

CC YUKSEK HAKIMLER KURULU
TOKIUM ANKARA

YAĞ TEMELLİ ÜRETAN YÜZEY KAPLAYICILARIN AKIŞ ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Kim. Müh. Altuğ GÜMÜŞEL
F0698Y017

101158

101158

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 20 Haziran 2000

Tezin Savunulduğu Tarih : 23 Haziran 2000

Tez Danışmanı : Prof. Dr. A. Tunçer ERÇİYES

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. F. Seniha GÜNER

Prof. Dr. Ayşen ÖNEN

HAZİRAN 2000

ÖNSÖZ

Bu çalışmaya ayçiçeği yağı temelli üretan yağlarının sentezlenmesi ve karakterize edilmesi ve kaplayıcı olarak kullanılmasının incelenmesi üzerine Prof. Dr. A. Tunçer ERCİYES yönetiminde çalışmalara başladım.

Ancak elde edilecek ürünlerin reolojik özelliklerinin incelenmesi bu alandaki çalışmalarımıza yeni bir boyut getireceği düşünülerek çalışmaların bu yönde yapılmasına karar verilmiştir. Bu durumda konunun uzmanı olan Doç. Dr. F. Seniha GÜNER'den tez yöneticisi olması talep edilmiş ve bu işlem resmi olarak başlatılmıştır. Bununla beraber bu işlemin sonucu henüz sonuçlanmadığından Doç. Dr. F. Seniha GÜNER resmen danışman olarak görülmemektedir. Bu durumu belirtmeyi uygun görmekteyim ve çalışmalarımın her aşamasında desteğini ve yardımlarını hiç eksik etmeyen Değerli Hocalarım,

Sayın Prof. Dr. A. Tunçer ERCİYES'e ve
Sayın Doç. Dr. F. Seniha GÜNER'e
Teşekkür ederim.

Çalışmalarında yardımları, destekleri ve tavsiyelerinden dolayı,
Sayın Doç. Dr. Ülker BEKER'e
Sayın Kim. Yük. Müh. Tayfun AKBAŞ'a

Kimya Mühendisliği Bölümündeki tüm hocalarıma, laboratuvar arkadaşlarım Sibel TILFARLIGİL ile Selmin AYDIN'a ve başta Ömer ÖZYILDIRIM ile Ümit BÜYÜKFIRAT olmak üzere beni yalnız bırakmayan tüm arkadaşlarıma teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, tüm çalışmalarım esnasında benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkür ederim.

Haziran 2000

Altuğ GÜMÜŞEL

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER.....	iii
KISALTMALAR.....	v
TABLO LİSTESİ.....	vi
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
SEMBOL LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ.....	1
BÖLÜM 2. TEORİK ÇALIŞMALAR.....	2
2.1. REOMETRİ [1].....	2
2.1.1. Viskometrinin Temel Kavramları	3
2.1.1.1. Kayma Gerilimi.....	3
2.1.1.2. Kayma Hızı.....	4
2.1.1.4. Kinematik Viskozite.....	5
2.1.1.5. Akış ve Viskozite Eğrileri	5
2.1.1.6. Newtoniyen Sıvılar.....	6
2.1.1.7. Newtoniyen Olmayan Sıvılar	7
2.1.1.8. Pseudoplastik Akış Davranışı.....	7
2.1.1.9. Dilatant Akış Davranışı Gösteren Sıvılar.....	9
2.1.1.10. Plastiklik.....	10
2.1.1.11. Tiksotropi	10
2.1.1.12. Reopektik (Anti Tiksotropik) Akış Davranışı Gösteren Sıvılar.....	11
2.1.1.13. Viskoziteyi Etkileyen Parametreler.....	12
2. Kararlı Hal Akışı	13
3. Kaymanın Olmadığı Akış.....	13
4. Homojen Numuneler.....	13
5. Ölçüm Esnasında Numunede Fiziksel Veya Kimyasal Değişim Olmadığı Akış	14
6. Elastisitenin Olmadığı Akış.....	14
2.1.3. Viskometreler – Reometreler [13].....	15
2.2. POLİÜRETAN TEKNOLOJİSİ.....	18
2.2.1. ÜRETAN POLİMERLER İÇİN HAMMADDELER	18
2.2.1.1. İzosiyanat Bileşenleri [3].....	19
2.2.1.1.1. AROMATİK DİİZOSİYANATLAR VE POLİİZOSİYANATLAR	19
2.2.1.1.2. Alifatik İzosiyanatlar.....	20
2.2.1.1.3. İzosiyanat dimerleri ve trimerleri.....	21
2.2.1.1.4. Bloklanmış İzosiyanatlar.....	23
2.2.2.2. POLİÜRETAN ÜRETİMİNDE KULLANILAN Dİ VE POLİHİDROKSI KOMPONENTLER.....	24
2.2.2.2. Polieter Dioller ve Polioller	25
2.2.2.3. Hidroksille Sonlandırılmış Hidrokarbon Polimerler	27

2.2.2.4. Hidroksil İçeren Graft Ekleme Kopolimerleri.....	27
2.2.3. POLİÜRETAN ÜRETİMİNDE KULLANILAN KATALİZÖRLER [3]	27
BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	29
3.1 KULLANILAN KİMYASAL MADDELER.....	29
3.2. POLİMERLERİN ÜRETİMİ.....	30
3.2.2. İzosiyanat Reaksiyonu.....	31
3.3.3. Viskozite Ölçümleri	31
3.3.4. Çalışmada İncelenen Akış Modelleri	34
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	36
TÜM ÜRÜNLER VE SICAKLIKLAR İÇİN VİSKOZİTE ÖLÇÜM SONUÇLARI.....	38
KAYNAKLAR.....	48
ÖZGEÇMİŞ.....	49



KISALTMALAR

dak. : Dakika
no : Numara
ERF : Elektro-viskoz akışkan
EVF : Elektro-reolojik akışkan
m : Metre
Pa : Paskal
s : Saniye
v.ç.a : Ve çalışma arkadaşları



TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.3.3.1 İğlere göre seçilecek numune kabı kodu ve numune miktarları.	31
Tablo 4.1.1. Gliseroliz ürünlerine ait özellikler.....	36
Tablo 4.2.1. Bir ürünün artan ve azalan kayma hızlarına göre viskozite değişimi.....	41
Tablo 4.2.2. Çalışma sonuçlarının matematiksel modