düşük düğüm değerleri, gevşeme zamanı değerini düşürür, yüksek zincir düğümüne sahip olanlar ise daha yüksek gevşeme zamanı değeri verirler [148-150]. PP'nin yüksek gevşeme zamanı değeri , TPU'yu *constraint release process* ile önler. Aynı zamanda PP'nin düşük M_e değeri, saf TPU'ya göre harmanlarda daha yüksek ortalama düğüm sayısına neden olmaktadır. Bu etkiler neticesinde, TPU'nun oran olarak daha yüksek olduğu harmanlarda, τ değeri artar. 90/10 harmanlarında ise, daha hızlı gevşeyebilen TPU'nun etkisi ile daha düşük τ değeri elde edilir. Ayrıca TPU'nun M_e değeri daha yüksek olduğundan, PP'ce daha zengin harmanlarda, N_i değerini düşürür.

İki faz arasındaki yüzey gerilimi arttıkça, gevşeme zamanı da artar. Bu örnekler için PP ile TPU'nun diğer polimerlere göre daha yüksek ara yüzey gerilimine sahip olduğu, bu yüzden de diğerlerine göre daha uyumsuz oldukları söylenebilir. Karışmayan polimer harmanlarında, düşük frekanslarda belirgin elastik özellikler ve hatta saf polimerlerden daha büyük τ değeri gösterirler. Daha yüksek gevşeme zamanı değerleri, polimer moleküllerinin zincirlerin hareketliliğini engelleyecek sertliğe sahip olmasının sonucudur.

Ancak tüm harmanlarda, aynı TPU ile hazırlanan örneklerden, 70/30 oranındaki harmanı, karşılık gelen 90/10 oranındaki harmanından daha düşük *crossover* dinamik modül değerine sahiptir.

Saklanan modül değerinin kayıp modülünkine eşit olduğu noktadaki frekans (ω_c), gevşeme zamanı değeri (τ_c) ve modül değerleri de (G_c) Tablo 4.11'de verilmiştir.

Tablo 4.11: Polipropilen ve harmanların ω_c, τ_c, G_c değerleri

ÖRNEK	ω_c	τ_c	G_c
PP	19	0,053	26340
B1A (90/10)	80	0,013	27732
B1B (70/30)	109	0,009	22451
B2A (90/10)	80	0,013	26836
B2B (70/30)	149	0,007	24680
B3A (90/10)	74	0,014	28542
B3B (70/30)	112	0,009	23430
B4A (90/10)	100	0,010	27250
B4B (70/30)	84	0,012	25000
B5A (90/10)	157	0,006	30820
B5B (70/30)	112	0,009	15560
B6A (90/10)	198	0,005	28640
B6B (70/30)	27	0,037	19520
B7A (90/10)	84	0,012	24990
B8A (90/10)	63	0,016	24930
B8B (70/30)	27	0,037	20300
B9A (90/10)	122	0,008	27172
B9B (70/30)	265	0,004	17120
B10A (90/10)	79	0,013	26450
B10B (70/30)	84	0,012	18290
B11A (90/10)	31	0,032	27725
B11B (70/30)	47	0,021	11850
B12A (90/10)	80	0,013	28106
B12B (70/30)	39	0,026	25740
B13A (90/10)	81	0,012	27172
B13B (70/30)	84	0,012	20300
B14A (90/10)	63	0,016	29330
B14B (70/30)	47	0,021	18650
B15A (90/10)	63	0,016	26170
B15B (70/30)	199	0,005	19290
B16A (90/10)	35	0,029	28660
B16B (70/30)	112	0,009	15760
B17A (90/10)	51	0,020	26781
B17B (70/30)	15	0,067	18640
B18A (90/10)	62	0,016	30520
B18B (70/30)	35	0,029	17980
B19A (90/10)	50	0,020	25200
B19B (70/30)	64	0,016	15940

Gevşeme zamanı hesaplamaları

Dinamik reolojik parametrelerden deneysel olarak, harmanlara ait gevşeme zamanı değeri $\tau_d = G'/ |\eta^* (\omega)| \times (\omega)^2$

eşitliği ile hesaplanabilir [149-152]. Bu eşitlikten elde edilen değerler, hesaplanan diğer τ ile Tablo 4.12'de verilmiştir.

τ_0: karakteristik Cross modelden hesaplanan gevşeme zamanı

τ_c: deneysel olarak crossover point frekansından elde edilen gevşeme zamanı

τ_d: dinamik reolojik parametrelerden hesaplanan gevşeme zamanı

Tablo 4.12: PP ve harmanlara ait gevşeme zamanı değerleri

ÖRNEK NO	τ_0 **(s)**	τ_c **(s)**	τ_d **(s)**
PP	0,343	0,0519	0,283
B1 (90/10)	0,127	0,0124	0,171
B1 (70/30)	0,415	0,0104	0,280
B2 (90/10)	0,119	0,0124	0,194
B2 (70/30)	0,305	0,0074	0,222
B3 (90/10)	0,098	0,0134	0,157
B3 (70/30)	0,370	0,0090	0,403
B4 (90/10)	0,079	0,0099	0,158
B4 (70/30)	0,228	0,0118	0,283
B5 (90/10)	0,055	0,0063	0,125
B5 (70/30)	0,198	0,0853	0,188
B6 (90/10)	0,045	0,0050	0,159
B6 (70/30)	0,198	0,0374	0,292
B7 (90/10)	0,089	0,0106	0,184
B8 (90/10)	0,126	0,0152	0,162
B8 (70/30)	0,290	0,0374	0,352
B9 (90/10)	0,073	0,0080	0,182
B9 (70/30)	0,428	0,0038	0,267
B10 (90/10)	0,110	0,0119	0,206
B10 (70/30)	0,110	0,0119	0,168
B11 (90/10)	0,237	0,0319	0,241
B11 (70/30)	0,303	0,0212	0,385
B12 (90/10)	0,100	0,0121	0,166
B12 (70/30)	0,229	0,0255	0,297
B13 (90/10)	0,107	0,0123	0,175
B13 (70/30)	0,447	0,0119	0,497
B14 (90/10)	0,125	0,0159	0,170
B14 (70/30)	0,157	0,0212	0,228
B15 (90/10)	0,110	0,0159	0,170
B15 (70/30)	0,151	0,0050	0,218
B16 (90/10)	0,129	0,0283	0,259
B16 (70/30)	0,258	0,0090	0,273
B17 (90/10)	0,138	0,0204	0,177
B17 (70/30)	0,222	0,0667	0,400
B18 (90/10)	0,100	0,0159	0,1850
B18 (70/30)	0,221	0,0283	0,441
B19 (90/10)	0,166	0,0195	0,229
B19 (70/30)	0,236	0,0182	0,356

Farklı TPU'lar ile hazırlanmış ve farklı bileşimlerdeki polimer harmanlarının kompleks viskozite-kesme hızı (*viscosity* η^*-*shear rate* γ) grafikleri PP'nin grafiği ile karşılaştırmalı olarak Şekil 4.110-Şekil 4.120'de verilmiştir. Örneklerin viskozite değişimleri frekans (ω) testinde kaydedilmiş ve grafikler, polimerlerin viskozite-frekans eğrileri ile viskozite-kesme hızı (*shear rate*) eğrilerinin aynı olduğunu kabul eden Cox-Merz kuralına göre kesme hızı skalasına dönüştürülmüştür [152-154].

$$\left|\eta^*(\gamma)\right| = \left|\eta^*(\omega)\right|$$

Ayrıca, polimer harmanlarının viskoelastik parametrelerinin hesaplanması için, viskozite-kesme hızı grafiklerine Cross modeli uygulanmıştır [155]. Şekil 4.110-Şekil 4.120'de Cross modele göre hesaplanan ve deneysel olarak elde edilen sonuçlar birlikte verilmiştir.

$$\eta^*(\gamma) = \frac{\eta_0}{1+(\tau_0\gamma)^n}$$

Modelde, η_0 düşük kesme hızı viskozitesini (*zero shear rate viscosity*, Pa.s), τ_0 karakteristik gevşeme zamanını (*consistency*) ve n kesme hızı sabiti (*rate index*) yada power law sabitini göstermektedir. Harmanların hesaplanan η_0, τ_0 ve n değerleri Tablo 4.13'te listelenmiştir.

PP için, reoloji testlerinin yapıldığı 200ºC sıcaklıkta iki düğüm arası kritik uzunluk ve plato modülü Ferry [70] tarafından geliştirilen eşitlikle hesaplanmıştır.

$M_e = \rho x R x T / G^0_N$

$$G_N^0 = \frac{2}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} G''(\omega)\, d\ln\omega$$

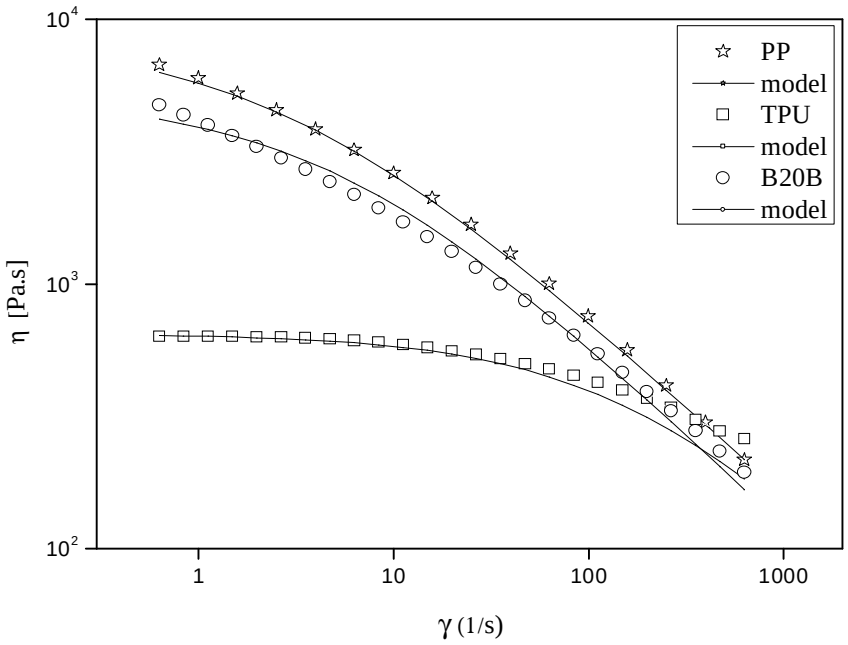
ρ: yoğunluk (0,9g/cm^3), R: Gaz sabiti (8,314 m^{3}Pa/Kmol), T : sıcaklık (473ºK),

G^0_N :1,14x10^6 Pa olarak bulunmuş ve M_e = 3104 g/mol olarak hesaplanmıştır. 2 düğüm arası molekül ağırlığı; M_w= 2xM_e [155] eşitliği ile 6208 g/mol bulunmuştur.

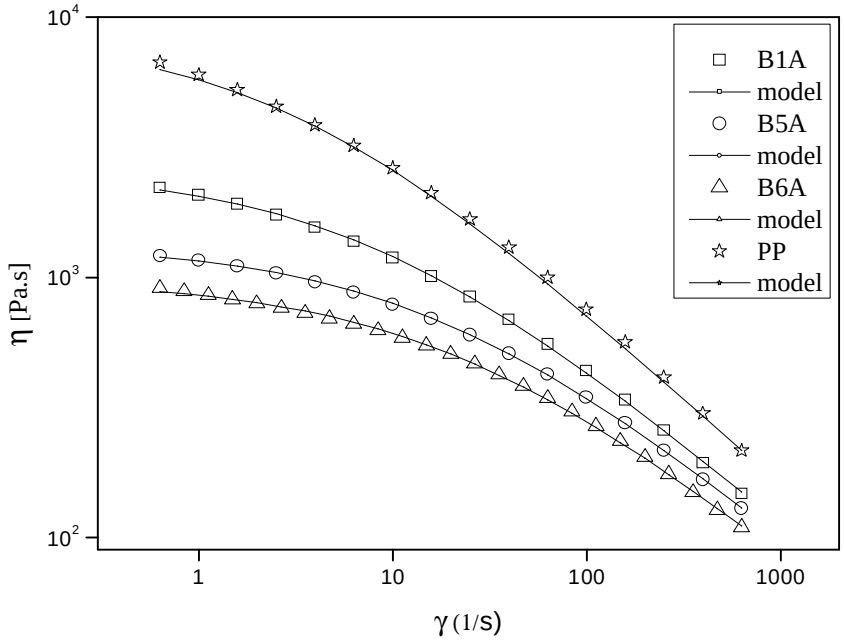
Tablo 4.13: PP ve harmanlara ait Cross model değerleri

Örnek No	*Zero rate viscosity* (h_0)	*Consistency* (t_0)	*Rate index (n)*
PP	8494	0,343	0,678
B1 (90/10)	2602	0,127	0,638
B1 (70/30)	2824	0,415	0,569
B2 (90/10)	2395	0,119	0,631
B2 (70/30)	2100	0,305	0,566
B3 (90/10)	2553	0,098	0,654
B3 (70/30)	2700	0,370	0,579
B4 (90/10)	1774	0,080	0,633
B4 (70/30)	2400	0,228	0,590
B5 (90/10)	1341	0,055	0,629
B5 (70/30)	1100	0,198	0,565
B6 (90/10)	981	0,045	0,616
B6 (70/30)	3900	0,198	0,700
B7 (90/10)	1872	0,089	0,634
B8 (90/10)	2619	0,126	0,645
B8 (70/30)	5800	0,290	0,711
B9 (90/10)	1510	0,073	0,626
B9 (70/30)	1000	0,428	0,500
B10 (90/10)	2277	0,110	0,642
B10 (70/30)	1600	0,110	0,686
B11 (90/10)	5984	0,237	0,671
B11 (70/30)	2080	0,303	0,621
B12 (90/10)	2374	0,100	0,647
B12 (70/30)	5042	0,229	0,684
B13 (90/10)	2342	0,107	0,640
B13 (70/30)	2980	0,447	0,588
B14 (90/10)	3294	0,125	0,669
B14 (70/30)	2600	0,157	0,693
B15 (90/10)	2653	0,110	0,660
B15 (70/30)	1400	0,152	0,657
B16 (90/10)	4700	0,129	0,730
B16 (70/30)	1500	0,258	0,580
B17 (90/10)	3483	0,139	0,662
B17 (70/30)	7050	0,222	0,756
B18 (90/10)	3050	0,100	0,675
B18 (70/30)	3750	0,221	0,695
B19 (90/10)	3584	0,167	0,652
B19 (70/30)	2900	0,236	0,698

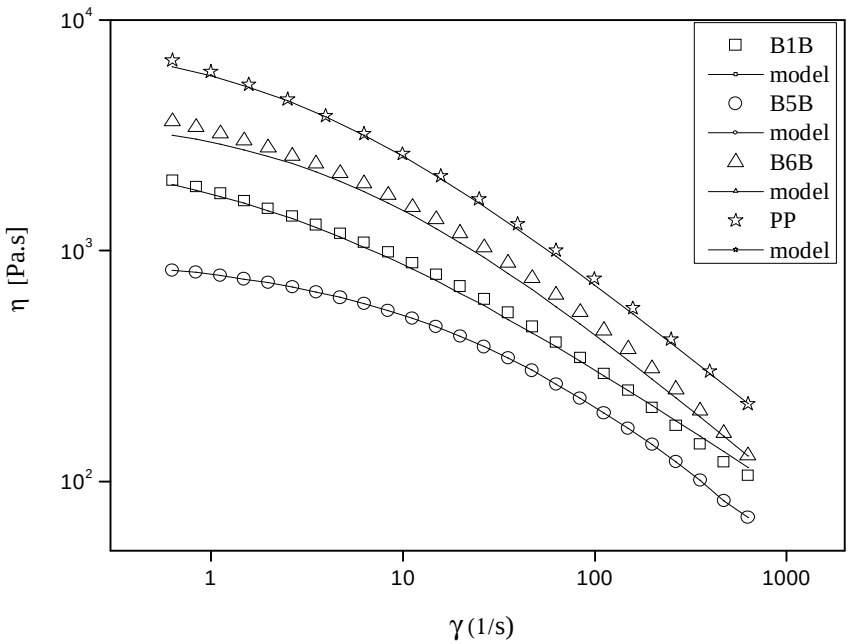
PP, ticari TPU (Desmopan) ve bu iki polimerin 70/30 harmanının η^*- γ grafiği Şekil 4.111'de verilmiştir. TPU'nun geniş bir kesme hızı aralığında Newtonian davranış sergilediği görülmektedir. PP ve harmanların ise çalışılan kesme hızı aralığında Newtonian davranış bölgesinin oldukça sınırlı olduğu gözlenmiştir. Harmanlarda kesme hızı aralığının büyük bir kısmı, malzemelerin non-Newtonian davranışa geçiş ve viskozitenin hızla azaldığı power law bölgelerdir.



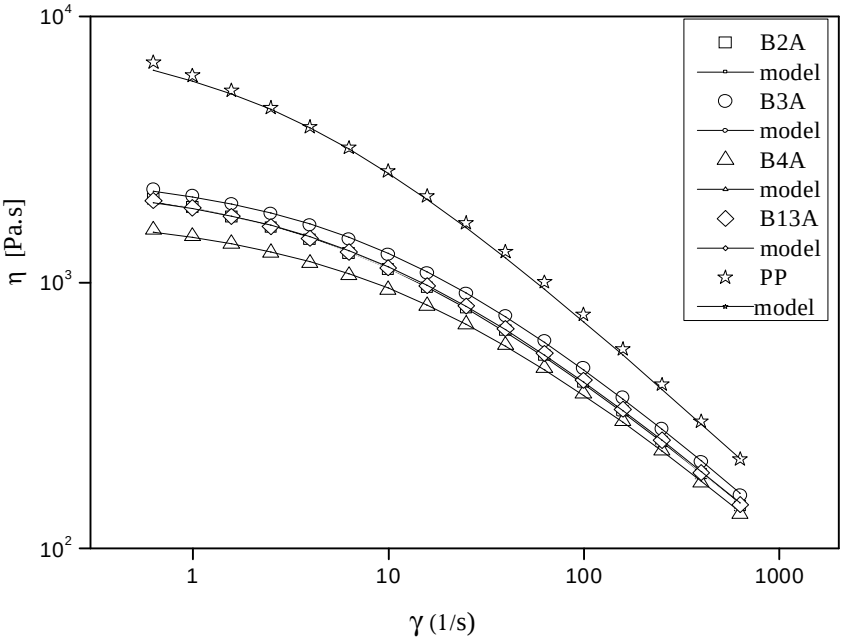
Şekil 4.110: Desmopan-PP (70/30) harmanının viskozite-akma hızı eğrisi



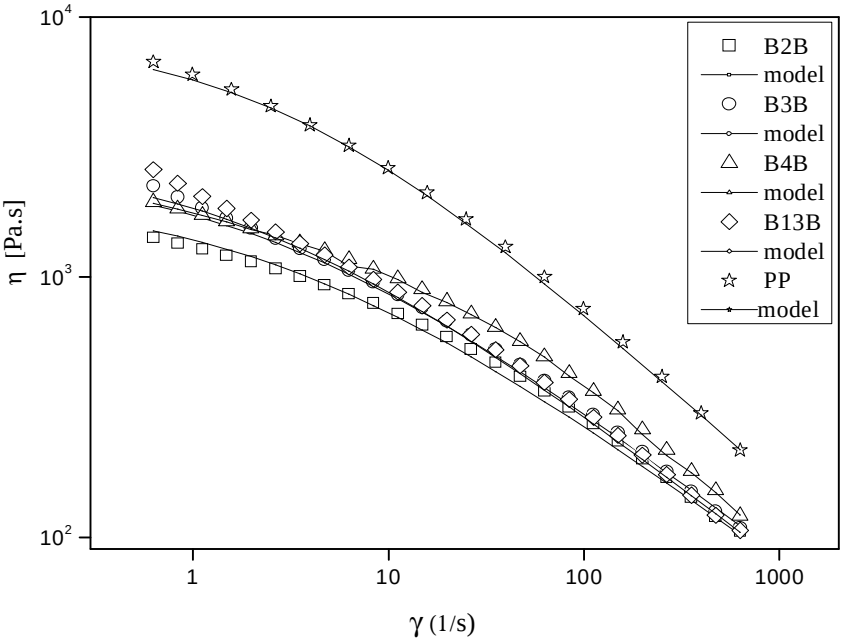
Şekil 4.111: B1A-B5A-B6A-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri



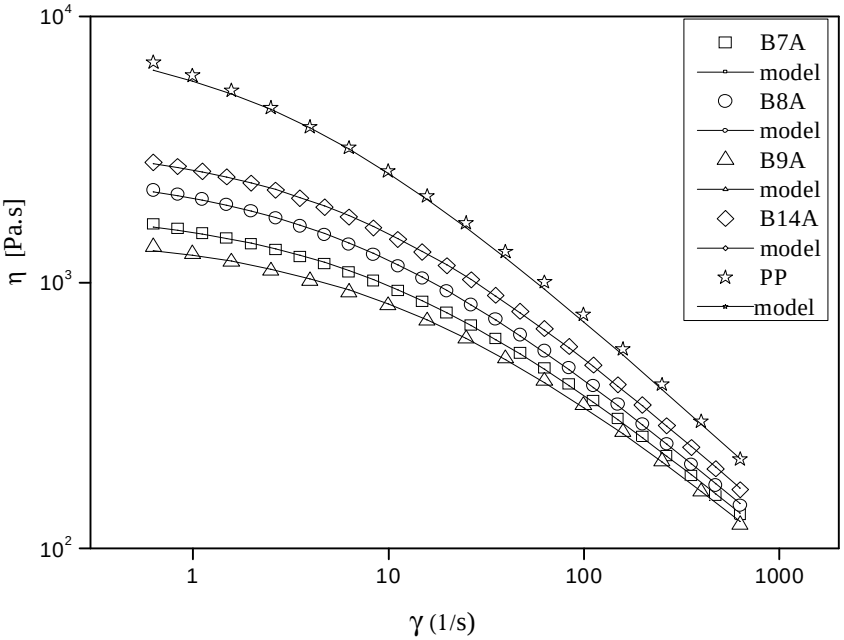
Şekil 4.112: B1B-B5B-B6B-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri



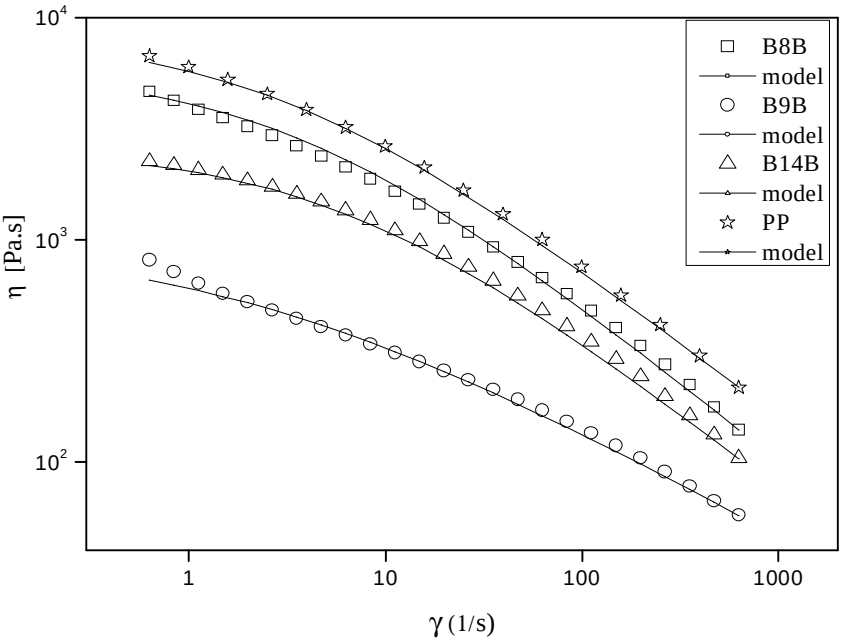
Şekil 4.113: B2A-B3A-B4A-B13A-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri



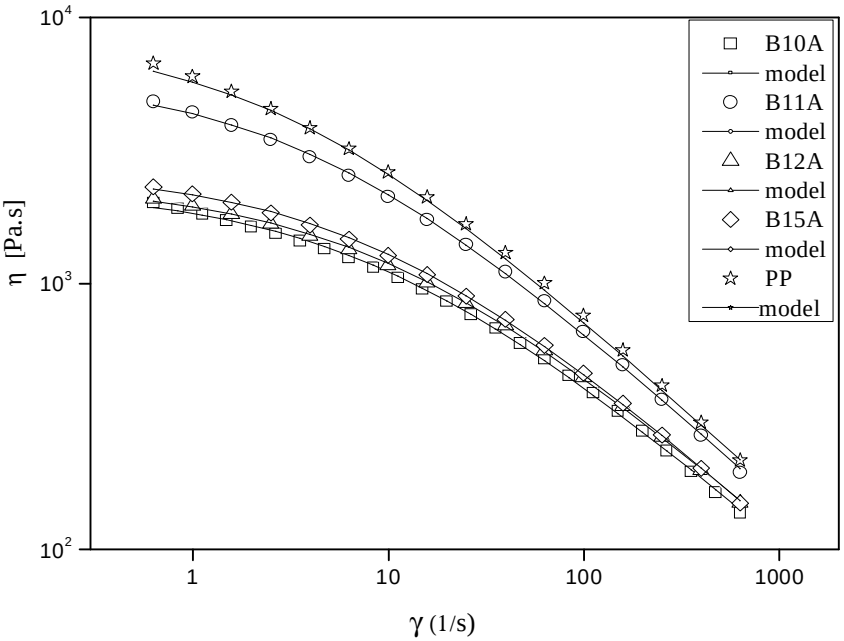
Şekil 4.114: B2B-B3B-B4B-B13B-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri



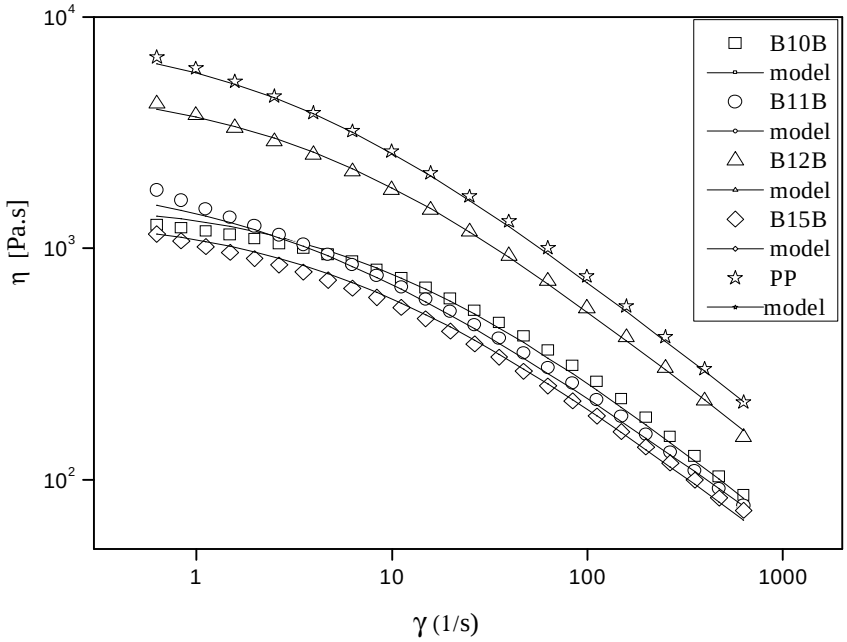
Şekil 4.115: B7A-B8A-B9A-B14A-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri



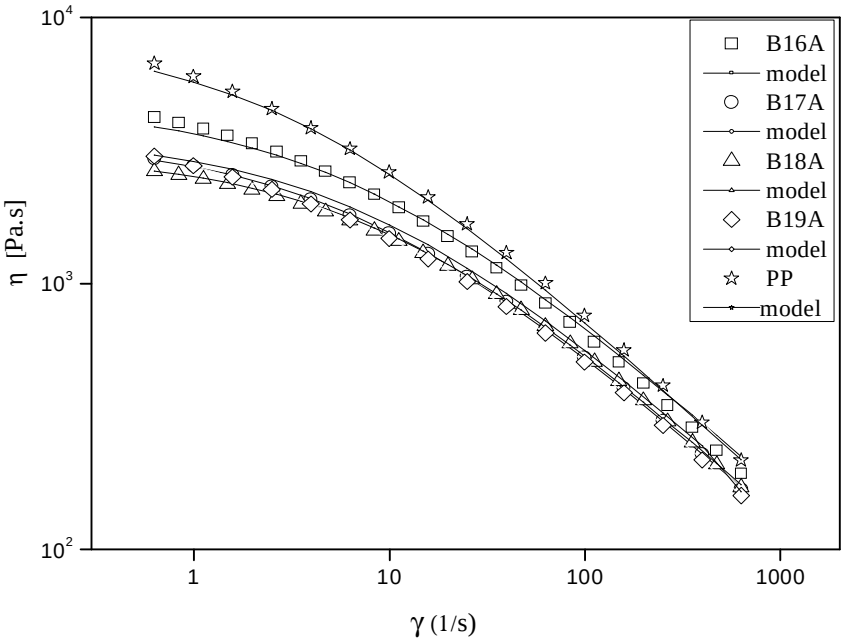
Şekil 4.116: B8B-B9B-B14B-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri



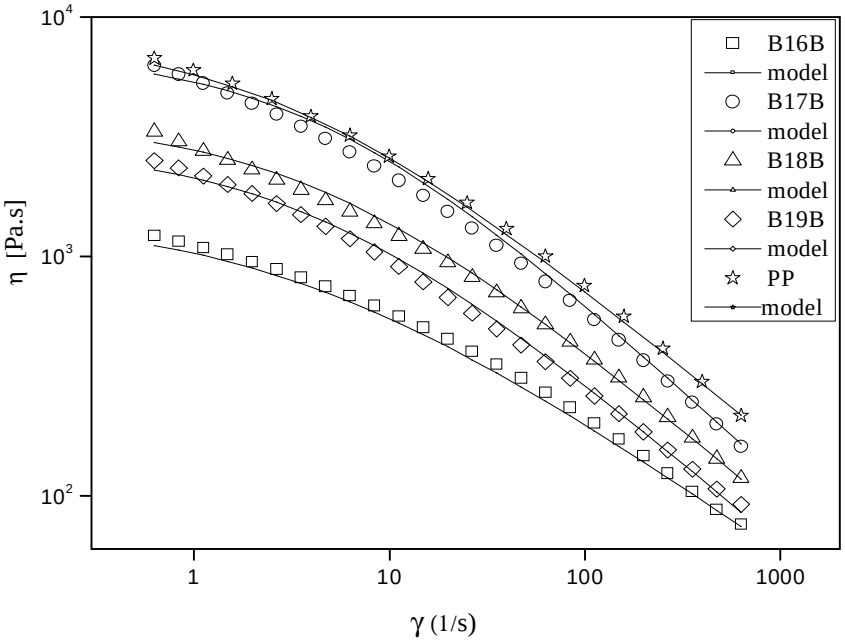
Şekil 4.117: B10A-B11A-B12A-B15A-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri



Şekil 4.118: B10B-B11B-B12B-B15B-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri



Şekil 4.119: B16A-B17A-B18A-B19A-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri

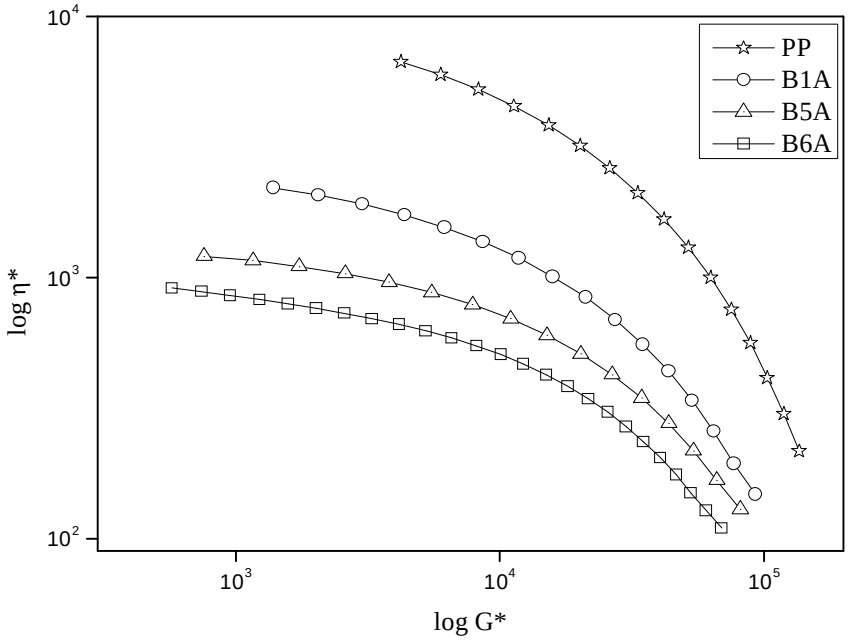


Şekil 4.120: B16B-B17B-B18B-B19B-PP örneklerinin viskozite-akma hızı eğrileri

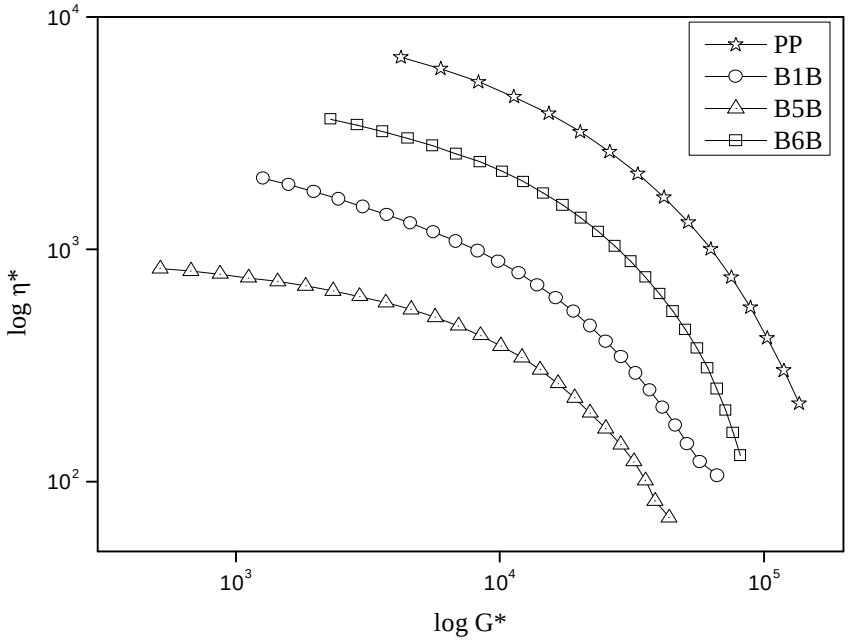
Uyumluluk, dağılmış fazın oranı ve büyüklüğü, ara yüzey gerilimi, fazlar arası etkileşimler (adhesion) gibi birçok yapısal parametrenin polimer harmanlarının kompleks viskozitelerinin kesme hızı (*shear rate*) ile değişimini etkilediği bilinmektedir. Bu çalışmadaki tüm harman örneklerinin viskozite değerlerinin PP'ninkinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Birçok örnekte, TPU oranının artmasıyla viskozite değerinin düştüğü gözlenmiştir. Fakat B4, B6, B8, B12, B13, B17 ve B18 harmanlarının 70/30 bileşimindeki örneklerinin viskoziteleri, 90/10 harmanlarından daha yüksek değerler göstermektedir. Uyumlu polimer harmanlarının viskoelastik özelliklerinin log-bileşim kuralına uyduğu kabul edilmektedir. Fakat bazı çalışmalarda, log-bileşim kuralından sapmalar görüldüğü bildirilmiştir. Örneğin, polieter eter keton (PEEK)/poliaril eter sülfon (PES) harmanlarında dağılan fazın oranına bağlı olarak pozitif ya da negatif sapmalar görülmüştür [148]. Bu durum, düşük oranlarda kısmi karışabilirlik ve karışabilir bölgedeki konsantrasyona bağlı olarak viskozitenin değişimi ile açıklanmaktadır. Han bu değişimler için, harmanlarda dağılan fazın belirli bir oranında faz değişimi olduğu ve bunun viskozite artış/azalış eğiliminin değişimi ile açıklanabileceğini belirtmiştir [156,157]. Bu durum, harman sistemlerinde düşük oranlarda, dağılan faz tanecikleriyle ana faz arasında çok az etkileşim olması ve artan oranlarda ise fazlar arasındaki etkileşimin daha yüksek olmasıyla açıklanmaktadır. Bazı polimer harman çalışmalarında da, benzer sonuçlar tespit edilmiştir. Uyumsuz harmanlarda [52,158,159] harman kompozisyonunda dağılmış fazın oranının artmasıyla düşük kesme hızı değerlerinde harmanın viskozitesinin arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca yüksek kesme hızı bölgesinde uyumsuz harmanların viskozitelerinde hızlı bir azalma olduğu ve harmanların kesme incelmesi (shear thinning) davranışı gösterdikleri tespit edilmiştir. Macosko ve arkadaşları bu durumun fazlar arası ara yüzeydeki kaymalardan (interfacial slip) kaynaklanabileceğini belirtmişlerdir [80, 160]. Yapılan çalışmalarda, polimer harmanların viskozitelerinin kesme hızı ile değişiminde viskoziteden hem pozitif hem de negatif sapmalar gösterdiği bildirilmiştir. Örneğin; sülfolanmış polistiren (NaSPS) ve poliamid 6 (PA6)'nın uyumsuz harmanlarında özellikle 0.1-100 s^{-1} aralığında, η^* değerinde artma görülmüştür [161]. Diğer yandan Li-sülfolanmış polistiren (LiSPS) ile PA6'nın homojen harmanlarında, kompleks viskozitenin kompozisyona bağlılığı düşük frekanslarda ağırlık oranlarına bağlı bir davranış gösterirken, artan frekanslarla viskozite değeri düşmektedir [161]. Buna göre

η^*- γ eğrilerinden polimer harmanlarının uyumluluğuna ilişkin kesin, kantitatif sonuçlara varmak oldukça zordur.

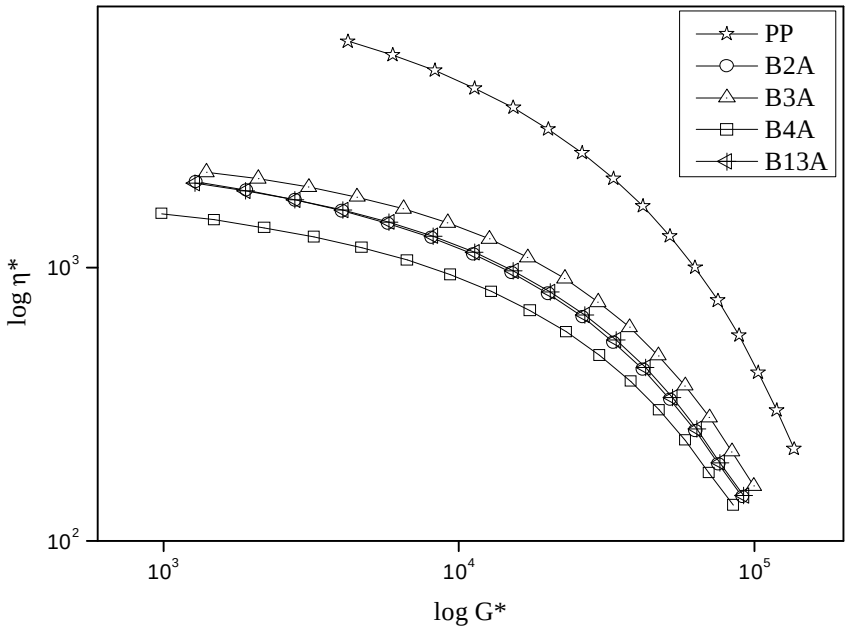
Polimer harmanlarının dinamik (kompleks) viskozite (η^*)-kompleks modül (G^*) grafikleri Şekil 4.121- Şekil 4.130'da verilmiştir. Viskozite-modül grafikleri, harmanlarda akma direncini (*yield stress*) gösteren viskoelastik bir parametredir. Düşük modül aralığında, kompleks viskozitede gözlenen hızlı azalma akma direnci davranışının tipik bir göstergesidir. Bu davranış, genellikle uyumsuz harmanlarda veya kompozit (*filled*) sistemlerde gözlenir. Sentezlenen farklı bileşimlerdeki TPU'ların PP ile harmanlarında, ağırlıkça TPU miktarına bağlı olarak PP'nin akma direncinin düştüğü söylenebilir. Şekillerde, 90/10 harmanlarında viskozitenin düşük modül (düşük frekans) değerlerinde çok az değiştiği görülmektedir. Bu grup örneklerde, yüksek modül değerlerinde (yüksek frekanslarda) ise harmanların akma davranışı gösterdikleri ve bu davranışın TPU'nun yapısal özelliklerine bağlı olmadığı görülmektedir. Bu durumun, harman bileşimindeki TPU miktarının (10 %w), PP'nin akma özelliklerini fazla değiştirmemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 70/30 harmanlarında ise; malzemelerin akma direnci davranışlarının 90/10 harmanlarına oranla daha fazla değiştiği gözlenmiştir. Örneğin; hard segment oranı en yüksek olan TPU (D9 ürünü) ile hazırlanmış B9B harmanının η^*–G^* grafiğinin(Şekil 4.126) diğer harmanlara oranla daha hızlı bir düşüş sergilediği görülmektedir. Bu durum, TPU yapısında HS miktarındaki artışın (dolayısıyla harman bileşimindeki artış) harman bileşenlerinin uyumluluğunu azalttığı ve kompozitlerdekine benzer akma direnci davranışına yol açtığı söylenebilir. Aynı durum HS miktarı diğer örneklere göre daha yüksek olan D11 ürünü B11B harmanında da görülmektedir (Şekil 4.128).



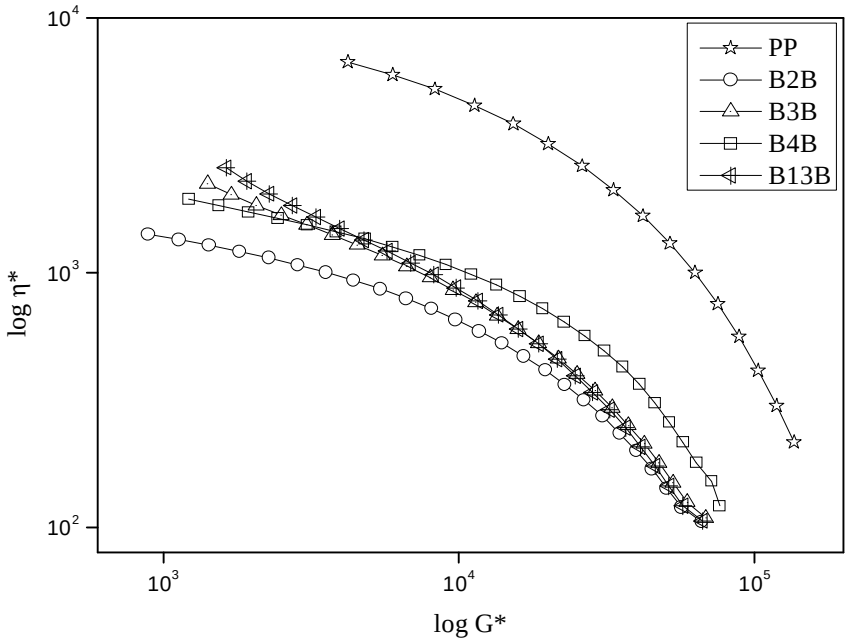
Şekil 4.121: B1A-B5A-B6A-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri



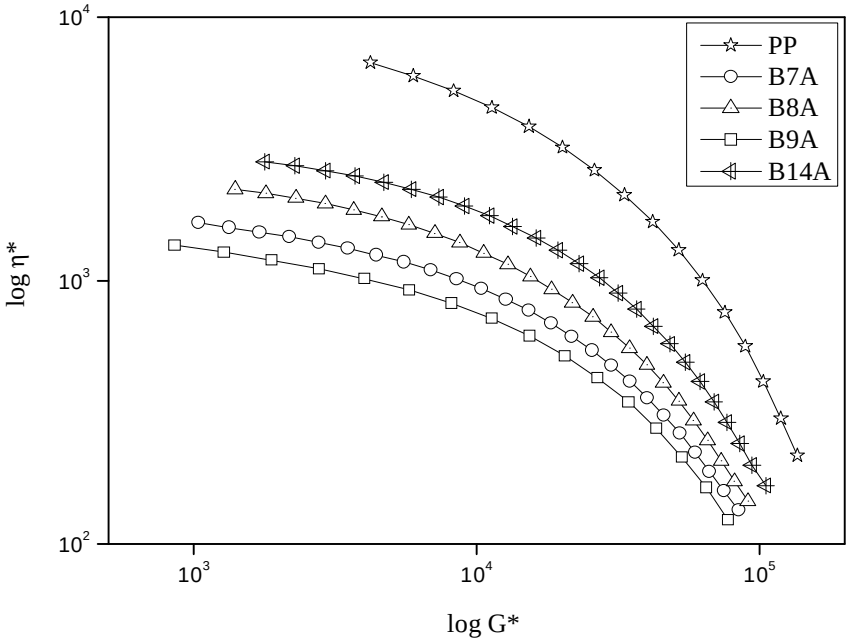
Şekil 4.122: B1B-B5B-B6B-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri



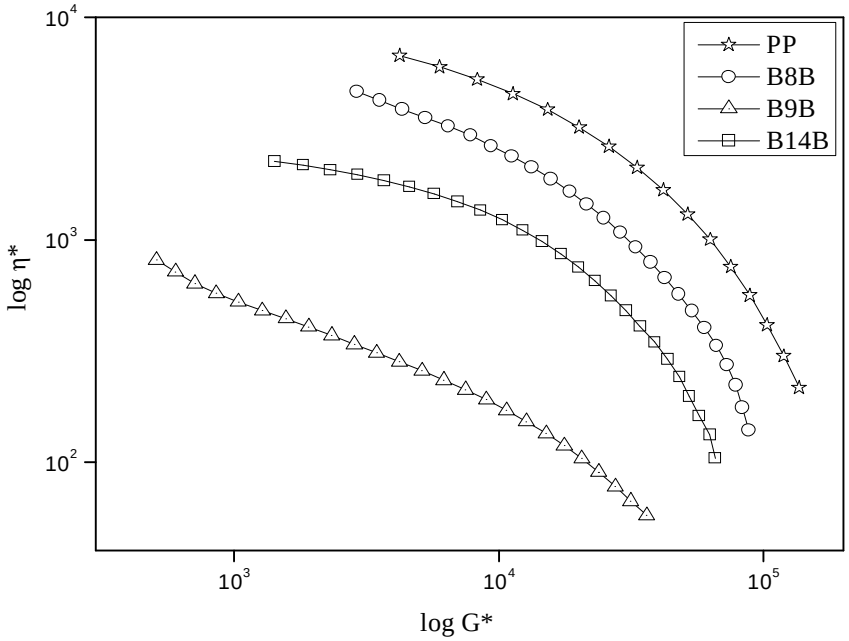
Şekil 4.123: B2A-B3A-B4A-B13A-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri



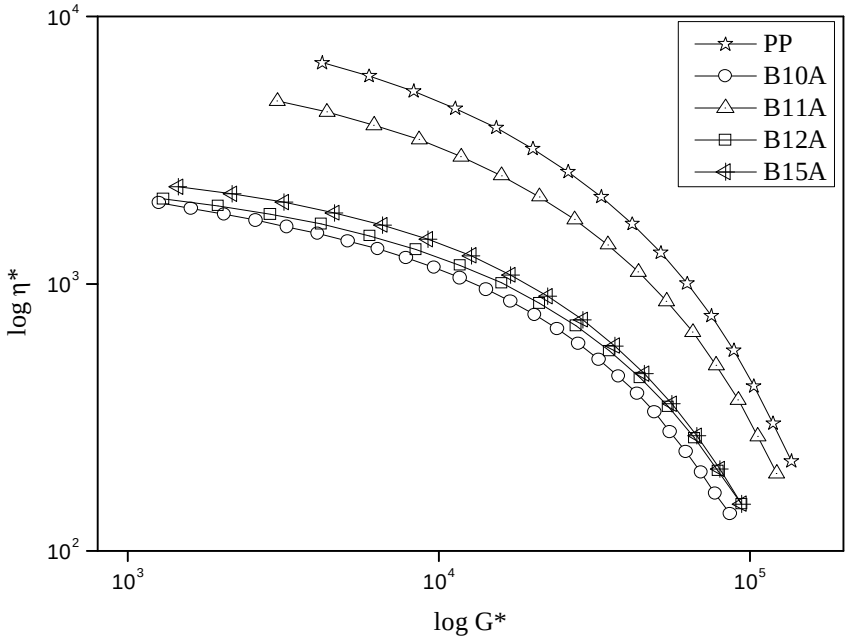
Şekil 4.124: B2B-B3B-B4B-B13B-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri



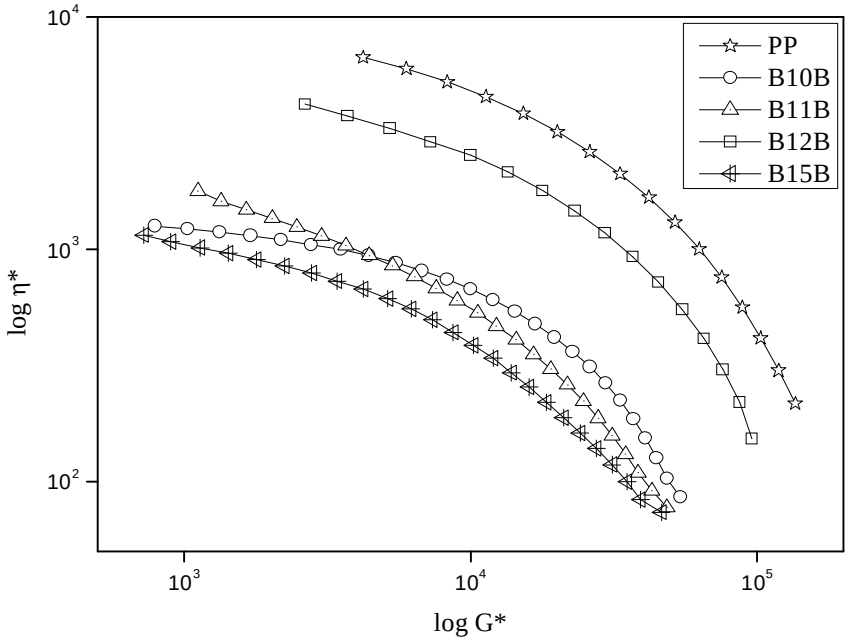
Şekil 4.125: B7A-B8A-B9A-B14A-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri



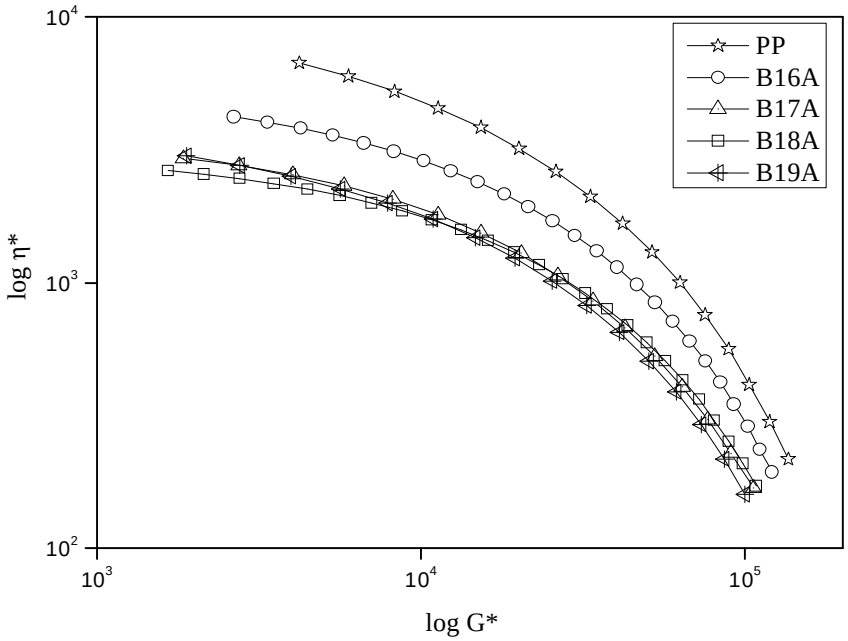
Şekil 4.126: B8B-B9B-B14B-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri



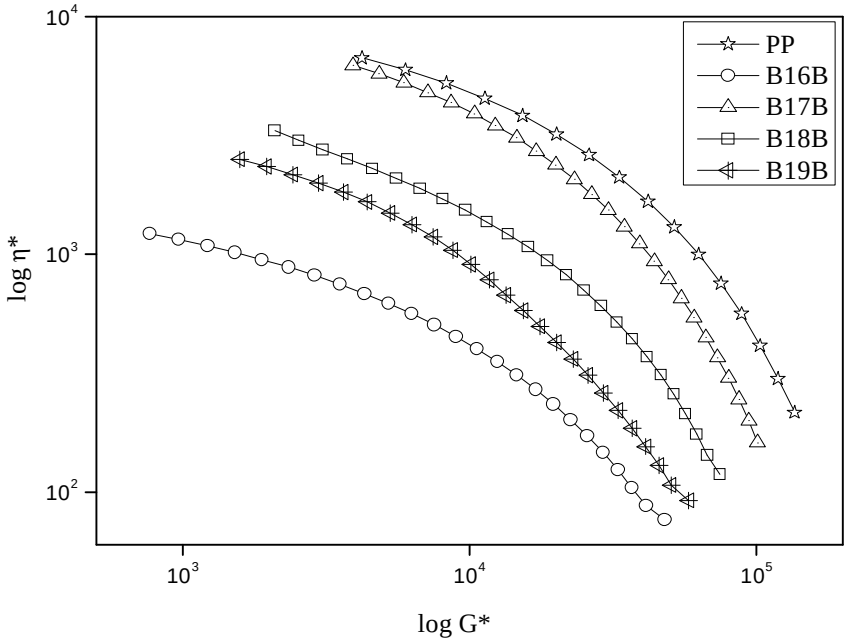
Şekil 4.127: B10A-B11A-B12A-B15A-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri



Şekil 4.128: B10B-B11B-B12B-B15B-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri

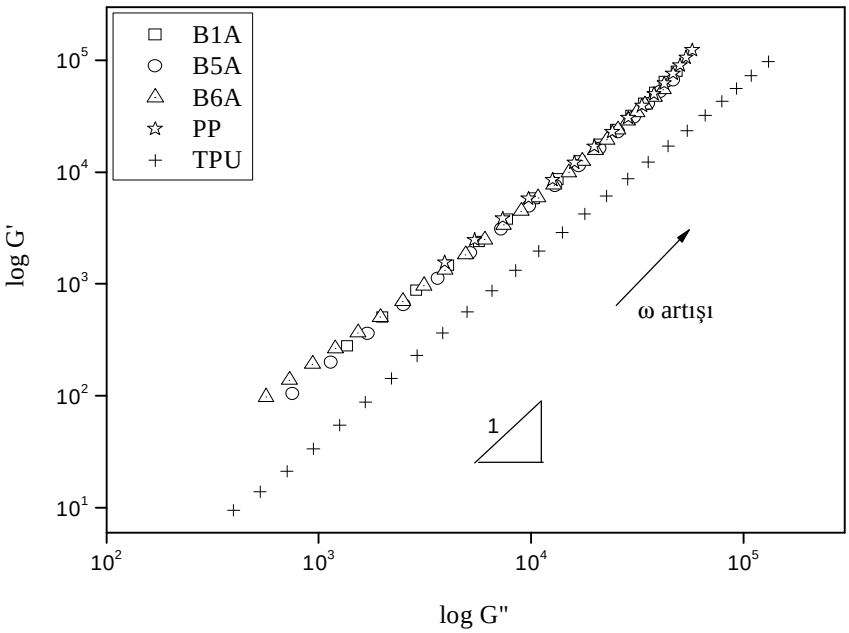


Şekil 4.129: B16A-B17A-B18A-B19A-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri

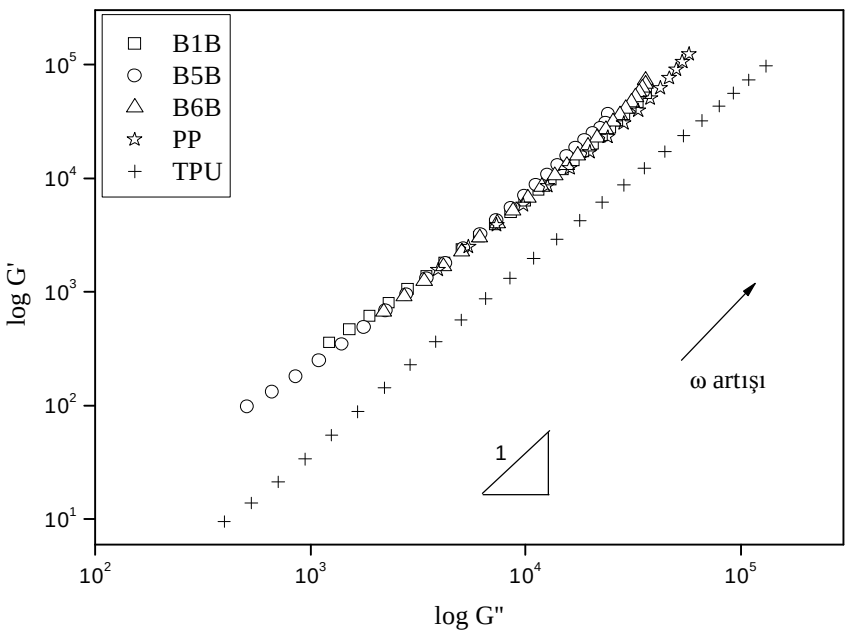


Şekil 4.130: B16B-B17B-B18B-B19B-PP örneklerinin kompleks viskozite (η*)-kompleks modül (G*) eğrileri

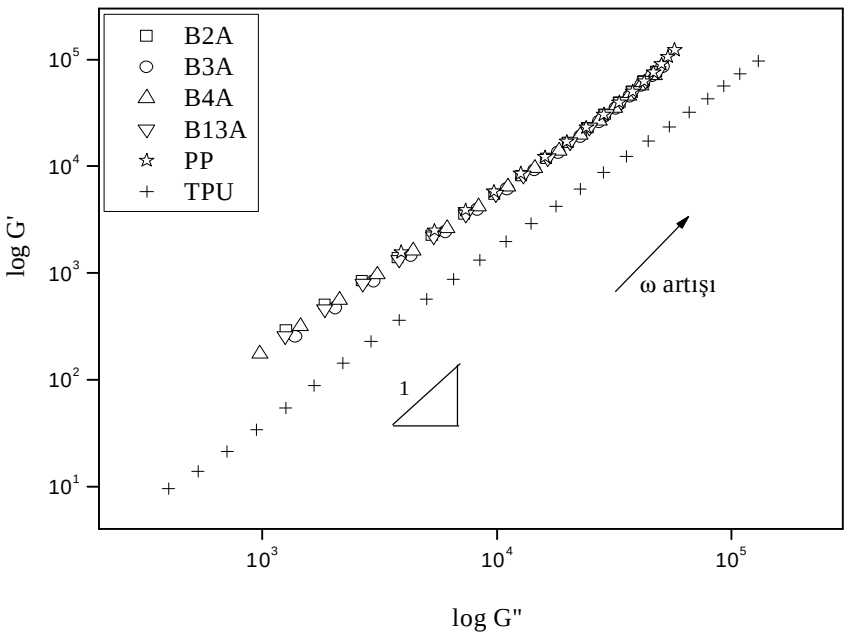
Polimer harmanlarının G’-G” grafikleri Şekil 4.131- Şekil 4.140 arasında verilmiştir. . Bu grafiklerde, yapısal değişiklikleri mukayese edebilmek için ticari TPU’ya da (Desmopan DP3380A) yer verilmiştir. Han eğrileri [162,163] yada modifiye Cole-Cole eğrileri olarak bilinen bu grafikler, dielektrik spektroskopisinde kullanılan Cole-Cole eğrilerine [164] benzer olarak, homopolimer, kopolimer ve harmanların mikro yapısal değişimlerinin sıcaklığa bağlılığını açıklamaktadır. Reolojik testlerde, malzemenin yapısında sıcaklığa bağlı değişimlerin olmadığı durumlarda G’-G” eğrileri bütün frekanslarda birbiri üzerine çakışır. Sıcaklığa bağlı mikro yapı değişimlerinde ise, G’-G” eğrileri farklanmaktadır. Han eğrileri birçok araştırmacı tarafından, polimer harman ve kompozitlerin sabit sıcaklıkta yapısal değişimlerinin açıklanmasında da kullanılmıştır [165]. Örneğin Harrell ve Nakayama, Han eğrilerini polietilenin dallanma oranı ve molekül ağırlığı dağılımının genişliğinin polimerin mikro yapısına ve reolojik özelliklerine etkisini açıklamada kullanmışlardır. Han grafikleri kullanılarak incelenen herhangi bir bileşim için polimer harmanlarının homojen fazlı ve uyumlu olduğunun göstergesi, G’-G” eğrilerinin sıcaklıktan bağımsız oluşu ve düşük frekanslarda (***terminal region***) eğrilerin eğiminin ~2 olmasıdır [59,166]. Bu tez çalışmasında da, Han eğrileri sentezlenen TPU’ların yapısal farklılıklarının harmanların viskoelastik özelliklerine etkisini incelemek için kullanılmıştır. Tüm bileşimler için düşük frekanslardaki G’-G” eğrilerinin eğimlerinin ~1 olduğu görülmektir. 90/10 oranında hazırlanan tüm harmanların G’-G” grafikleri incelendiğinde, TPU’nun yapısal farklılıklarının bu harmanların reolojik özelliklerine etkisi açık bir şekilde gözlenememiştir.



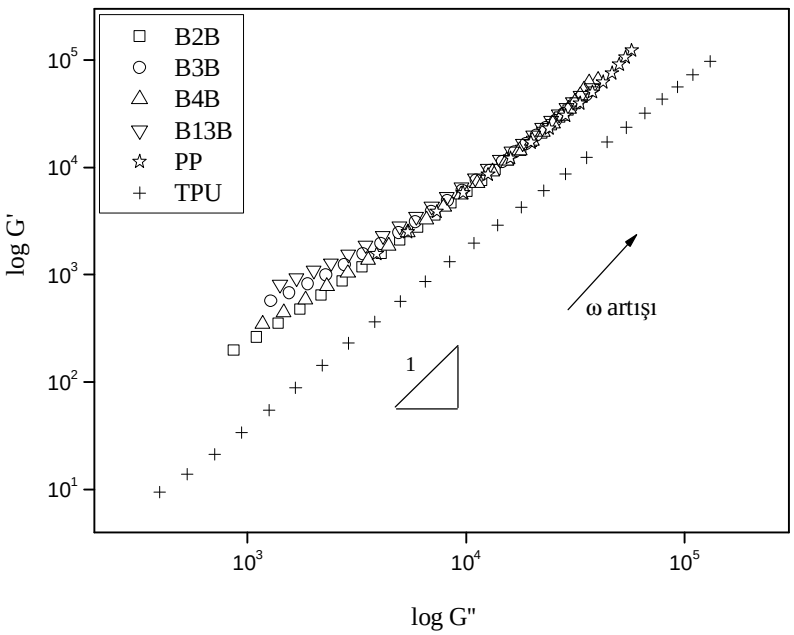
Şekil 4.131: B1A-B5A-B6A-PP-TPU örneklerinin G’-G’’ grafiği



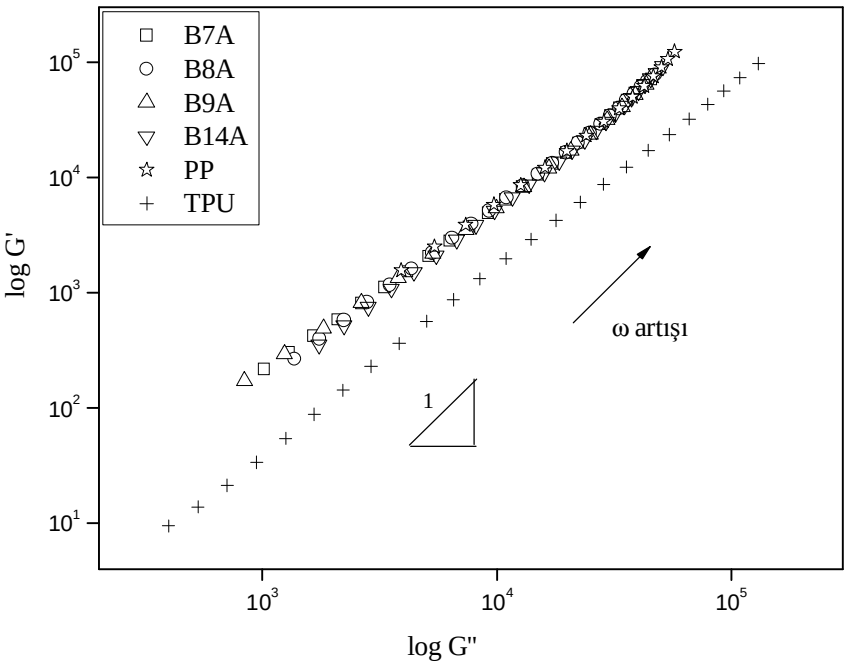
Şekil 4.132: B1B-B5B-B6B-PP-TPU örneklerinin G’-G’’ grafiği



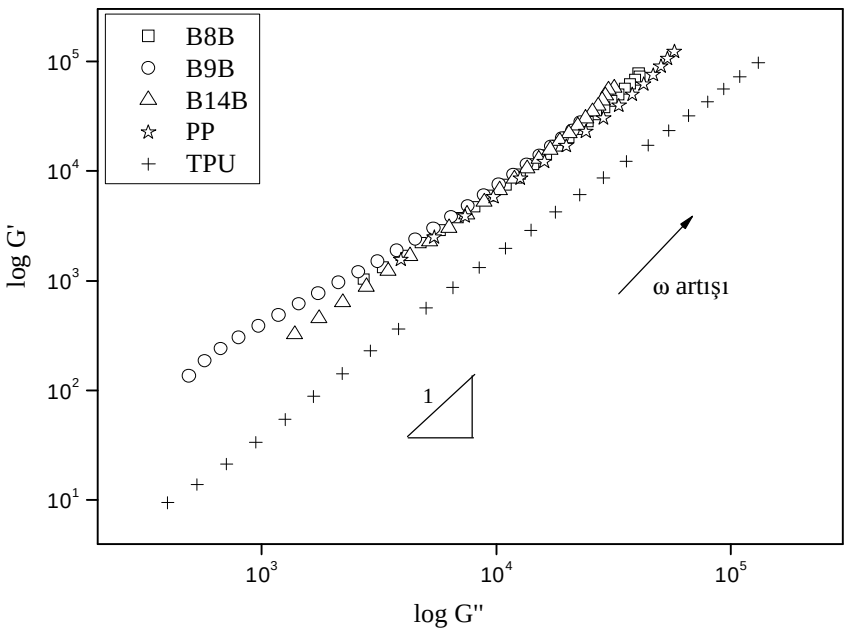
Şekil 4.133: B2A-B3A-B4A-B13A-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği



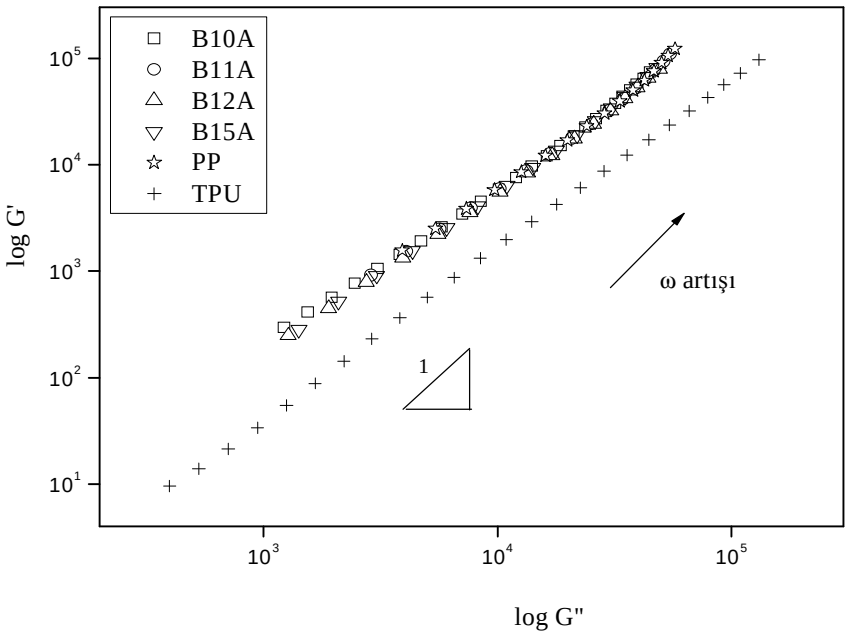
Şekil 4.134: B2B-B3B-B4B-B13B-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği



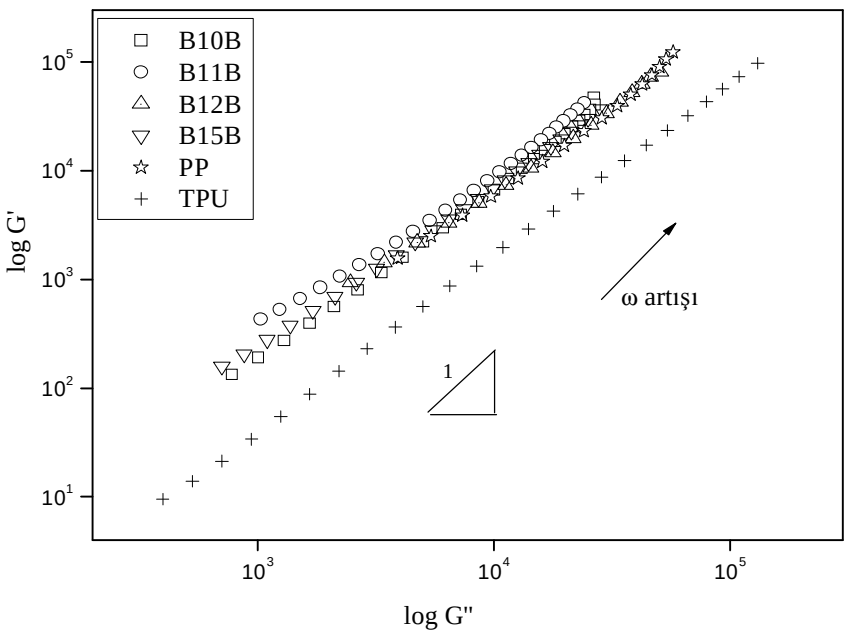
Şekil 4.135: B7A-B8A-B9A-B14A-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği



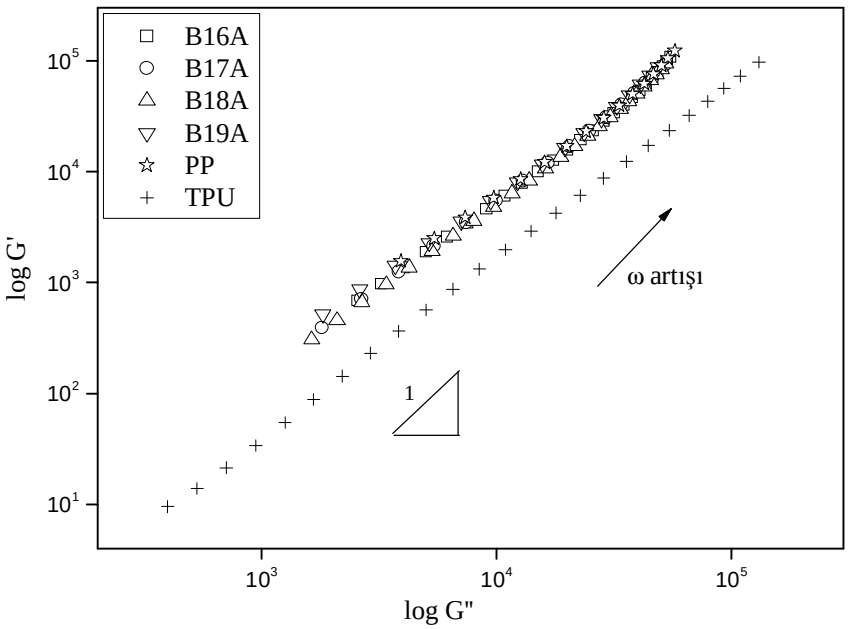
Şekil 4.136: B8B-B9B-B14B-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği



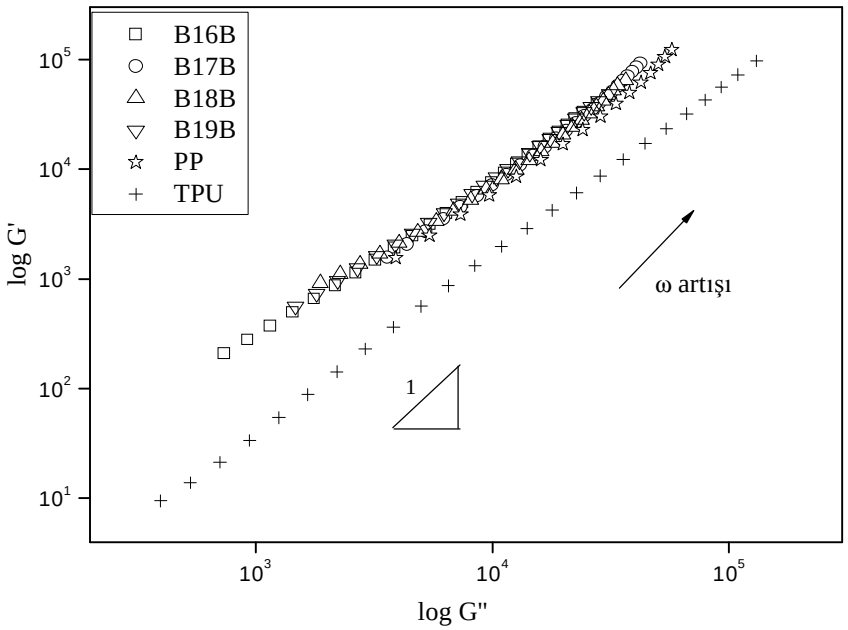
Şekil 4.137: B10A-B11A-B12A-B15A-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği



Şekil 4.138: B10B-B11B-B12B-B15B-PP-TPU örneklerinin G'-G'' grafiği



Şekil 4.139: B16A-B17A-B18A-B19A-PP-TPU örneklerinin G’-G’’ grafiği



Şekil 4.140: B16B-B17B-B18B-B19B-PP-TPU örneklerinin G’-G’’ grafiği

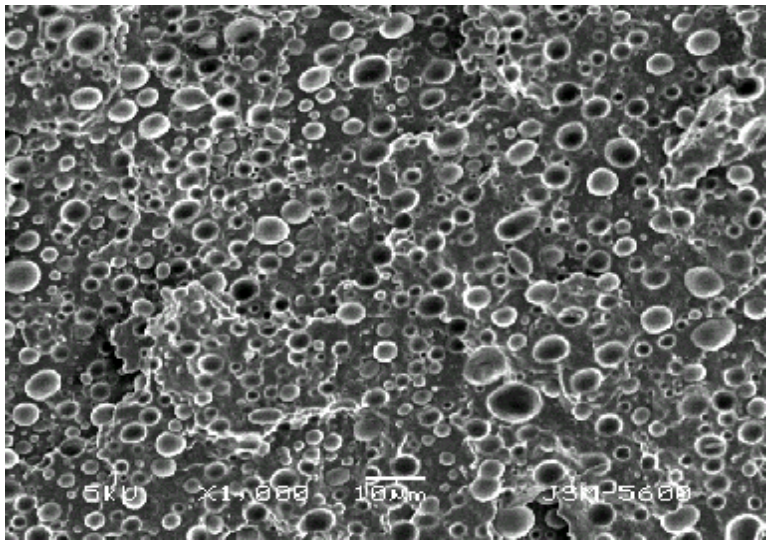
70/30 oranında hazırlanan harmanlarda ise, bazı harmanların G'-G" eğrilerinde özellikle düşük frekanslarda farklanmalar olduğu tespit edilmiştir. Şekil 4.134, Şekil 4.136 ve Şekil 4.138'de verilen harman grupları için düşük frekanslardaki bu farklanma açık olarak görülmektedir. Özellikle B13B, B9B ve B11B harmanlarında düşük frekanslardaki sapmanın, bu harmanlardaki TPU'ların PP fazı ile uyumsuzluğundan kaynaklandığı düşünülmektedir. D9 ve D11 ürünü TPU'nun HS oranı en yüksek ürünlerden oldukları ve aynı sonucun η^*–G* eğrilerinde de görüldüğü dikkate alınarak, TPU yapısındaki HS artışının harmanlardaki görece düşük TPU oranlarında dahi, uyumsuzluk arttırıcı etkisinin görüldüğü söylenebilir. G'-G" eğrilerinde sapma gösteren B13B harmanı ise, D13 ürünü TPU ile hazırlanmış örnektir. D13 örneğinin benzer bileşimdeki diğer örneklerden farkı, en kısa zincir uzatıcı (1-4 BD) ile hazırlanmış örnek olmasıdır.

4.4.3. SEM

Hazırlanan harman örneklerinin morfolojilerinin incelenmesi için taramalı elektron mikroskopisi (SEM) kullanılmıştır. Bu analizlerde harman örneklerinde, farklı büyütme oranlarındaki SEM fotoğrafları ile TPU partiküllerinin PP içersindeki dağılımları incelenmiştir.

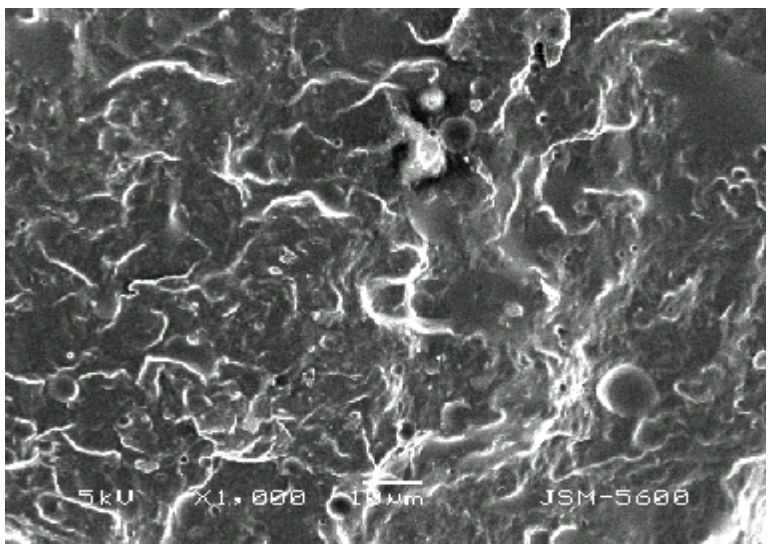
İki uyumlu olmayan polimer eriyikte harmanlandığında bir faz mekanik olarak diğerinin içersinde dağılır. Bu fazın büyüklüğü ve şekli, proses parametrelerine, ara yüzey özelliklerine, reolojiye ve komponentlere bağlıdır ve bu morfoloji, karıştırma devam etse de pek değişmez. Bu değişmez morfoloji partiküllerin ayrılma ve birleşmesinin *(drop break-up and coalescence)* çok çabuk dengeye ulaşmasından olur [91]. Özellikle karışmayan harmanlarda, partiküllerin nihai büyüklükleri dağılan fazın konsantrasyonuna çok bağlıdır. Dağılan fazın konsantrasyonunun artması ile daha çok partikül birleşmeleri olacağından, partikül büyüklükleri ve partikül büyüklüğü dağılımının da daha büyük olduğu Favis ve Willis'in yaptığı çalışmalarda görülmüştür [167,168]. Literatürde uyumsuz harmanlar ile yapılan çalışmalarda partiküllerin birleşmesinin "domino etkisi" yaratarak bir birleşmenin diğer birleşmeye neden olduğu belirtilmiştir [58,169].

TPU / PP harmanları farklı polarite ve yüksek ara yüzey gerilimi gösterirler. Serbest yüzey enerjileri farklı olduğundan, harmanlarında bu 2 komponent arasında ara yüzeylerinde zayıf etkileşimler beklenir [92,93,170]. Şekil 4.141'de poliester bazlı ticari TPU (Desmopan) ile PP'nin 70/30 oranında hazırlanan harmanına ait SEM fotoğrafında uyumsuzluk açıkça görülmektedir. Harman iki fazlı yapıdadır. Dağılmış TPU partiküllerinin bazı bölgelerde birleşmesi *(coalescence)* neticesinde, partikül büyüklüklerinin yaklaşık 10 μm'ye kadar ulaştığı görülmektedir.



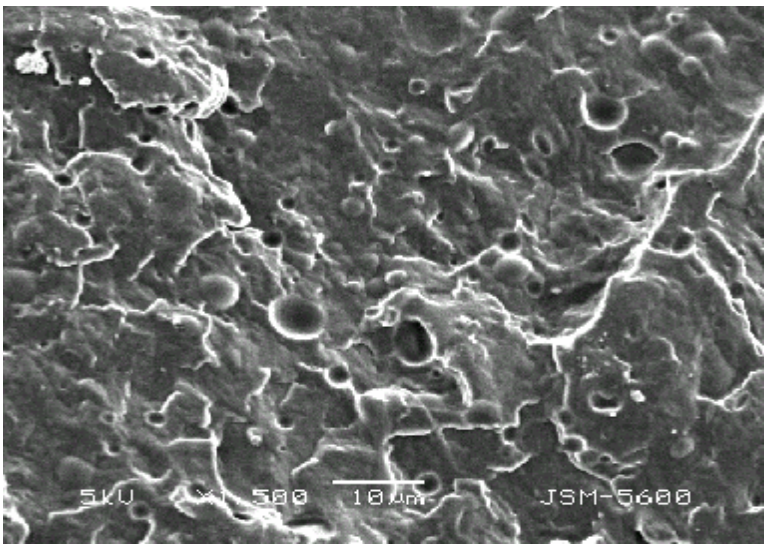
Şekil 4.141: B20B (PP/TPU(Desmopan) 70/30) harmanına ait SEM fotoğrafı

TPU'da soft segmentlerin (SS) yüzey gerilimleri, hard segmentlerinkinden oldukça düşük değerdedir. Bu yüzden harmanlarda SS'ler ara yüzeyde polar olmayan polimerlerle ayrılırlar [171]. TPU yapısındaki farklı HS ve SS oranlarının harmanların morfolojilerine etkilerini göstermek amacıyla en düşük ve en yüksek miktarda HS içeren polimerlerle hazılanan harmanlara ait SEM fotoğrafları Şekil 4.142-Şekil 4.144'te verilmiştir. Şekil 4.143'te hard segment miktarı (%22,78) en düşük olan Deneme 1 ürünü TPU ile PP'nin 70/30 oranında hazırlanan harmanına ait SEM fotoğrafı görülmektedir.

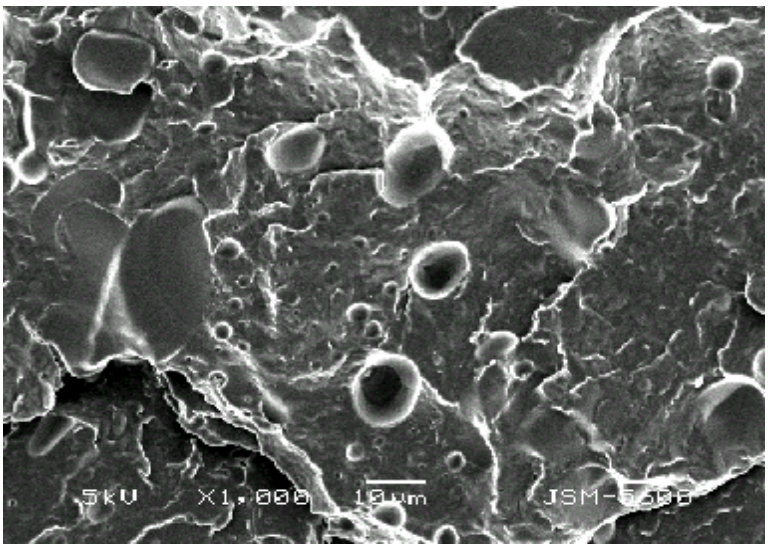


Şekil 4.142: B1B (PP/ Deneme 1, 70/30) harmanına ait SEM fotoğrafı

Şekil 4.143'te ve Şekil 4.144'te hard segment miktarı en yüksek (% 46,7) termoplastik poliüretan (Deneme 9) ile hazırlanan 90/10 ve 70/30 oranındaki harmanlara ait SEM fotoğrafları verilmiştir.



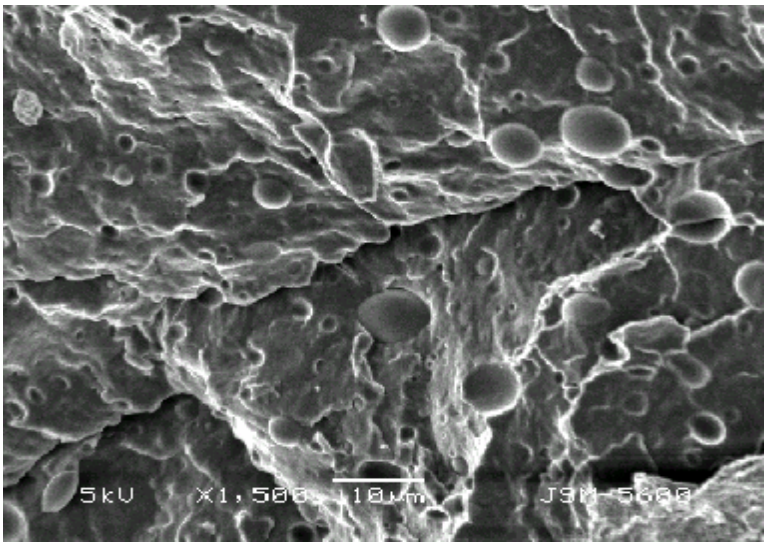
Şekil 4.143: B9A (PP/ Deneme 9, 90/10) harmanına ait SEM fotoğrafı



Şekil 4.144: B9B (PP/ Deneme 9, 70/30) harmanına ait SEM fotoğrafı

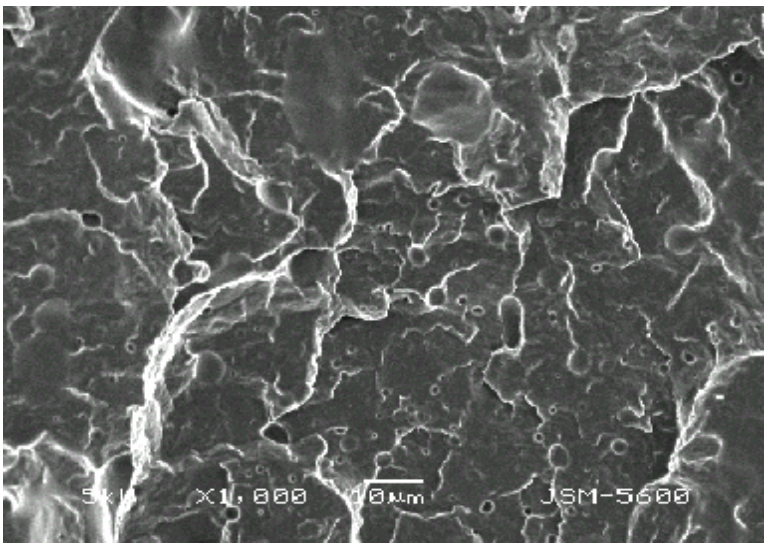
Deneme 1 ile elde edilen harmanda, yüksek SS miktarı harmanın PP ile göreceli uyumluluk ve tek faz davranışı göstermesini sağlarken, beklendiği gibi TPU'daki yüksek hard segment oranı, iki polimer fazı arasındaki yüzey gerilimini arttırmıştır. Deneme 9'dan elde edilen 90/10 oranındaki harmanda bile B1B'dekinden daha büyük çapa sahip TPU damlaları görülmektedir. TPU oranın artması damla büyüklüğünü ***(domain size)*** de arttırmaktadır. B9B'de damla çapı 10µm'yi de aşmaktadır. Ancak ticari TPU ile hazırlanan harman ile kıyaslandığında TPU partiküllerinin PP içersinde daha düzgün dağılım gösterdiği ve ara yüzey gerilimlerinin daha küçük olduğu söylenebilir.

TPU eldesinde kullanılan farklı diol bileşikleri ve zincir uzatma reaktifleri de, harmanların morfolojilerini etkilemektedir.



Şekil 4.145: B12B (PP/ Deneme 12, 70/30) harmanına ait SEM fotoğrafı

Şekil 4.145'te B12B harmanı görülmektedir. Partiküller 5-6µm çapında olup düzgün bir dağılım göstermektedirler.



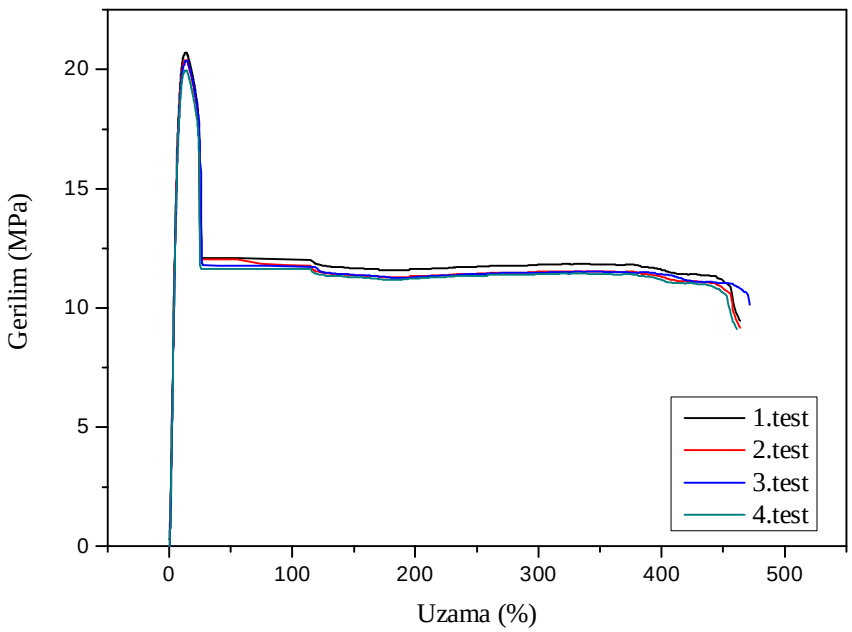
Şekil 4.146: B18B (PP/ Deneme 18, 70/30) harmanına ait SEM fotoğrafı

B18B harmanında ise çok daha küçük partiküller ve daha düzgün bir dağılım görülmektedir. Deneysel çalışmalarda TPU ve PP'nin ara yüzey gerilimlerinin düşürülmesi için TPU yapısında yapılan değişiklikler sonucunda, uyumlaştırıcı kullanılmadan yapılan literatürdeki denemelerden ve ticari TPU ile hazırlanan harmandan elde edilen sonuçlarla karşılaştırılığında elde edilen yapıların göreceli olarak daha uyumlu olduğu söylenebilir.

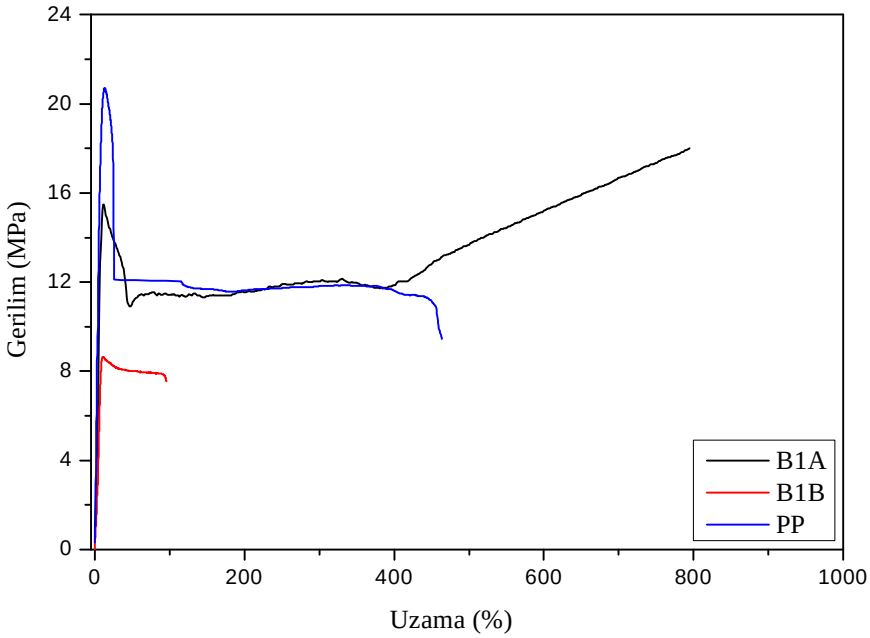
4.4.4 Mekanik Özellikler

Hazırlanan harman örneklerinin mekanik özellikleri, örneklerin gerilim-uzama testi sonuçları ile verilecektir. Her ürün için 4 adet test yapılmış, mukayese etmek amacıyla her bir harmanın %10 TPU-%90 PP ve %30 TPU-%70PP örneklerine ait birer adet test sonucu beraber verilmiştir.

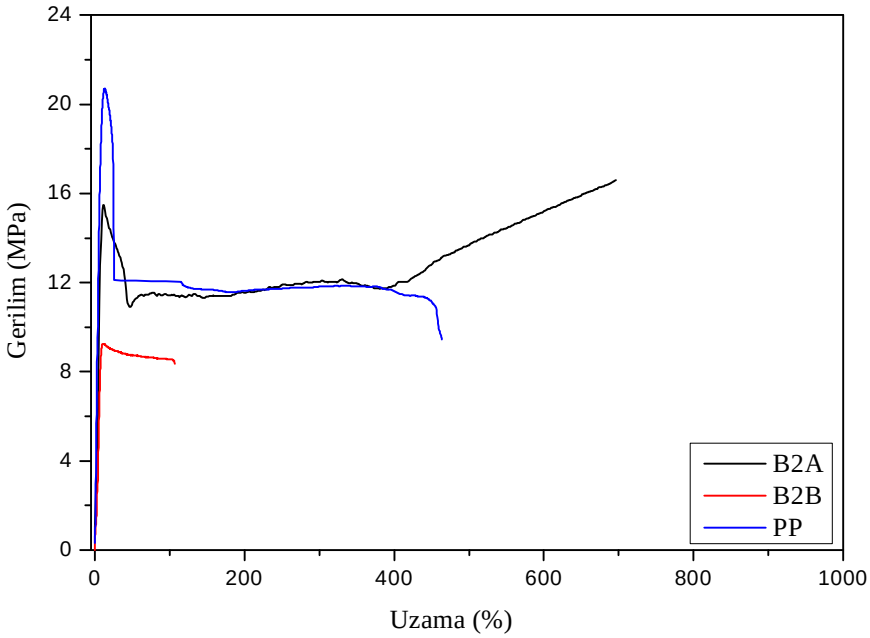
PP'ye yapılan 4 adet test sonucunda elde edilen gerilim uzama grafiği Şekil 4.141'de verilmiştir. TPU-PP harman grafikleri Şekil 4.147-4.166'da verilmiştir. Harmanlarda, polipropilende de olduğu gibi, öncelikle bir elastik bölge gözlemlenir, daha sonra belirli bir akma gerilimine ulaşan örnekler, uzamanın artışıyla soğuk akış bölgesine geçerler. Soğuk akış boyun oluşumu ile başlar. Plastik bölgede, gerilim sabit bir değerde kalır ve uzama kopma noktasına kadar devam etmektedir. Kopma uzaması değeri polipropilene oranla (3 ve 5 numaralı denemelerle hazırlanan örnekler hariç) daha büyük değerdedir.



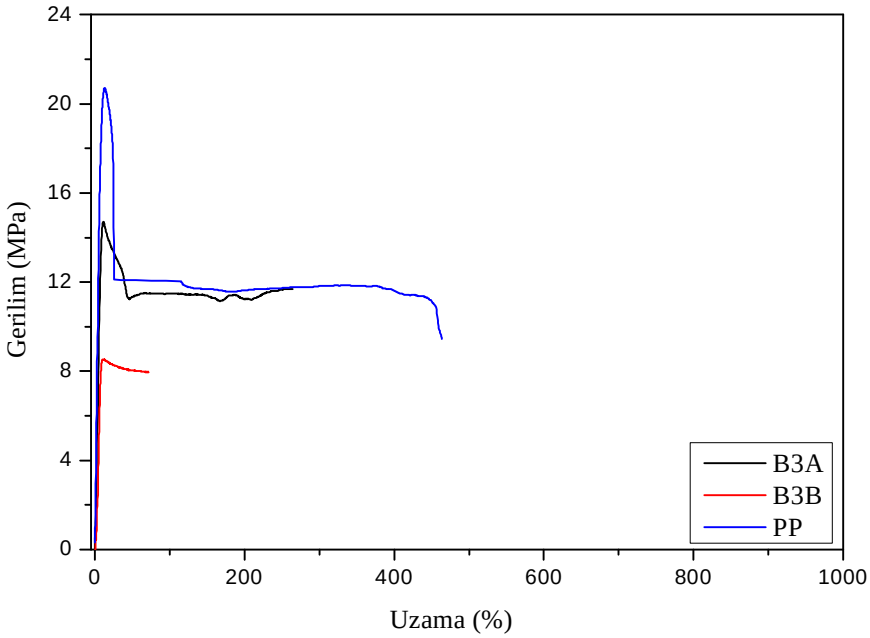
Şekil 4.147 : Polipropilen örneğinin gerilim-uzama grafikleri



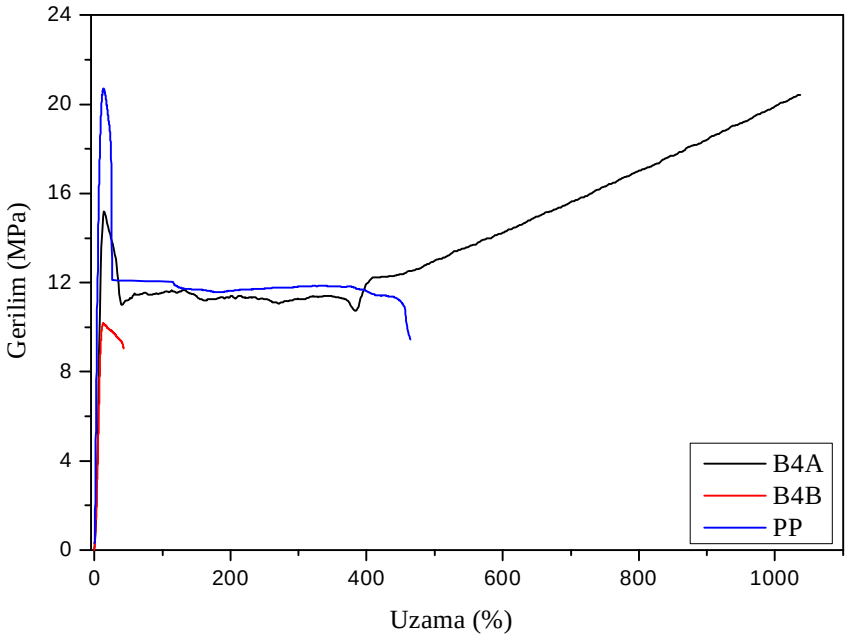
Şekil 4.148: B1A-B1B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



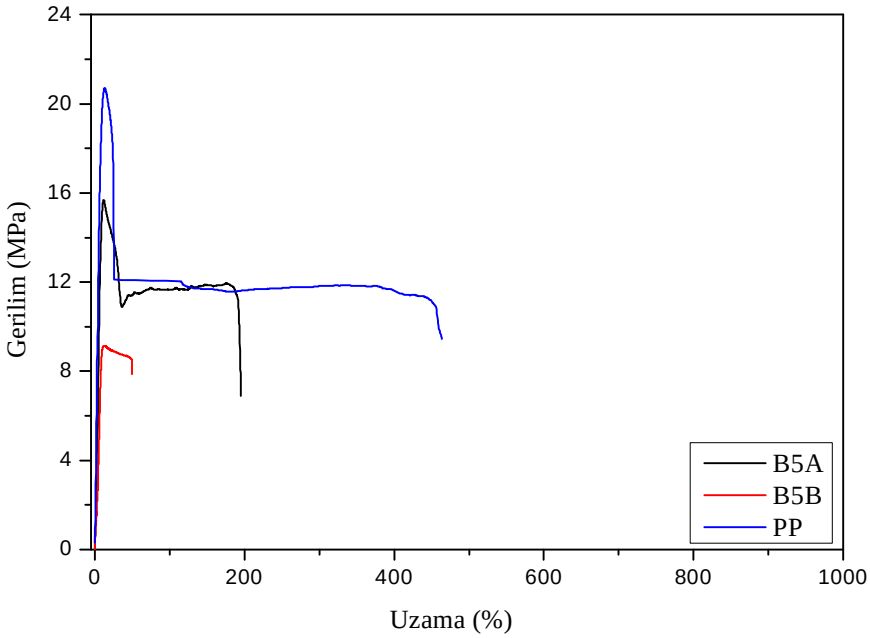
Şekil 4.149: B2A-B2B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



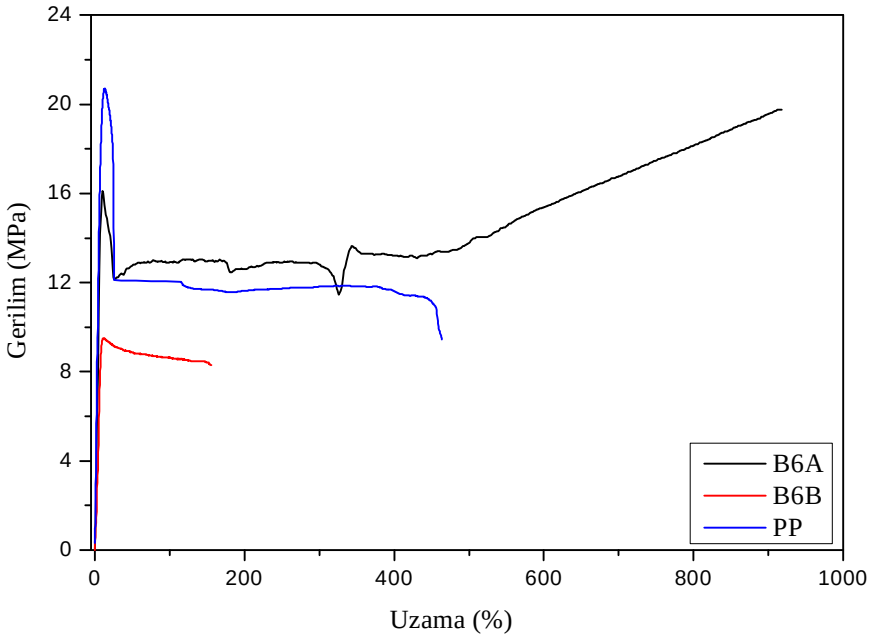
Şekil 4.150: B3A-B3B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



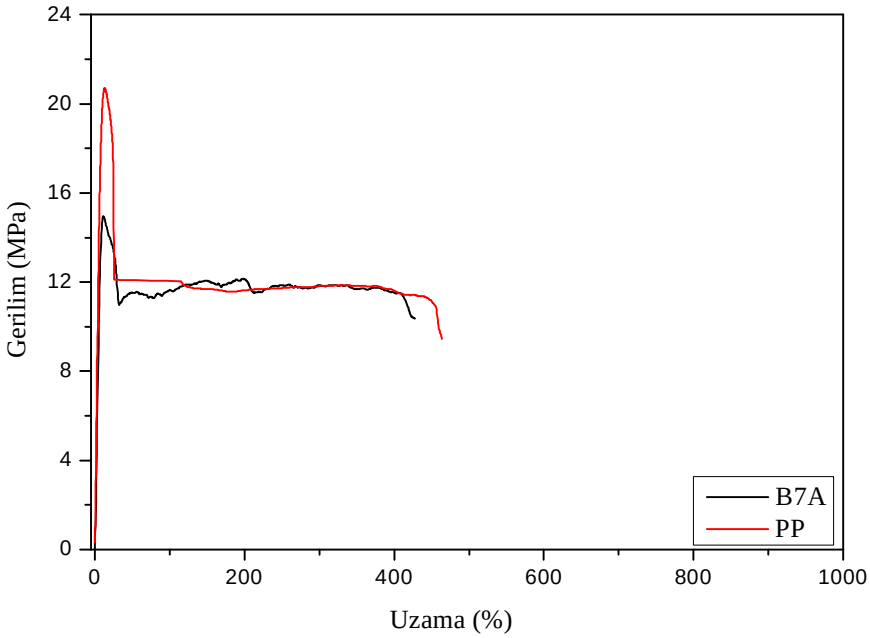
Şekil 4.151: B4A-B4B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



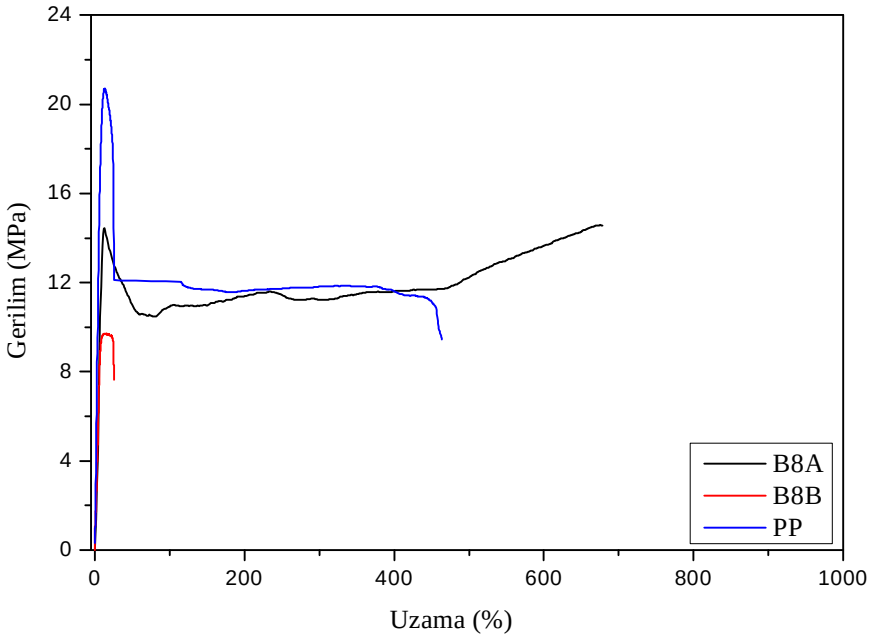
Şekil 4.152: B5A-B5B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



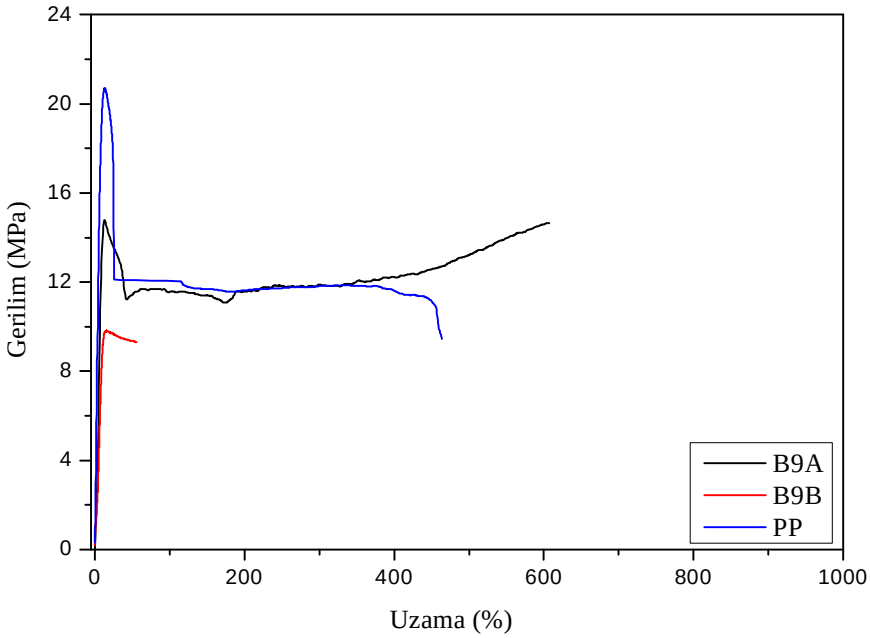
Şekil 4.153: B6A-B6B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



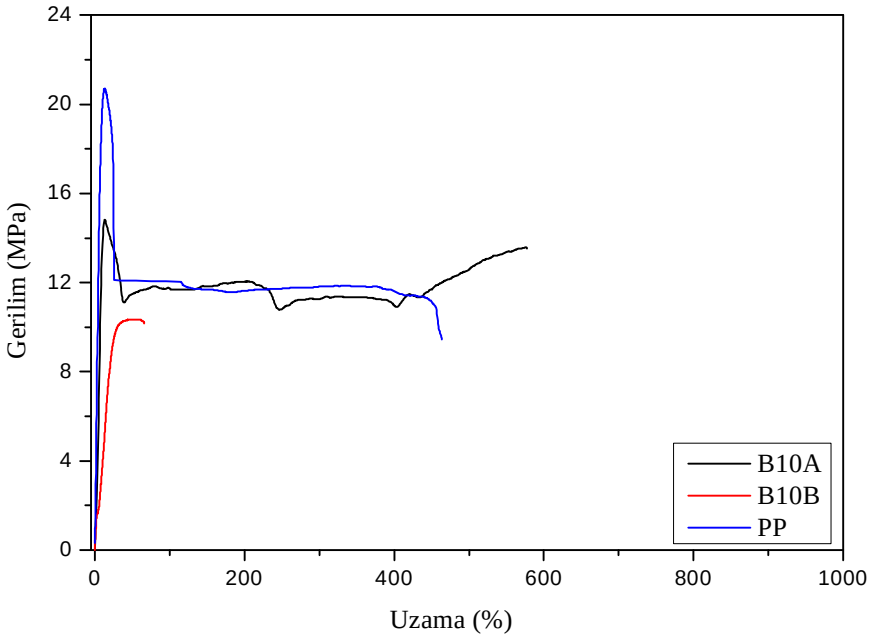
Şekil 4.154: B7A-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



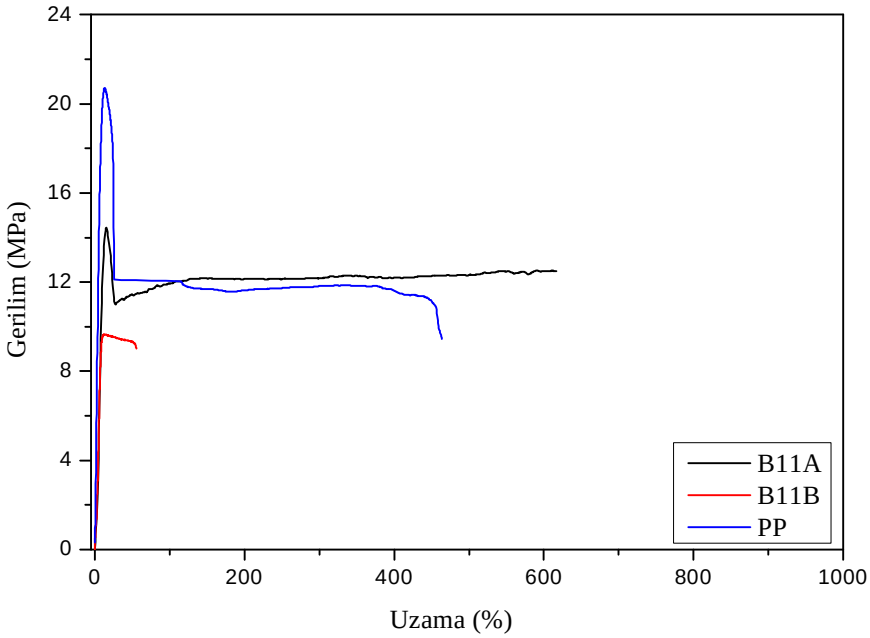
Şekil 4.155: B8A-B8B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



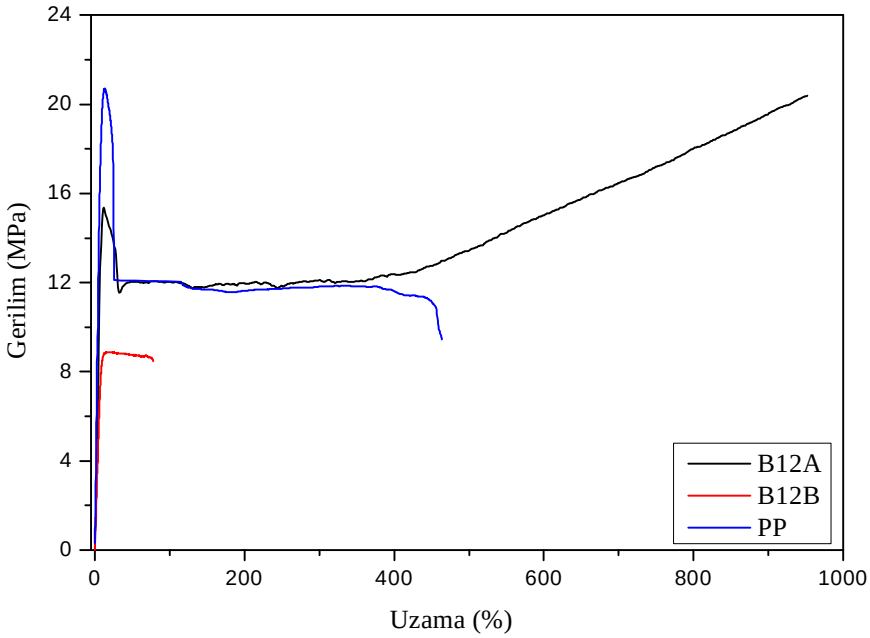
Şekil 4.156: B9A-B9B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



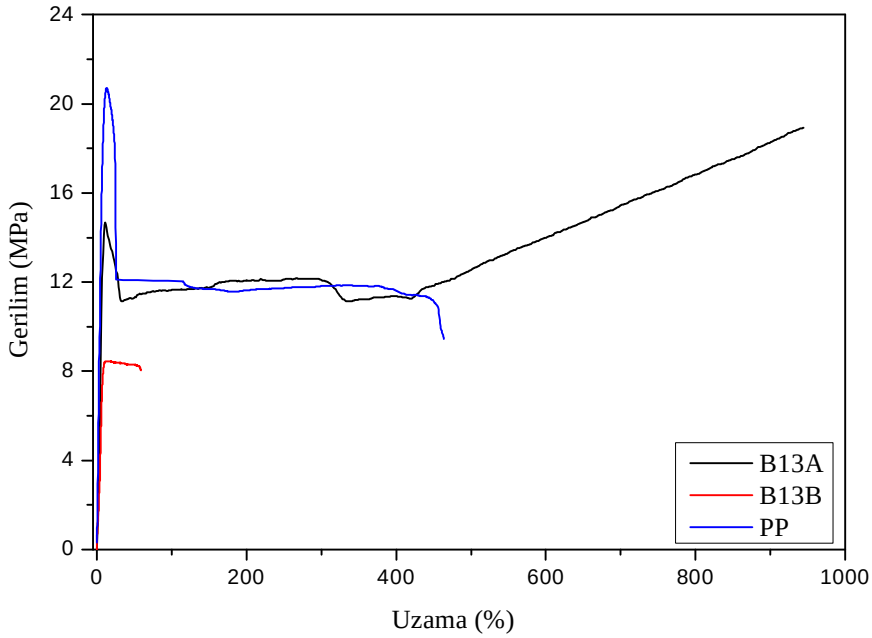
Şekil 4.157: B10A-B10B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



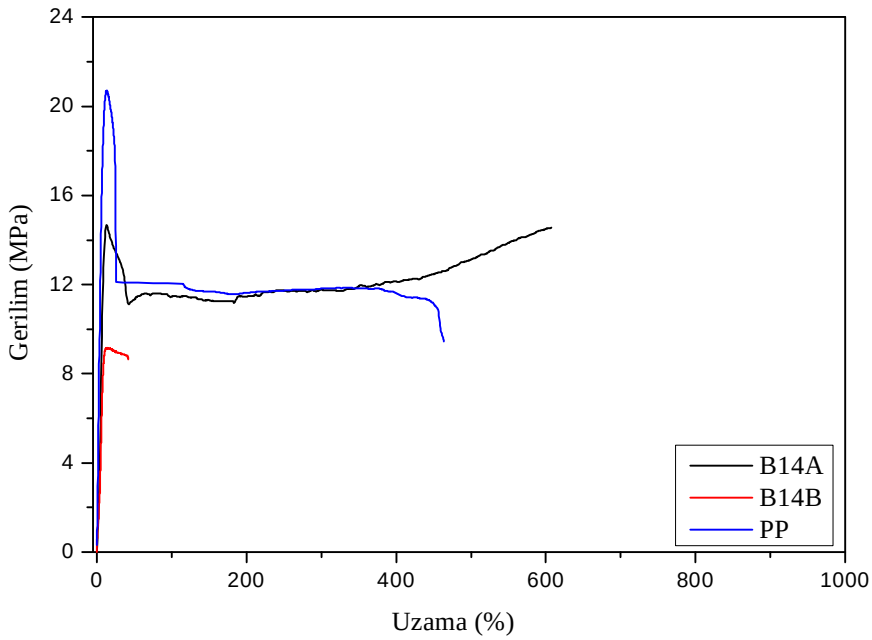
Şekil 4.158: B11A-B11B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



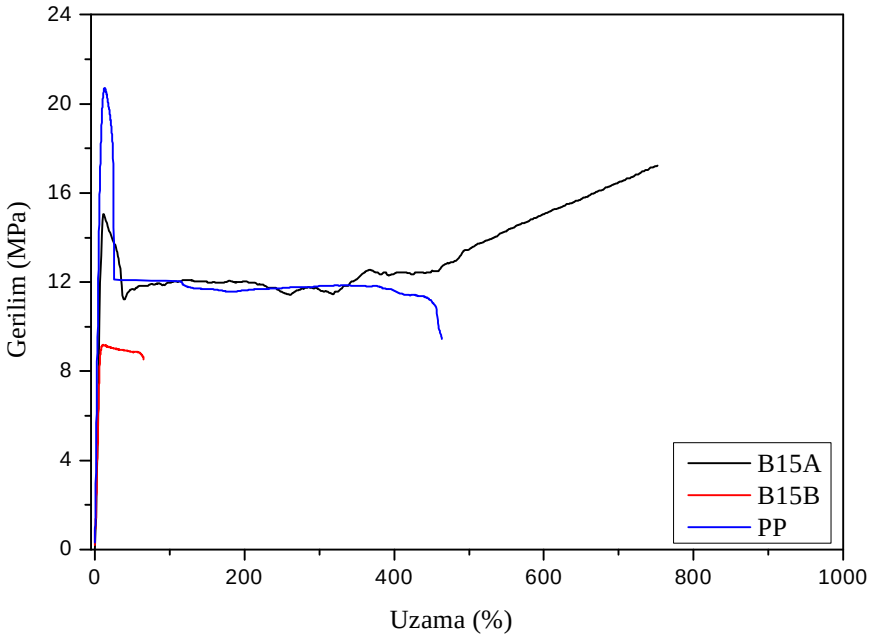
Şekil 4.159: B12A-B12B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



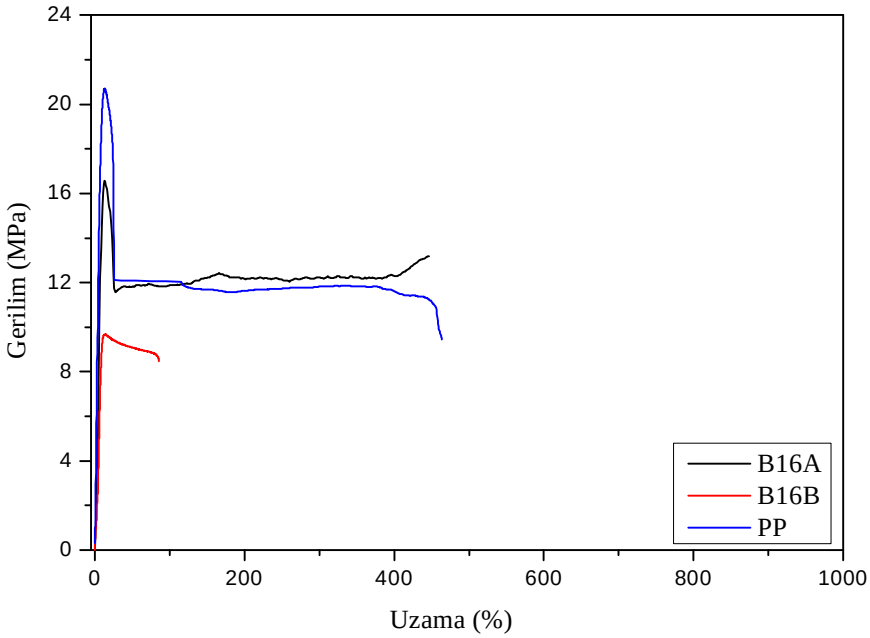
Şekil 4.160: B13A-B13B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



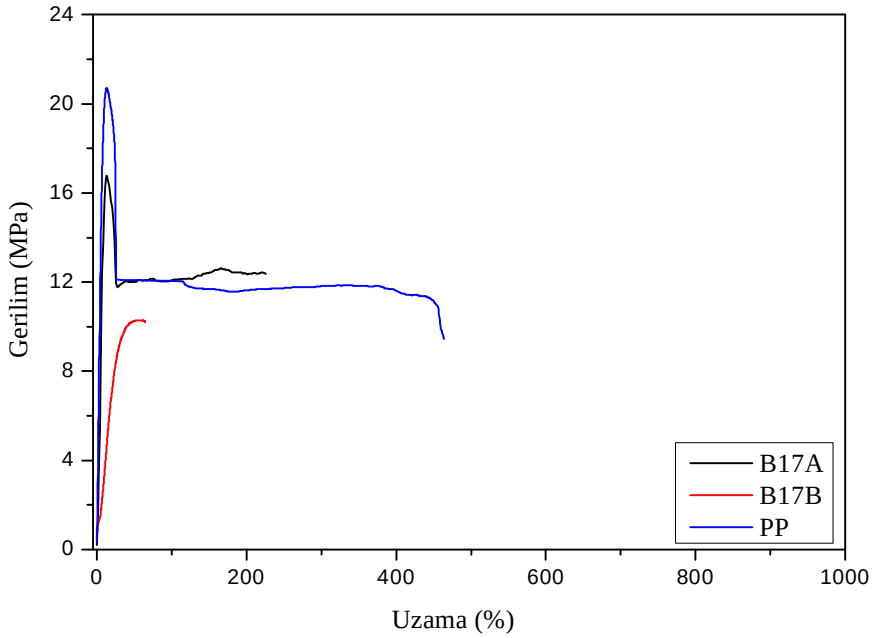
Şekil 4.161: B14A-B14B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



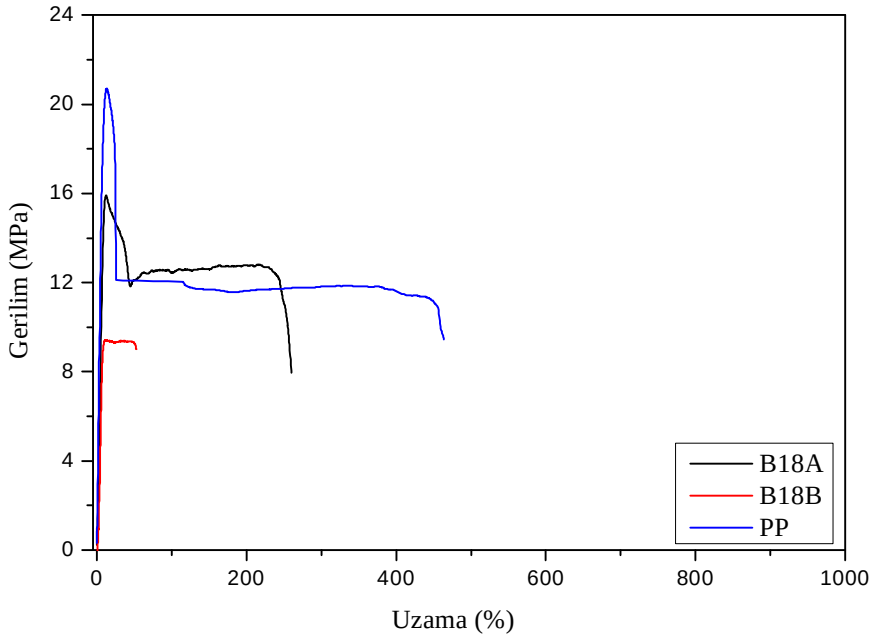
Şekil 4.162: B15A-B15B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



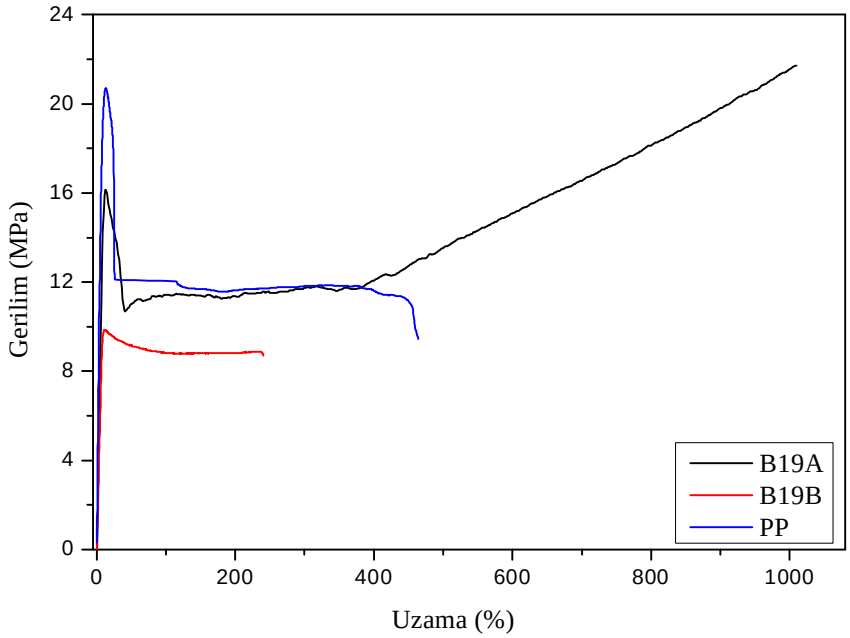
Şekil 4.163: B16A-B16B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



Şekil 4.164: B17A-B17B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



Şekil 4.165: B18A-B18B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri



Şekil 4.166: B19A-B19B-PP örneklerinin gerilim-uzama grafikleri

%90 TPU - %10 PP oranında hazırlanan harman örneklerinde TPU yapısındaki elastomerik soft segmentlerin etkisi açıkça görülmektedir. Saf polipropilene oranla kopma anında uzama değeri artarken Young modül değerleri düşmüştür.

Polimer harmanlarında, faz morfolojisi ve iki polimer arasındaki ara yüzey adhezyonu, çekme özelliklerini etkiler.Adhezyonun yetersiz olduğu durumlarda, harmanın çekme dayanımı değeri harmanı oluşturan polimerlere göre çok daha düşük olmaktadır [172].
% 30 oranında termoplastik poliüretan ile % 70 oranında polipropilenden hazırlanan harmanların hepsinde, polipropilenin kendisine ve % 90 PP- %10 TPU harmanlarına oranla çok daha düşük uzama ve akma gerilimi değerleri gözlenmiştir. Tablo 4.14'de bütün örneklere ait mekanik test sonuçları verilmiştir.

Tablo 4.14: Polimer harmanlarının mekanik test sonuçları

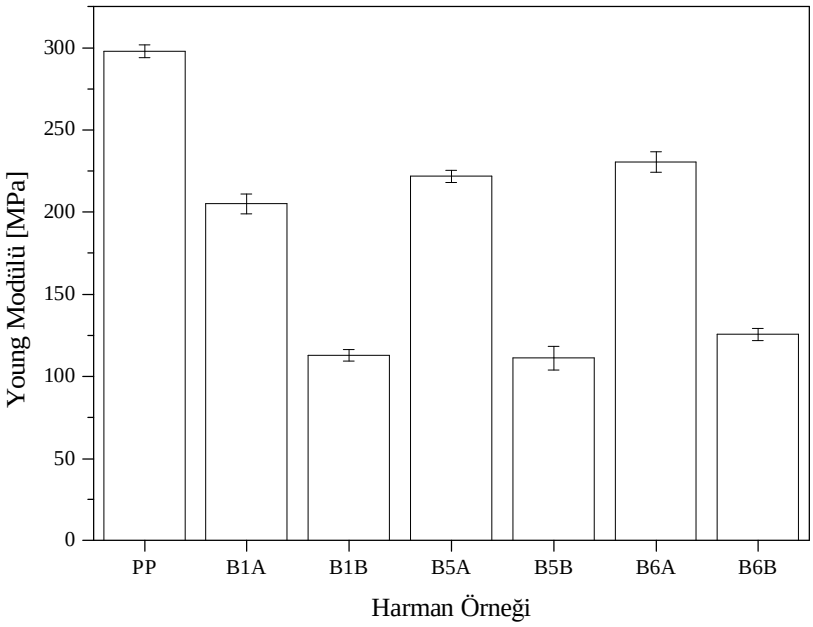
Örnek	Young Modülü [MPa]	Akma Gerilimi [MPa]	Akma Uzaması [%]	Kopma Uzaması [%]
PP	298±3,8	13,0±0,30	12,7±0,3	465±6
B1A	205±6,0	15,5±0,28	11,0±1,4	760±20
B1B	113±3,4	8,8±0,18	9,3±0,3	80±15
B2A	201±8,0	14,2±0,39	10,3±2,1	696±160
B2B	117±8,5	9,1±0,21	10,8±0,9	87±20
B3A	220±10,4	14,5±0,70	10,4±0,6	264±50
B3B	126±3,8	7.7±0,35	8,9±1,6	69±3
B4A	195±12,4	15,2±0,47	11,0±0,8	935±95
B4B	111±1,3	10,6±0,75	9,4±0,45	43±4
B5A	222±3,6	15,5±0,97	10,5±0,5	172±24
B5B	111±7,1	9,1±0,16	10,7±0,9	44±8
B6A	230±6,2	15,8±0,35	10,7±0,8	750±168
B6B	125±3,8	9,4±0,26	10,2±0,5	130±33
B7A	225±0,9	15,0±0,45	10,5±0,6	421±44
B8A	207±6,0	14,6±0,92	10,5±0,6	606±72
B8B	129±9,7	9,4±0,25	10,4±0,7	58±5
B9A	224±8,5	15,0±1,50	10,3±0,6	557±31
B9B	158±4,8	9,0±0,80	9,4±0,2	21±4
B10A	186±8,6	14,9±0,50	12,5±0,4	525±52
B10B	156±1,4	10,5±0,50	9,8±0,7	66±4
B11A	204±9,0	16,3±0,33	10,2±0,2	620±94
B11B	116±5,3	9,4±0,32	12,5±1,0	48±9
B12A	215±7,0	15,2±0,40	10,0±0,9	895±57
B12B	151±8,7	8,8±0,13	9,6±0,5	80±2
B13A	207±9,0	15,2±0,51	10,4±0,8	865±80
B13B	116±4,7	8,5±0,53	10,3±0,5	54±5
B14A	190±4,7	15,2±0,39	11,8±0,3	543±65
B14B	109±4,2	9,2±0,36	11,3±1,3	39±4
B15A	210±0,8	15,4±1,60	10,0±1,0	660±91
B15B	139±8,7	9,3±0,19	11,2±0,6	60±9
B16A	210±4,2	14,6±0,43	11,2±0,9	437±22
B16B	118±2,1	9,0±0,60	9,7±0,3	83±3
B17A	198±6,8	15,6±0,40	12,4±0,7	226±14
B17B	147±6,7	9,3±0,61	10,9±0,7	62±3
B18A	203±3,4	15,7±0,21	12,5±0,9	253±13
B18B	129±4,5	8,9±0,78	10,6±0,6	63±14
B19A	214±6,4	16,4±0,27	11,5±0,8	999±21
B19B	122±7,3	9,8±0,15	12,3±0,3	215±26

Harmanlarda, TPU'nun oranındaki artış Young modülü, akma gerilimi ve uzama değerlerini düşürmektedir. 70/30 oranında hazırlanan harmanlarda, elastomerik TPU'nun miktarındaki artış ile örneklerde daha yüksek uzama değeri beklenmesine karşılık, elde edilen bu değerler %90-%10 oranındaki harmanlara göre daha düşüktür. Bunun da %70 - %30 oranındaki harmanlarda yeterli ara yüzey adhezyonunun oluşmamasından dolayı tam bir uyumluluk olmadığından kaynaklandığı söylenebilir.

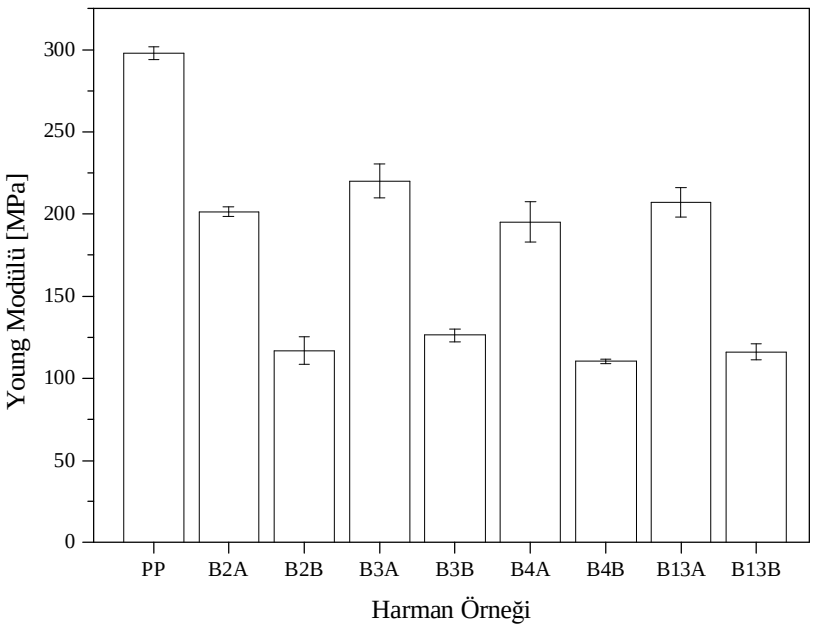
Elde edilen sonuçlar, literatürdeki [80,98,143,172] çalışmalarla kıyaslandığında büyük benzerlikler göstermektedir. Uyumlu olmayan polimer harmanlarında, uyumlaştırıcı kullanılmadan yapılan denemelerde, 2. komponentin miktarındaki artma harmanın mekanik özelliklerini olumsuz etkilemektedir.

Literatürde harmanların uyumluluğu ile ilgili çalışmalarda, harmanda 2. komponent (dağılan fazın) oranının artmasıyla Young modülü, akma gerilimi, kopma anında uzama değerlerinin değiştiği ve bu değerler ile harman morfoloji arasında ilişki olduğu görülmüştür. Bu değerlerdeki azalmanın, 2. komponentin, ana polimer matriksi içersindeki dağılmasının yetersiz olmasından kaynaklandığı belirtilmektedir [108,173,174]. TPU/PP harmanlarında, PP'nin dağılan komponent olduğu denemelerde, PP miktarının artmasıyla, akma gerilimi değeri, saf polimerlerin değerlerinin altında kaldığı görülmüştür. %80 TPU - %20PP harmanı, %70 TPU - %30PP harmanından daha yüksek akma gerilimi değerine sahiptir. Benzer şekilde bu tez çalışmasında yapılan denemelerde %90PP - %10 TPU ile hazırlanan harmanlar, %70PP - %30 TPU harmanından daha yüksek değerlere sahiptir.

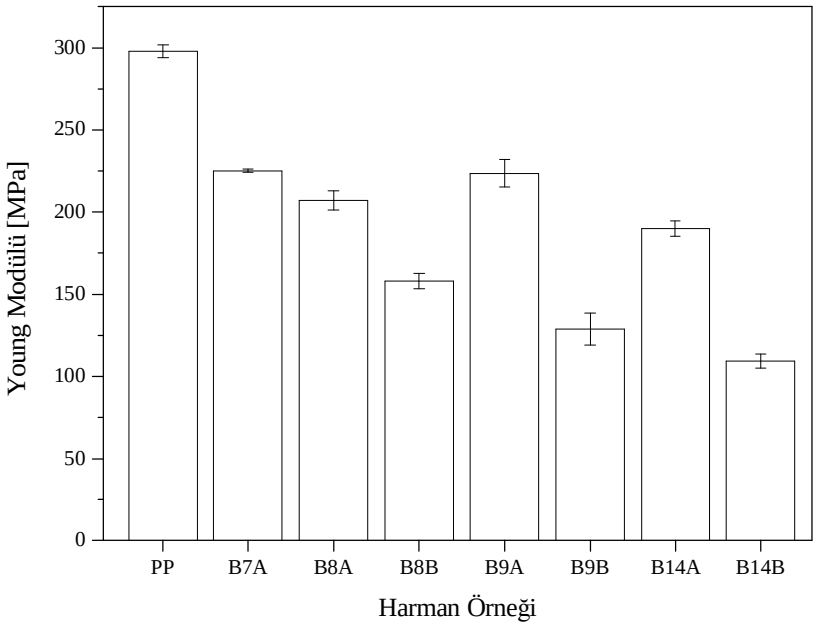
Şekil 4.167-4.171'de PP ve harman örneklerinin Young modülü değişimi grafikleri, Şekil 4.172-4.176'te PP ve harman örneklerinin akma gerilimi değişimi grafikleri verilmiştir. PP ve harman örneklerinin akma uzaması değişimi grafikleri ise Şekil 4.177-4.181'de verilmiştir.



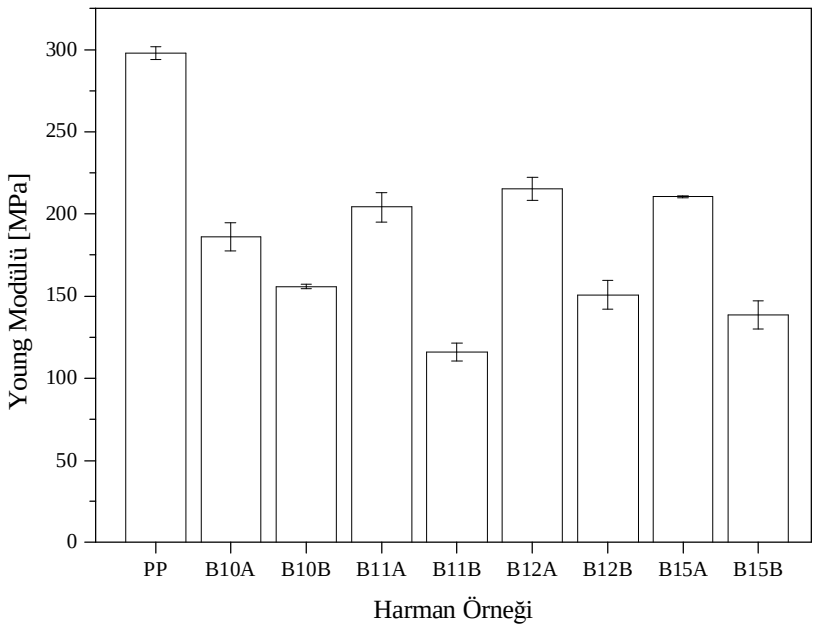
Şekil 4.167 : PP-B1A-B1B-B5A-B5B-B6A-B6B örneklerinin Young Modülü değişimi



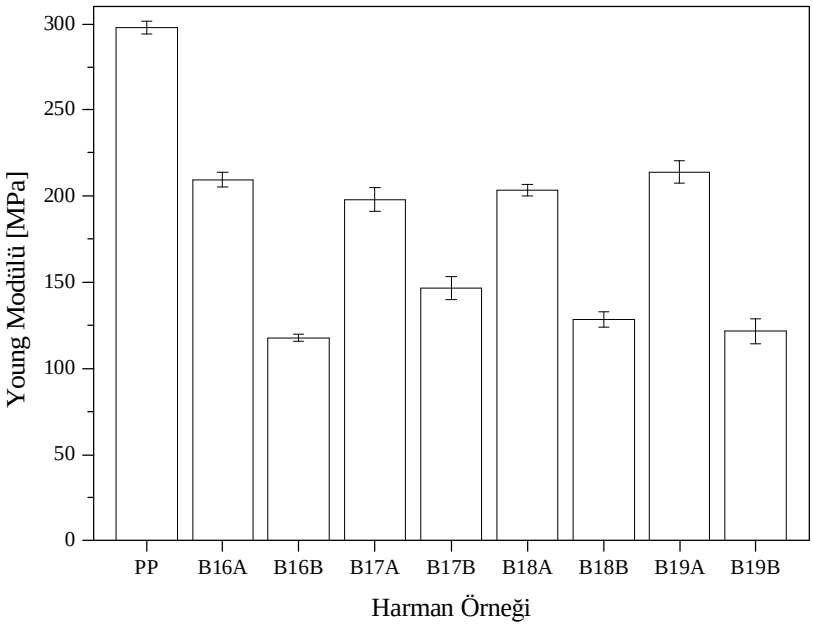
Şekil 4.168 : PP-B2A-B2B-B3A-B3B-B4A-B4B-B13A-B13B örneklerinin Young Modülü değişimi



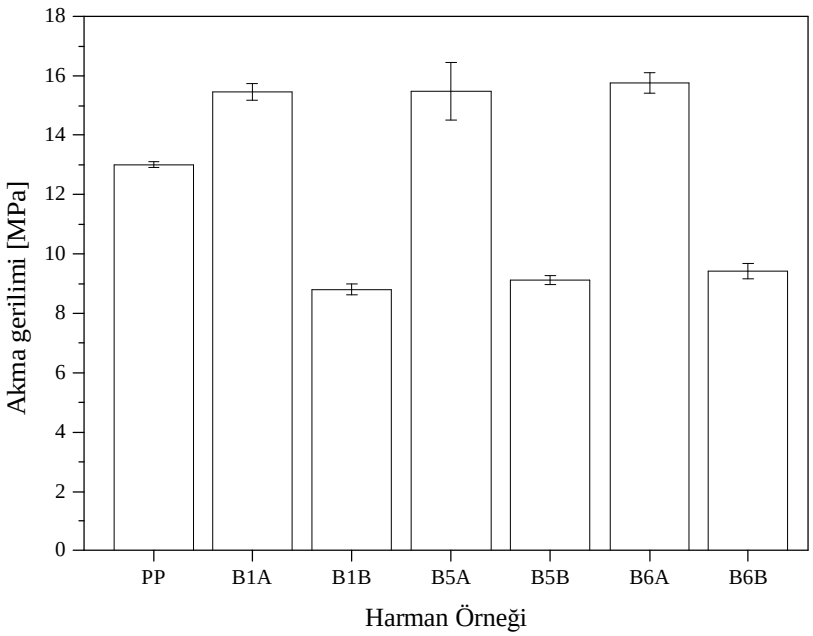
Şekil 4.169: PP-B7A-B8A-B8B-B9A-B9B-B14A-B14B örneklerinin Young Modülü değişimi



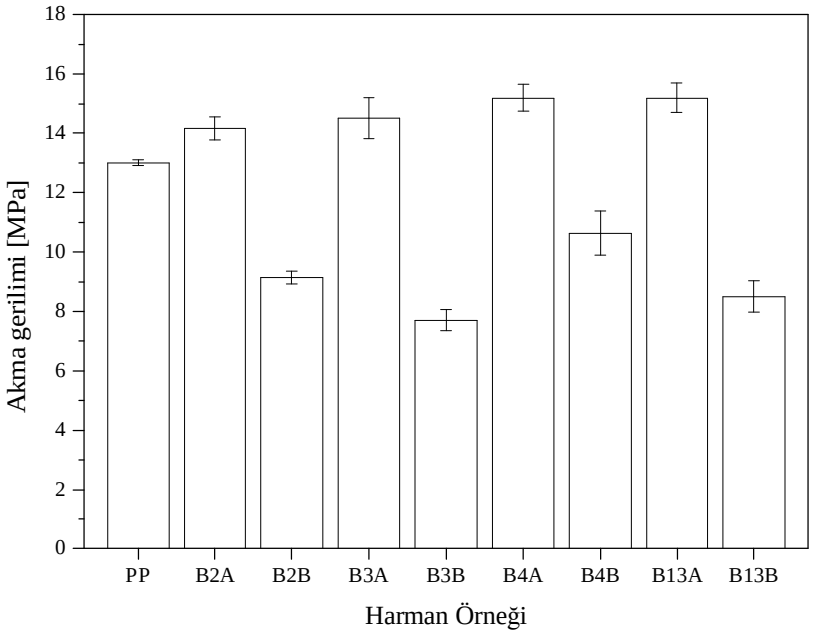
Şekil 4.170: PP-B10A-B10B-B11A-B11B-B12A-B12B-B15A-B15B örneklerinin Young Modülü değişimi



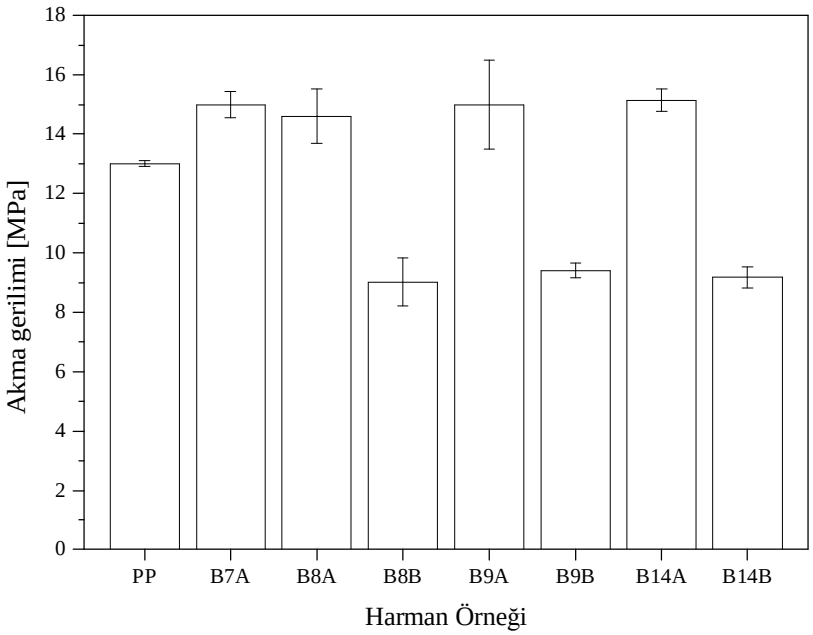
Şekil 4.171 : PP-B16A-B16B-B17A-B17B-B18A-B18B-B19A-B19B örneklerinin Young Modülü değişimi



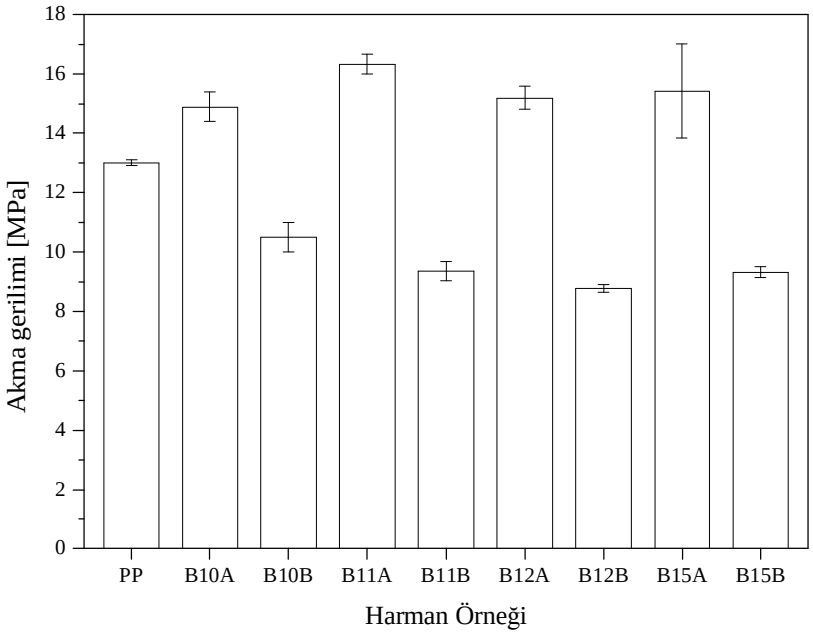
Şekil 4.172: PP-B1A-B1B-B5A-B5B-B6A-B6B örneklerinin akma gerilimi değişimi



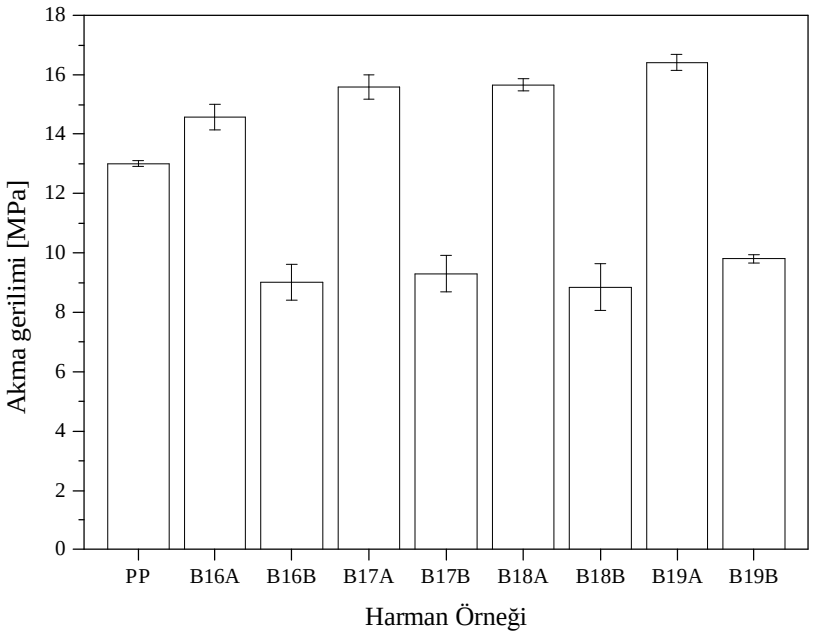
Şekil 4.173: PP-B2A-B2B-B3A-B3B-B4A-B4B-B13A-B13B örneklerinin akma gerilimi değişimi



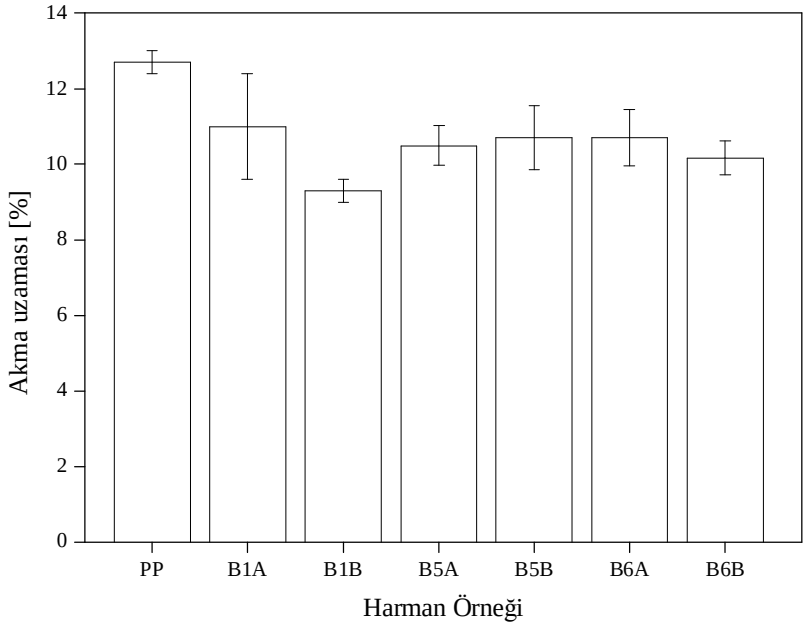
Şekil 4.174: PP-B7A-B8A-B8B-B9A-B9B-B14A-B14B örneklerinin akma gerilimi değişimi



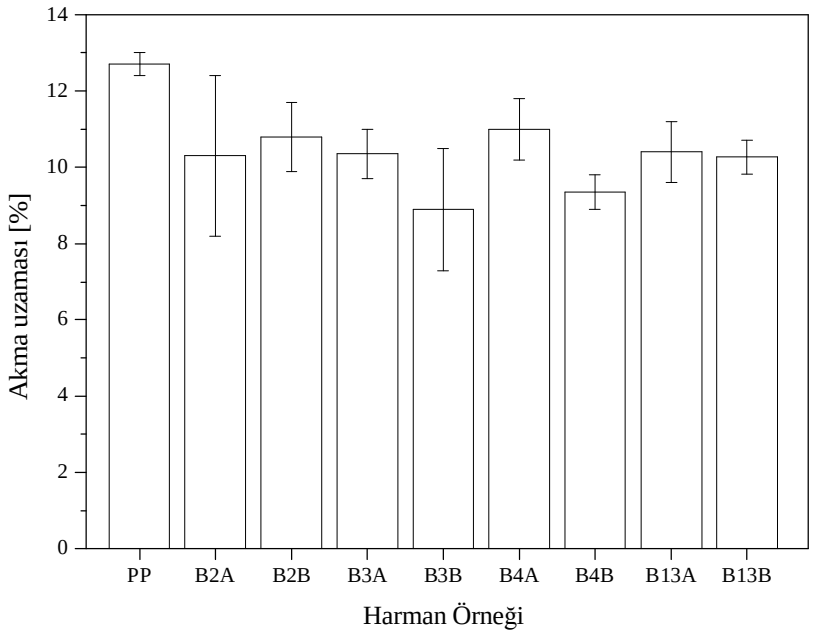
Şekil 4.175: PP-B10A-B10B-B11A-B11B-B12A-B12B-B15A-B15B örneklerinin akma gerilimi değişimi



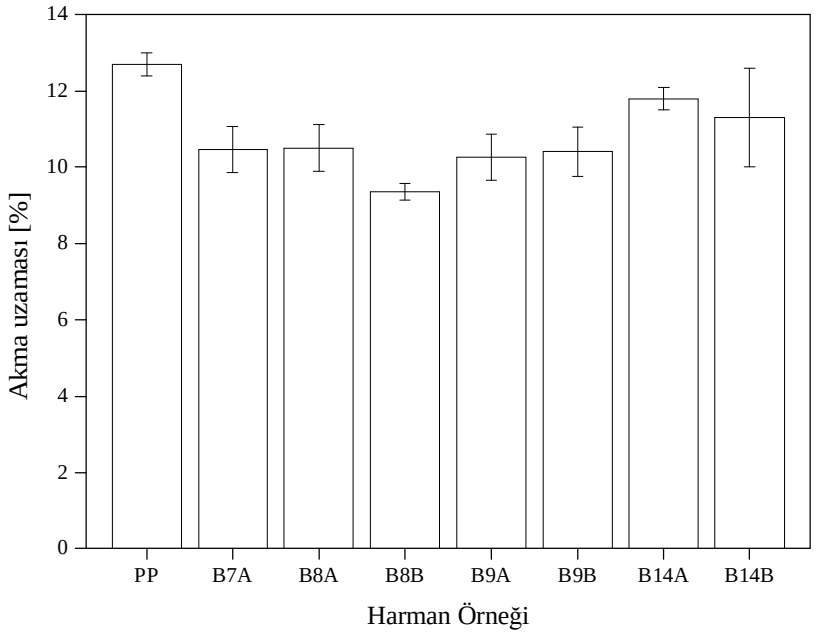
Şekil 4.176: PP-B16A-B16B-B17A-B17B-B18A-B18B-B19A-B19B örneklerinin akma gerilimi değişimi



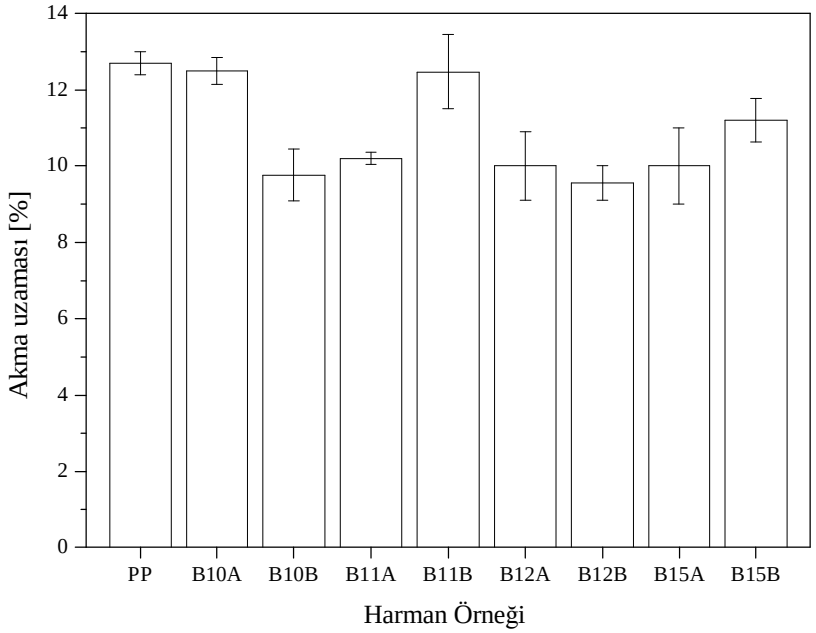
Şekil 4.177 : PP-B1A-B1B-B5A-B5B-B6A-B6B örneklerinin akma uzaması değişimi



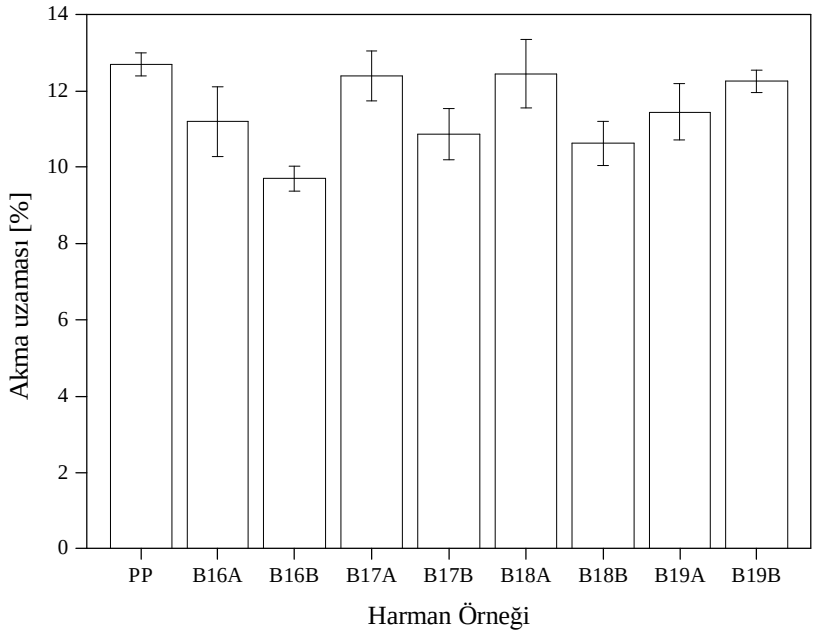
Şekil 4.178: PP-B2A-B2B-B3A-B3B-B4A-B4B-B13A-B13B örneklerinin akma uzaması değişimi



Şekil 4.179: PP-B7A-B8A-B8B-B9A-B9B-B14A-B14B örneklerinin akma uzaması değişimi



Şekil 4.180: PP-B10A-B10B-B11A-B11B-B12A-B12B-B15A-B15B örneklerinin akma uzaması değişimi



Şekil 4.181: PP-B16A-B16B-B17A-B17B-B18A-B18B-B19A-B19B örneklerinin akma uzaması değişimi

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu tez çalışmasında, öncelikle yağ kimyasalları bazlı diollerle, farklı özelliklere sahip termoplastik poliüretanlar hazırlanmış ve bu polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri incelenmiştir. TPU'ların bu çalışmada kullanılan yağ kimyasalları ile hazırlanmasına yönelik açık literatürde herhangi bir çalışmaya rastlanmamıştır. Hazırlanan TPU'lar ile polipropilenin iki farklı oranda harmanları hazırlanarak, yapı ve özellikleri incelenmiştir.

Uzun, zincirsel yapılı, yağ kimyasalları bazlı dioller, TPU reaksiyonlarında, hem diol bileşiği hem de zincir uzatma reaktifi olarak kullanılmıştır. Reaksiyonlarda polieter diol ile yağ kimyasalları bazlı diollerin karışımları ve diizosiyanat bileşiği (MDI) farklı oranlarda kullanıldığından gerçekleştirilen denemeler sonucunda 19 farklı HS oranına sahip polimer elde edilmiştir.

Hazırlanan TPU'ların FT-IR analizleri, yapıda beklenilen üretan ve diğer bağların varlığını teyit etmektedir. Ayrıca üretan oluşumu esnasında meydana gelen yan reaksiyonlar neticesinde oluşabilecek olan allofanat, üre ve biüret yapılarının oluşmadığı belirlenmiştir. Bunun yanı sıra izosiyanat gruplarına ait absorpsiyon tepelerinin de gözlenmemiş olması MDI'ın tamamen reaksiyona girdiğine işaret etmektedir. Sonuç olarak ürün beklenildiği gibi sadece üretan bağlarından oluşmaktadır ve absorpsiyon tepelerinin göreceli büyüklükleri de yapıları ile uyumlu olarak değişmektedir.

TPU'ların hazırlanmasında kullanılan diol bileşiklerinin oranları ve zincir uzatıcının tipi değiştirilmek suretiyle ürünün HS oranı ve yüzey enerjisi değiştirilmiştir. Yapıdaki bu değişim TPU'nun özelliklerini de doğrudan etkilemektedir. Viskozite ölçümleri, yapıdaki HS oranının artışı ile intrinsik viskozite değerinin yani polimerin hidrodinamik hacminin arttığını göstermektedir. Hidrodinamik hacimdeki bu artışın HS'lerin yapıya

kazandırdığı bükülmezlik özelliğinden veya daha doğru bir ifade ile yapıdaki rijit (rod-like yapılı) bölgelerin artışından kaynaklandığı düşünülmektedir.

HS oranındaki artışın TPU özelliklerine bir diğer etkisi de bu polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarındaki (T_g) farklılıklarında gözlenmiştir. Viskozite değerindeki değişimlere paralel şekilde, HS oranındaki artış ile T_g değerleri de yükselmektedir. T_g'deki bu artışında HS'lerin yapıya verdiği bükülmezlikten kaynaklandığı ve dolayısıyla HS oranı arttıkça moleküllerin hareket kabiliyetinin sınırlanarak SS'lerin T_g'lerini yükselttiği düşünülmektedir. Zira düşük sıcaklıklarda gözlenen T_g değerleri SS'lere ait olup, bu SS'lerin hareketlerinin sınırlandığı oranda artış gösterecektir. DSC analizlerinde HS'lere ait ve SS'lerin değerinden daha yüksek sıcaklıklarda beklenen herhangi bir T_g değeri de gözlenmemiştir. Ayrıca yine DSC analizlerinde belirgin bir erime tepesinin de gözlenmemiş olması yapının ağırlıklı olarak amorf olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen TPU'lar kullanılarak ticari PP ile %10 TPU-%90 PP ve %30 TPU-%70 PP bileşimlerinde harmanlar hazırlanarak, bu harmanların bazı termal, reolojik ve mekanik özellikleri de belirlenmiştir.

Hazırlanan harmanların DSC analizlerinde kristal erime sıcaklığının PP'ye oranla 1,5-5 ^oC kadar daha düşük olduğu ve kullanılan TPU'ya bağlı olarak önemli boyutlarda bir değişmenin olmadığı gözlenmiştir. Bu, literatür verileri ile de uyumludur [140-142]. Ayrıca TPU ilavesi PP'nin kristallenmesi üzerinde de önemli bir etki yapmamıştır. Kristallenme sıcaklığı PP'ye oranla 1-3^oC arasında daha yüksek olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlarda yine literatür verileri ile uyumludur [135-138]. Katılan TPU oranının %10'dan %30'a çıkarılması ile de bu değerlerde önemli bir farklanma gözlenmemiştir.

Harman örneklerine uygulanan uzama testi sonuçlarına göre, %90 PP- %10 TPU örneklerinde genel olarak düşük uzama bölgelerinde, Newtonian davranış sergiledikleri fakat belirli bir uzama değerinden sonra, non-lineer (non-Newtonian) bölgeye geçtiği görülmektedir. Kritik uzama değerleri, TPU'nun yapısına bağlı olarak % 52-94 arasında değişmektedir. % 70 PP-% 30 TPU harmanları da benzer davranış göstermekle beraber çok daha düşük kritik uzama (% 1-56) değerine sahiptirler. Ayrıca harmanların modül

değerleri (G' ve G'') PP'ye oranla daha düşük olarak belirlenmiştir. Bu TPU'nun yapıya girmesi ile ürünün daha yumuşak bir yapı kazandığını göstermektedir.

Frekans testinde, harman örneklerinin hepsinin, aynı PP'de olduğu gibi, düşük frekanslarda kayıp modül (G'') değerlerinin, saklanan modül (G') değerinden daha yüksek olduğu, artan frekanslarda ise G' değerinin, G'' değerinden daha büyük olduğu görülmüştür. Çalışılan frekans aralığında harmanların böyle davranış göstermesi ağırlıkça PP'nin daha fazla olmasının sonucudur. Bu testlerde, harmanların gevşeme zamanları, PP'nin değeri ile karşılaştırıldığında, değerlerin düşmüş olduğu görülmektedir. Hazırlanan TPU'ların elastik özelliği ve daha küçük moleküler yapısı, harmanların, saf PP'ye oranla daha düşük gevşeme zamanı göstermesini sağlamaktadır. G' ve G''nün kesişim noktalarındaki bu ω_c ve G_c değerlerindeki değişimin düğüm sayısının azalmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu nedenle yapının malzeme üzerine verilen enerjiyi daha kısa sürede absorpladığı ve böylece etkinin sönümlenme süresinin azaldığı söylenebilir. Bu pratik anlamda *impact modifier* etkisini daha kısa sürede gösterdiği şeklinde de yorumlanabilir. Ayrıca, viskozite-kesme hızı grafiklerinden, tüm harman örneklerinin dinamik viskozite değerlerinin PP'ninkinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. PP içerisine, TPU'nun girmesi ile akma direnci değerleri düşmektedir. TPU'ya oranla polipropilen daha rijit bir malzemedir. Polimerin işlenebilirliğinin bir göstergesi olan akma direnci değeri, PP içerisine elastomerik TPU yapısının girmesi ile pozitif yönde etkilenmektedir. TPU'nun düşük viskoziteye sahip olması, harmanların saf PP'ye göre daha düşük viskozite değerine sahip olmalarını açıklamaktadır.

Genel olarak reoloji testlerinden, hazırlanan harmanların, artan hard segment miktarına bağlı olarak, PP ile daha az uyumluluk gösterdiği görülmektedir. Artan polar hard segment miktarı ile apolar PP arasındaki yüzey geriliminin arttığı görülmüştür. Bu etki en çok 70/30 oranındaki harmanlarda görülmektedir. En yüksek hard segment miktarına sahip 9 nolu denemeden elde edilen TPU ile hazırlanan 90/10 ve 70/30 oranındaki harmanın SEM fotoğrafları da bu tespiti doğrulamaktadır. İki harmanda da partikül büyüklükleri, uyumluluk göstermeyen PP-TPU harmanlarınınkine yakındır. TPU'da iki fazlı yapıdadır ve polar olmayan SS'lerin yüzey gerilimlerinin, polar HS'in yüzey geriliminden oldukça düşük olduğu bilinmektedir [91]. Bu çalışmada kullanılan

Speziol C36/2 ve Sovermol 1005'in yapıları da dikkate alındığında bu fark daha da belirgin olacaktır. PP ile hazırlanan harmanlarda, TPU'nun soft segmentinin ara yüzeyde polar olmayan PP ile ayrılması beklenir. TPU'da, dolayısıyla harmanda artan HS miktarı, SS-PP arasındaki etkileşimin sınırlı olmasına neden olmaktadır. Daha düşük HS miktarına sahip TPU'lar ile hazırlanan harmanlarda partikül büyüklüğünün, literatürde uyumlaştırıcının kullanıldığı TPU-PP harmanlarındaki büyüklüğe yaklaştığı açıkça görülmektedir [78,80].

Reoloji testlerine göre PP-TPU harmanlarına ait uyumluluk için kesin ifade belirtmek zordur ancak, HS oranının artması faz ayrımını kolaylaştırdığından C18/2'nin zincir uzatma reaktifi olarak kullanıldığı denemelerden (7-8-9-14) yada aynı gruplar içinde yapıdaki diol oranlarının değiştiği denemelerden (5-11-12-17) elde edilen TPU'lar ile hazırlanan harmanlarında diğerlerine göre daha az uyumluluk gözlenmiştir. Bu, iki polimerin uyumluluğunda zincir uzatma reaktifinin yapısından ziyade HS miktarının daha etkili olduğunu da göstermektedir.
Harmanların mekanik testlerinde, % 10 TPU'lu harmanlarda, PP'ye göre kopma anında uzama değeri artmıştır. Ancak TPU oranındaki artış, harmandaki uzama değerini düşürmüştür. Young modülü, akma gerilimi, kopma anında uzama değerleri de TPU oranı arttıkça düşmektedir.

Sonuç olarak, 90/10 oranındaki harmanlarında, TPU'nun PP içerisinde daha düzgün bir dağılım gösterdiği , buna bağlı olarak PP'nin bazı özelliklerini iyileştirdiği görülmüştür. 70/30 harmanlarında ise TPU'nun yapısına bağlı olarak farklı davranışlar görülmektedir. 2000 ve 1000 g/mol molekül ağırlıklı diollerin beraber kullanıldığı 16-17-18-19 nolu denemelerden elde edilen TPU'larla her iki oranda da hazırlanan harmanların diğer örneklere göre göreceli olarak daha uyumlu bir yapı sergiledikleri söylenebilir. Bu SS yapısının klasik poliüretanlarda kullanılan poliester yada polieter diol gibi bileşikler yerine polaritesi daha düşük olan yağ kimyasalı esaslı olan ve uzun hidrokarbon zincirlerine sahip diollerin uyumluluğa yaptığı katkıyı göstermektedir.

Sonuçların literatürdeki uyumlaştırıcı kullanılarak hazırlanan harmanlarla gösterdiği benzerlik, hazırlanan bu TPU'ların non-polar polimerlerle uyumlaştırıcı kullanılmadan harman hazırlamada kullanılabileceğine işaret etmektedir.

6.KAYNAKLAR

1. SANDLER, R.S., KARO, W. ,1974, *Organic chemistry, a series of monographs* , Academic Presss, NewYork

2. SORENSON, W.R., CAMPBELL, T.W.,1968, *Preparative methods of polymer chemistry* , Interscince Publishers, NewYork

3. CHEN, C. H. Y., BRİBER, R. M., THOMAS, E. L., XU, M., MACKİGNT, W. J., 1983, Structure and morphology of segmented polyurethanes: 2. Influence of reactant incompatibility, *Polymer*, 24, 1333-1340

4. CASTRO, J. M., PERRY, S. J., MACOSKO, C. W., 1984, Viscosity changes during urethane polymerization with phase separation, *Polymer Communications*, 25, 82-88

5. WANG, L.F., 1998, *Polydimetyl siloxane modification of segmented thermoplastic polyurethane and ureas*, PhD Thesis, Virginia Polytehnic Institue& State University,USA

6. HARRELL, L. L. Jr.,1969, Segmented polyurethans. Properties as a funcation of segment size and distribution, *Macromolecules*, 2, 607-612

7. WOODS, G., 1990, *The ICI Polyurethane Book*, Second edition, John Wiley and Sons, USA

8. LELAH, M.D.,COOPER, S.L.,1986, *Polyurethane in medicine*,CRC Press, Boca Raton, USA

9. NOSHAY, A., McGRATH, J.E., 1977, *Block copolymers:Overview and critical survey*, Academic Press , NewYork

10. PETROVİÇ, Z., FERGUSON, J.,1991, Polyurethane elastomers, *Prog.Polym.Sci.*, 16 695-836

11. KOUTSKY, J.A., HIEN, H.V.,COOPER, S.L., 1970, Some results on electron microscope investigations of polyether-urethane and polyester-urethane block copolymers, *J.Polym.Sci.Part B*, 8, 353-359

12. CLOUGH, S.B., SCHNEİDER, N.S., KİNG, A.O.,1968, Small-angle X-Ray scattering from polyurethane elastomers, *J.Macromol.Sci.Phys., PartB*, 2, 641-648

13. CHANG, A.L.,THOMAS, E.L.,1979, Morphological studiesof PCP/MDI/BDO based segmented polyurethanes, *Adv.in Chem.*, 176, 31-52

14. BONART, R.,1968, X-Ray investigations concerning the physical structure of cross-linking in segmented urethane elastomers, *J.Macromol.Sci.Phys.*, PartB, 2, 115-138

15. SAUNDERS, J.H., FRISCH, K.C., 1964, *Polyurethanes : chemistry and technology Part.I and II*, Interscience Publishers, Newyork

16. BUIST, J.M., GUDGEON, H., 1968, *Advances in polyurethane technology*, John Wiley & Sons, New York

17. MARK, H.F., J.R., McKETTA, J.J., OTHMER, D.F.,1957,*Encylopedia of chemical techonolgy (Kırk-Othmer)* John Wiley and Sons Inc, Second Edition, 21,63-76, London, UK

18. HEPBURN, C.,1991, *Polyurethane elastomers* ,Elsevier Science Publishing Co. Inc.,NewYork, 1-85166-589-7

19.FRISCH, K.C.,1972, Recent advances in the chemistry of polyurethanes, *Rubber Chem.Techol*, 45, 1442-1466

20. **DYER, E., READ, R. E., 1961, New Catalysts for the Conversion of Isocyanates to Carbodiimides, *J. Org. Chem*., 4677-4678**

21.SCHOLLENBERGER, C.S., STEWART, F.D.,1971, Thermoplastic polyurethane hydrolysis stability, *Journal of Elastomers and Plastics*, 3, 28-56

22.WICKS,Z.W.J.R., JONES,F.N., PAPPAS,S.P., 1992, *Organic coatings science and technology* ,John Wiley and Sons Inc. USA., 0-471-61406-8

23. MARK,H.F., J.R., McKETTA J.J., OTHMER ,D.F.,1957, *Encylopedia of chemical techonolgy (Kırk-Othmer),* 6, 171-172, John Wiley and Sons , Inc., NewYork, USA

24. THOMPSON, T., 2005, *Polyuretanes as specialty chemicals, principles and applications*, CRC Press , Boca Raton, Florida, 0-8493-1857-2

25. EZDEŞIR, A., ERBAY, E., TAŞKIRAN, İ.,YAĞCI, M.A., 1999, *Polimerler I*, Pagev yayınları,İstanbul

26. Prof.Dr. PİŞKİN, Erhan, 2003, *Polimerler II., Mühendislik plastikleri*, Pagev yayınları, İstanbul

27. DREYFUSS, P., 1982, *Poly(tetrahydrofuran),* Gordon and Breach Science Publishers, NY, USA

28. HÖFER, R.,2003, Oleochemical polyols, new raw materials for polyurethane applications, *US Patent*, 5959059

29. HİLL, K. , 2000, Fats and oils as olochemical raw materials, *Pure Appl.Chem.*, 72, 7, 1255-1264

30. HEİDBREDER A., HÖFER R.,GRÜTZMACHER R., WESTFECHEL A.,BLEWETT C.W. ,1999, Oleochemical products as building blocks for polymers , *Fett/Lipid*, 101, 418-424

31. OERTEL, E.G. ,1993, *Polyurethane Handbook*, Second edition, Hanser, New York

32. HÖFER, R,GRUETZMACHER, R., KAİNDL, G.,1994, Coating compositions, *US Patent* 5312865

33. YOKOYAMA, T.,1978, *Advanced in urethane science and tecnology*, Technomic,Wesport, USA, 6, 1-29

34. DOYLE, E.N.,1971, *The development and use of polyurethane products*, McGraw-Hill Book Company, USA

35. WONG,S.W., FRISCH,K.C., 1986, Catalysis in competing isocyanate reactions II.Competing phenyl iscoyanate reactions catalyzed with N,N',N''-pentamethyldipropylenetriamine, *J.Polym.Sci.A.Polym.Chem* ,24,2867-2877

36. BRITAIN, J.W., GEMEINHARDT, P.G., 1960, Catalysis of the isocyanate-hydroxyl reaction , *J.Appl.Polym.Sci.,* 4, 207-211

37. YILGOR, I., McGRATH, J.E.,1985, Effect of catalysts on the reaction between a cycloaliphatic diisocyanate (H-MDI) and n-Butanol, *J.Appl.Polym.Sci.*,30,1733-1739

38. WEIJ, Van der F.W.,1981, Kinetics and mechanism of urethane formation catalyzed by organotin compounds. I. The reaction of phenyl isocyanate with methanol in dibutyl ether under the action of dibutyltin diacetate, *J.Polym.Sci.A.Polym.Chem.*, 19, 381-388

39. FLORIO, J., 1997, Non tin metal catalysts for urethane coatings ,*2.Uluslararası Boya,Vernik Endüstrisi Konferansı,*İstanbul

40. SCHOLLENBERGER, C.S., 1969, *Polymer engineering and technology*, Wiley Interscience, NY, USA

41. SAVAŞÇI,Ö.T., UYANIK N., AKOVALI G., 2002, *Ana hatları ile plastikler ve plastik teknolojisi*, Pagev yayınları, İstanbul

42. SCHOLLENBERGER, C.S.,1955, *US Patent*, 2.871.218

43. www.polyuretane.org sitesinden alınmıştır.[Ziyaret tarihi :20Ekim 2006]

44. CHANG, Y.J.P.,WILKES G. L., Superstructure in segmented polyether-urethanes, *J.Polym.Sci.Phys.Ed.*,13, 455-476

45. SCHOLLENBERGER, C.S., DINBERG, K., 1975, Thermoplastic urethane chemical crosslinking effects, *Journal of Elastomers and Plastics*, 7, 65-83

46. SCHNEIDER, N. S., DUSABLON, L. V., SNELL, E. W., PROSSER, R. A., 1969, Water vapor transport in structurally varied polyurethans*, J. Macromol. Sci,* 4, 623-644

47. MORBITZER, L., HESPE, H., 1972, Correlations between chemical structure, stress-induced crystallization, and deformation behavior of polyurethane elastomers, *J.Appl.Polym.Sci.*, 16, 2697-2708

48. SPERLİNG, L.H., 2006, *Introduction to physical polymer science*, John Wiley and Sons, New Jersey, 13-978-0-471-70606-9

49. CALLEJA, R.D., MASEGOSA R.M., PROLONGO, M.G., RIANDE, E., SALOM, C., 2000, *Polymer viscoelasticity*, Marcel Dekker Inc., NewYork, 0-8247-7904-5

50. SAÇAK, M. ,2005, *Polimer teknolojisi*, Gazi Kitapevi,Ankara, 975-8895-82-6

51. HIGGINS, J.S, MACONNACHIE, A. WALSH, D.J.,,1985, *Polymer blends and mixtures*, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 90-247-3152-6

52. NEWMAN, S., PAUL, D.R., 1978, *Polymer blends*, Academic Press, NewYork,

53. OLABISI, O, ROBESON, L.M, SHAW, T.M. ,1979, *Polymer-polymer miscibility* Academic Press, NewYork, 0-12-525050-9

54. KALFOGLOU, K N., PAPADOPOULOU, P.C., 1998, Polyurethane/olefinic ionomer blends. 1:Compatibility characterization, *Polymer*, 39, 7015-7021

55. HECKMANN, W., PÖTSCHKE, P., STUTZ, H, WALLHEINKE, K., 2002, Strucural effects of compatibilizer location and effectivity in thermoplastic polyurethane-polyolefin blends, *J.Appl.Polym.Science*, 83, 2901-2905

56. DAS, C.K., KHATUA, B.B., 2000, Effect of processing on the thermal stability of blends based on polyurethane, *Polymer Degradation and Stability*, 69, 381-386

57. UTRACKI, L.A.,2002, *Polymer Blends Handbook*, V1, Kluwer Academic Press, Dordrecht, The Netherlands, 1-4020-1110-5

58. MACOSKO, C.W., SUNDARAJ, U., 1995, Drop breakup and coalesence in polymer blends: The effects of concentration and compatibilzation, *Macromolecules*, 28, 2647-2657

59. OTTENBRİTE, R. M., UTRACKI, L. A., INOUE S. E., 1987, *Current Topics in Polymer Science*, Carl Hanser Verlag, Munich, FRG

60. UTRACKI, L.A., SCHLUND, B. 1987, Linear low density polyethylenes and their blends: Part 4, Shear flow of LLDPE blends, *Polym Eng Sci* 27, 1512-1522

61. PALIERNE, J.F., 1990, Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension, *Rheology Acta*, 29, 204-214

62. PALIERNE, J.F., BOUSMINA, M., GREMALA, M., 2001, On the rheology of immiscible blends, *Rheology Acta*, 40, 560-569

63. HONERKAMP, J., WEESE, J., 1993, A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra, *Rheologica Acta*, 32 (1), 65-73,

64. GRAMESPACHER, H.,MESSNER, J., 1992, Interfacial tension between polymer melts measured by sher oscillations of their blends, *Journal of Rheology*, 36, 1127-1141

65. BRAHIMI, B., AIT-KADI, A., AJJI, A., JEROME, R., FAYTB, R., 1991, Rheological properties of copolymer modified polyethylene/polystyrene blends, *Journal of Rheology,* 35, 1069-1091

66. DOI, M., OHTA, T., 1991, Dynamics and rheology of complex interfaces I, *J. Chem. Phys.* 95, 1242–1248

67. TAKAHASHI, Y. , KURASHIMA, N., DOI, M., 1994, Experimental tests of the scaling relation for textured materials in mixtures of two immiscible fluids, *Journal of Rheology* , 38, 699-712

68. DAS, N.C., WANG, H., MEWIS, J., MOLDENAERS, P., 2005, Rheology and microstructures formation of immiscible model polymer blends under steady state and transient flows, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 43, 3519-3533

69. LEE, H.M., PARK, O.O. , 1994, Rheology and dynamics of immiscible polymer blends, *Journal of Rheology,* 38, 1405–25.

70. FERRY, J.D., 1980, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Wiley, New York,USA

71. ARCHER, J., ARCHER, L. A., 2001, Linear and nonlinear rheology of bidisperse polymer blends, *Journal of Rheology,* 45, 691–708

72. UTRACKI, L.A.,1988, Viscoelastic behaviour of polymer blends, *Polym Eng Sci.,* 28, 1401-1404

73. BOITEUX, G., CZECH, P.,OKRASA, L., ZAGAR, E., ZIGON, M., 2005, Molecular dynamics of linear and hyperbranched polyurethanes and their blends, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351, 2753-2758

74. CHAO, D.Y., CHWANG, C.P., HUANG, S.W., LEE, S.N., LIU, C.D., 2004, Synthesis and characterization of high dielectric constant polyaniline/polyurethane blends, *Synthetic Metals, 142,* 275-281

75. PALANİVELU, K., REDDY, M. D., SIVARAMAN, P., 2002, Studies on thermoplastic polyurethane toughened poly(butylene terephthalate) blends, *Polymer Testing*, 21, 345-351

76. C.J., MOHAN, D., MOHAN, MALAISAAMY, R., RANGARAJAN, R., SAJITHA, V., SIVAKUMAR, M., 2000, Preparation and performance of cellulose acetate-

polyurethane blend membranes and their applications, *Additives for Polymers*, 10-11, 15

77. HA, C.S, KİM, Y., LEE, W.K., CHO, W.J, KİM, Y.,1998, Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends, *Polymer*, 39, 4765-4772

78. HECKMANN, W., PÖTSCHKE, P., STUTZ, H, WALLHEINKE, K., 1998, Localizing compatibilizers in immiscible blends by SEM, *Polymer Testing*, 17, 247-255

79. CHEN, J., CHEN, Q., YU, X., ZHANG, J., ZHU, T., HUA Z., , 2001, Blends of thermoplastic polyurethane and polyether-polyimide: Preparation and properties *Polymer*, 42, 1493-1500

80. LU, Q.W., MACOSKO,C.W., HORRİON, J., 2003, Compatibilized blends of thermoplastic polyurethane and polypropylene, *Macromol.Symp.*,198,221-232

81. XU, S., CHEN, B., TANG, T., HUANG, B., 1999, Syndiotactic polystyrenelthermoplastic polyurethane blends using poly(styrene-b-4-vinylpyridine) diblock copolymer as a compatibilizer, *Polymer*, 40, 3399-3406

82. MAITY, M.,KHATUA, B.B., DAS, C.K., 2000, Effect of processing on the thermal stability of blends based on polyurethane (Part3) , *Polymer Degradation and Stability*,70,263-267

83. MAITY, M., KHATUA, B.B., DAS, C.K., 2001, Effect of processing on the thermal stability of blends based on polyurethane (Part4), *Polymer Degradation and Stability*, 72, 499-503

84. WU, W., LUO, X.L., MA, D.Z., 1999, Miscibility of the segmented polyurethane blends with chlorinated poly(vinyl chloride), *European Polymer Journal*, 35, 985-990

85. HA, C.S, KİM, Y., LEE, W.K., CHO, W.J., KİM, Y.,1998, Fracture toughness and properties of plasticized PVC and thermoplastic polyurethane blends, *Polymer*,39,4765-4772

86. YUAN, HAO, HU, PING ,2001, Study of compatibilized ultra high molecular weight polyethylene and polyurethane blend, *J.Appl.Poly.Sci*.,81,3290-3295

87. STUTZ, H, HECKMANN, W., PÖTSCHKE, P.,WALLHEINKE, K.,2002, Strucural effects of compatibilizer location and effectivity in thermoplastic polyurethane-polyolefin blends, *J.Appl.Polym.Sci.*, 83, 2901-2905

88. ROEDER, J., OLIVEIRA, R.V.B., BECKER, D., GONÇAVALES, M.W., SOLDI, V., PIRES, A.T.N., 2005, Compatibility effect on the thermal degradation behaviour of polypropylene blends with polyamide 6, ethylene propylene diene copolymer and polyurethane, *Polymer Degradation and Stability*, 90, 481-487

89. REIFER, D., WINDEIT, R., KUMPF, R. J., KARBACH, A., FUCHS, H., 1995, AFM and TEM investigations of polypropylene/polyurethane blends, *Thin Solid Films*, 264, 148-152

90. TANG, T., JİNG, X., HUANG, B., 1994, Studies on compatibilization of polypropylene/ thermoplastic polyurethane blends and mechanism of compatibilization *J.Makromol.Sci.-Phys* –B,33,287-305

91. PÖTSCHKE, P.,WALLHEINKE, K., MACOSKO, C.W., STUTZ, H., 1999, Coalescence in blends of thermoplastic polyurethane with polyolefins, *Polym.Eng.Sci*.,39,1022-1034

92. PÖTSCHKE, P., WALLHEINKE, K., FRITSCHE, H., STUTZ, H., 1997, Morphology and properties of blends with different thermoplastic polyurethanes and polyolefines *J.Appl.Polym.Sci* , 64, 749-762

93. WALLHEINKE, K., PÖTSCHKE, P.,1997, Influence of compatibilizer addition on particle size and coalescence in TPU/PP blends, *J.Appl.Polym.Sci*., 65, 2217-2226

94. PAPADOPOULOU, P.C., KALFOGLOU, K N., 1999, Polyurethane/HDPE blends:2 compatibilization with an olefinic ionomer, *Polymer*, 40, 905-911

95. MARİC, M. ,1999, *Compatibilization of thermoplastic / silicone blends*, Ph.D.Thesis, Dept.Chem Eng. & Mat. Sci., University of Minnesota,USA

96. LU, Q.W., MACOSKO, C.W. ,2003, Promoting adhesion to thermoplastic polyurethane by amine fuctional polypropylenes, *Polym.Mat: Sci.&Eng*., 89, 844-860

97. LU, Q.W., MACOSKO, C.W., HORRİON, J., 2003, Melt amination of polypropylenes, *J.Polym.Sci.Part A,* 43, 4217-4232

98. LU, Q.W., MACOSKO, C.W. , 2004, Comparing the compatibility of various functionalized polypropylenes with thermoplastic polyurethane, *Polymer*, 45,1981-1991

99. BECKER, D., ROEDER, J., OLİVERİA, R.V.B., SOLDİ, V., PİRES, A.T.N., 2003, Blend of thermosetting polyurethane waste with polyproylene : influence of compatibilizing agent on interface domains and mechanical properties, *Polymer Testing*, 22, 225-230

100. Lİ, Y.Y., HU, S.W., SHENG, J., 2007, Evolution of phase dimensions and interfacial morphology of polypropylene / polystyrene compatibilized blends during mixing, *European Polymer Journal*, 43, 561-572

101. JOSE, S., FRANCİS, B., THOMAS, S., KARGER-KOCSİS, J., 2006, “
morphology and mechanical properties of polyamide 12/ polypropylene blends in presence and absence of reactive compatibiliser, *Polymer*, 47, 3874-3888

102. MONTOYA, M, ABAD, M.J., BARRAL, L. , BERNAL, C., 2006, Mechanical & fracture behaviour of polypropylene / poly(ethylene-co-vinyl alcohol) bds compatibilized with ionomer Na^+, *European Polymer Journal*, 42, 265-273

103. D4274-05, *Standard test methods for testing polyurethane raw materials: determination of hydroxyl numbers of polyols*, ASTM, (www.astm.org), [Ziyaret tarihi: 10 Eylül 2005]

104. D5155-07, *Standard test methods for polyurethane raw materials determination of the isocyanate content of aromatic isocyanates*, ASTM, (www.astm.org) , [Ziyaret tarihi: 10 Eylül 2005]

105. D446-07, *Standard specifications and operating instructions for glass capillary kinematic viscometers*, ASTM, (www.astm.org) , [Ziyaret tarihi :10 Eylül 2005]

106. BARNES, H.A., HUTTON, J.F., WALTERS, K.,1996, *An Introduction to Rheology*, Elsevier, Amsterdam, 0-444-87140-3

107. MACOSKO, C.W., 1994, *Rheology:Principles, Measurements and Applications*, Wiley/VCH, Poughkeepsie, NY,USA

108. FELLERS, J., HANSEN, M.,2002, Dynamic Stres Rheometer Report, *University of Tennessee Knoxville*, 1-33,USA

109. HENNİKER, C.J. , 1967, *Infrared Spectrometry of Industrial Polymers*, Academic Press, London

110. ROGULSKA, M., KULTYS, A., PODKOSCIELNY, W., 2007, Studies of thermoplastic polyurethanes based on new diphenylethane-derivate diols.II.Synnthesis and characterization of segmented polyurethanes from HDI and MDI, *European Polymer Journal*, 43, 1402-1414

111. HUMMEL, D.O., 1966, *Infrared spectra of polymers ın the medium and long wavelength regions*, Interscience Publishers, NewYork

112. Prof. Dr. HUMMEL, D. O.,1968, *Atlas der kunstsoff-analyse, band 1*, Carl Hanser Verlag, München, 185-187

113. OKA, H., TOKUNAGA, Y., MASUDA, T., KİSO, H.,YOSHİMURA, H., 2006, Characterization of local structuresin flexible polyurethane foamsby solid-state NMR and FTIR spectroscopy, *Journal of Cellular Plastics*, 42,307-323

114. WANG C.S., KENNEY D.J.,1995,Effect of hard segments on morphology and properties, *Journal of Elastomers and Plastics*, 27, 182-199

115. PEIZONG, Z., XINGYAN, H., YUANSHENG, W., JINHUA, Z., QINGZHEN, W., 2007, Structures and properties of polyurethane elastomer cured in graded temperature field, *Materials Science and Engineering A*, 457, 231-235

116. KIM, H.D., HUH, J.H., KIM, E.Y., PARK ,C.C.,1998, Comparison of properties of thermoplastic polyurethane elastomers with two different soft segments, *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 1349-1355

117. KIM, H.D., LEE, T.J., HUH, J.H., LEE, D.J.,1999, Preparation and properties of segmented thermoplastic polyurethane elastomers with two different soft segments, *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 345-352

118. Prof.Dr., SAÇAK, M. , 2002, *Polimer Kimyası*, Gazi Kitapevi, Ankara, 975-8640-27-5

119. JANARDHAN, R., RAMAMURTY, K., ANAND J.S., 1994, Solution properties of polyurethane, *Polymer Testing*, 13, 397-404

120. URBAŃSKİ, J., CZERWİŃSKI, W., JANİCKA, K., MAJEWSKA , F., ZOWALL, H., 1977, Handbook of analysis of synthetic polymers and plastics ,*Ellis Horwood Publishers*. 319-330

121. CHATTOPADHYAY, D.K., RAJU, K.V.S.N., 2007,Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications" *Prog.Polym.Sci*. 32,352-418

122. LEUNG, L.M., KOBERSTEIN, I.T. , 1986, DSC annealing study of microphase separation and multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers, *Macromolecules* ,19, 706-713

123. KOBERSTEIN, I.T., RUSSELL, T.P., 1986, Simultaneous SAXS-DSC study of multiple endothermic behavior in polyether-based polyurethane block copolymers *Macromolecules*, 19,714-720

124. WILKES, G.L., EMERSON, I.A., 1976, Time dependence of small-angle x-ray measurements on segmented polyurethanes following thermal treatment, *J.Appl.Phys.* 47,4261

125. LI, Y.,GAO, T., LİNLUİ, K., DESPER, C.R.,CHU, B.,1992, Multiphase structure of a segmented polyurethane: effects of temperature and annealing, *Macromolecules* 25, 7365-7372

126. KOSLOWSKA, A., UKİELSKİ, R.,2004, New type of thermoplastic multiblock elastomers—poly(ester-block-amide)s—based on oligoamide 12 and oligoester prepared from dimerized fatty acid, *European Polymer.Journal* ,40,2767

127. VODA, A., BECK, K., SCHAUBER, T., ADLER, M., DABİSCH, T., BESCHER, M.,VİOL, M., DEMCA, D.E., BLÜMICH, B., 2006, Investigation of soft segments of thermoplastic polyurethane by NMR, differantial scanning calorimetry and rebound resilience, *Polymer Testing*, 25, 203-213

128. GARETT, I.T., RUIJAN, X., JAEDONG, C., RUNT, I., 2003, Phase separation of diamine chain-extended poly(urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions, *Polymer*, 44, 2711-2719

129. STOREY, R.F., HOFFMANN, C.D., 1992, Polyurethane networks based on poly(ethylene ether carbonate) diols, *Polymer* 33,2807-2816

130. LELAH, M.D., COOPER, S.L.,1953,Polyurethanes in Medicine",*CRC Pres*s, Boca Raton, Florida

131. KRÓL, Piotr, 2007, Synthesis methods,chemical structures and phase structures of liear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in polyurethane elastomers, copolymers and ionomers, *Article in Press (Progress in Material Science* , 1-101

132. ZLATANIĆ, A., LAVA, C., ZHANG, W., PETROVIĆ Z, S., 2004, Effect of structure on properties of polyols and polyurethanes based on different vegetable oils, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics,*42, 809-819

133. CUI, L., ZHANG, Y., ZHANG, Y., 2006, Crystallization,melting behaviour,and morphology of PP/Novolac Blends, *J. Polym. Sci.*, 44, 3288-3303

134. TJONG, S.C., XU, S.A.,1997, Non-isothermal crystallization kinetics of calcium carbonate-filled β-crystalline phase polypropylene composites, *Polymer Int,* 44,95-103

135.CHAN, M., WU, J., LI, J.X., CHEUNG, Y.K. ,2002, Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites, *Polymer,* 43,2981-2992

136. XU, W., GE, M., HE, P.,2002, Nonisothermal crystallization kinetics of polypropylene/ montmorillonite nanocomposites , *J.Polym.Sci.Part B,*40,408-414

137.CHUN, Y.S., HAN, M., PARK, J., KIM, W.N., 2000, Thermal behavior and rheology of polypropylene and its blends with poly ;(ε-caprolactone),*Korea-Australia Rheology Journal,* 12, 101-105

138. SUPAPHOL, P., LIN, J.S., 2001, Crystalline memory effect in isothermal crystallization of syndiotactic polypropylenes: effect of fusion temperature on crystallization and melting behavior, *Polymer,* 42, 9617-9626

139. CELLİ, A , ZANOTTOE, D., AVRAMOV, I., 2003, Primary crystal nucleation and growth regime transition in isotactic polypropylene, *J. Macromolecular Sci., Part B Phy.,* 42,387-401

140. MARCINČIN, A., HRICOVÁ, M., KÖRMENDYOVÁ, E., UJHELYIOVA, A., BRODA, J., JANICKI, J., 2006, Polypropylene / (Polyethyleneterephtalate/ polybuthyleneterephtalate) blend fibres: Phase structure and mechanical properties, Fibres & Textiles in Eastern Europe, 14, 92-97

141. SANTANA, O.O., MÜLLER, A. J., 1994, Homogeneous nucleation of the dispersed crystallisable component of immiscible polymer blends, *J.Polymer Bulletin*, 32, 471-477

142. ZHANG, Y., HUANG, Y., MAİ, K., 2005, Crystallization and dynamic mechanical properties of polypropylene/polystyrene blends modified with maleic anhydride and styrene, *J.Appl.Polym.Sci.*, 96, 2038-2045

143.DI, Y., KANG, M., ZHAO, Y., YAN, S., WANG, X., 2006, Morphology and mechanical properties of blends of thermoplastic polyurethane and polyolefins, *J.Appiled.Sci.*, 99, 875-883

144. XU, N. , SHI, W. , GONG, M. , FENG, J., 2006, Effects of modified hyperbranched polyester as a curing agent on the morphology and properties of dynamically cured polypropylene/polyurethane blends , *Journal of Materials Science,* 41, 3707-3713

145. FLOREZ, S., MUÑOZ, M.E., SANTAMARİA, A., 2006, Novel dynamic viscoelastic measurements of polyurethane copolymer melts and their implication to tack results, *Macromolecular,Materials and Engineering*, 291, 1194-1200

146. FLOREZ, S., MUÑOZ, M.E., SANTAMARİA, A., 2005, Basic rheological features of block polyurethane solutions: Entanglements, crystallization, and gelation, *Journal of Rheology,* 49, 313-325

147. MEZGER, T., 2002, *The Rheology Handbook*, Vincentz Verlag, Hannover, Germany, 3-87870-745-2

148. NANDAN, B., KANDPAL, L.D., MATHUR, G.N., 2004, Poly(ether ketone)/poly (aryl ether sulfone) blends: Melt rheological behavior, *Journal of Polymer Science*, 42, 1548-1563

149. WISSBURN, K.F., GRIFFIN, A.C., 1982, Rheology of a thermotropic polyester in the nematic and isotropic states, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 20, 1835-1845

150. SHIN, B.Y.,CHUNG, I.J., KIM, B.S., 1994, Rheological and mechanical properties of thermotropic polyesters with long flexible spacers in the main chain, *Polymer Engineering and Science,*34, 949-957

151. HONG, S. M., KIM, B.C., HWANG, S.S., KIM, K. U., 1993, Rheological and physical properties of polyarylate/LCP blend systems, *Polymer Engineering and Science,* 33, 630-639

152. HSIEH, T.T., TIU, C., HSIEH, K.H., SIMON, G. P., 2000, Characterization of thermotropic liquid crystalline polyester/polycarbonate blends: Miscibility, rheology, and free volume behavior, *Journal of Applied Polymer Science,* 77, 2319-2330

153. COX, W.P., MERZ, E.H., 1958, Correlation of dynamic and steady flow viscosities, *Journal Polymer Science,*619- 622

154. LACROIX, C., GRMELA, M., CARREAU, P.J., 1999, Morphological evolution of immiscible polymer blends in simple shear and elongational flows, *J.Non-Newtonian Fluid Mech.*, 86, 37-59

155. VEGA, J.F., AGUILAR, M., SALAZAR, J.M., 2003, Model linear metallocene catalyzed polyolefins: Melt rheological behavior and molecular dynamics, *Journal of Rheology*, 47, 1505-1521

156. HAN, C.D.,1981, *Multiphase flow in polymer processing*, Academic Press, NewYork, USA

157. HAN, C.D., CHUNG, H.S., KIM, J.K.,1992, Rheology and phase behaviour of blends of poly(ethylene oxide) with poly(vinyl acetate) and with poly(vinyl acetate-ran-ethylene), *Polymer*, 33, 546-553

158. GRAESSLEY, W.W., 1982, Molecular Theories for Entangled Linear, Branched and Network Polymer Systems , *Advance in Polymer Science*, 47, 67 - 117

159. BELARIBI, C., MARIN, G., MONGE, P. , 1986, Viscoelastic and thermal behaviour of partially compatible polymer blends polycarbonate/ tetramethylpolycarbonate, *European Polymer Journal, 481-485*

160. ZHAO, R., MACOSKO, C.W., 2002, Slip at polymer–polymer interfaces: Rheological measurements on coextruded multilayers, *Journal of Rheology*, 46,145-167

161. YOSHIKAWA, K., MOLNÁR, A., EISENBERG, A., 1994, Rheological properties of blends of lithium- or sodium-sulfonated polystyrene ionomers with polyamide 6, *Polymer Engineering and Science*, 34, 1056-1064

162. HAN, C.D., CHUANG, H.K., 1985, Criteria for rheological compatibility of polymer blends, *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 4431-4454

163. HAN, C.D., YANG, H.H., 1987, Rheological behavior of compatible polymer blends. I. Blends of poly(styrene-Co-acrylonitrile) and poly(ε-caprolactone), Journal of Applied Polymer Science, 33, 1199-1220

164. COLE, K. S. , COLE, R. H. , 1941, Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics , *Journal of Chemical Physics*, 9, 341-351

165. PÖTSCHKE, P., FORNES, T.D., PAUL, D.R.,2002,Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites, *Polymer*, 43, 3247-3255

166. HARRELL, E. R., NAKAJIMA, N. , 1984, Modified Cole-Cole plot based on viscoelastic properties for characterizing molecular architecture of elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 29, 995-1010

167. FAVIS, B.D., WILLIS, J.M., 1990, Phase size/composition dependence in immiscible blends: Experimental and theoretical considerations, *Journal of Polymer Science Part B:Polymer Physics*, 2259-2269

168. WILLIS, J.M., CALDAS, V., FAVIS, B.D., 1991, Processing-morphology relationships of compatibilized polyolefin/polyamide blends, *Journal of Materials Science*, 26, 4742-4750

169. VAN HEMELRIJCK, E., VAN PUYVELDE, P., MACOSKO, C.W., MOLDENAERS, P., 2005, The effect of block copolymer architecture on the coalescence and interfacial elasticity in compatibilized polymer blends, *Journal of Rheology*, 49, 783-798

170. PÖTSCHKE, P., PIONTECK, J., STUTZ, H., 2002, Surface tension, interfacial tension, and morphology in blends of thermoplastic polyurethanes and polyolefins. Part I. Surface tension of melts of TPU model substances and polyolefins, *Polymer*, 43, 6965-6972

171. STUTZ, H., PÖTSCHKE, P, MIERAU, U., 1996, Chemical Reations During Reactive Blending of Polyurethanes: Fiction or Reality?, *Macromol. Symp.*,112,151-158

172. BAJSİĆ, E.G., ŠMİT, I., LESKOVAC, M., 2007, Blends of thermoplastic polyurethane and polypropylene. I. Mechanical and phase behavior, *Journal of Applied Polymer Science*, 104, 3980-3985

173. LEE, H. S., HSU, S. L, 1994, Structural changes and chain orientational behavior during tensile deformation of segmented polyurethanes, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32, 2085-2098

174. AJILI, S.H., EBRAHIMI, N.G., KHORASANI, M.T., 2003, Study on thermoplastic polyurethane/polypropylene (TPU/PP) blend as a blood bag material, *Journal of Applied Polymer Science*, 89, 2496-2501

7.ÖZGEÇMİŞ

Nevra TAMER 1974 yılında İstanbul'da doğdu. 1991 yılında Özel Ata Lisesinden , 1996 yılında İstanbul Üniversitesi , Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun oldu. 1996-2000 yıllarında özel sektörde çalıştı. 2002 yılında, Proses ve Reaktör Tasarımı Programı'nda Yüksek Lisans çalışması bitirerek, aynı yıl Kimyasal Teknolojiler Anabilim dalında doktora çalışmasına başladı.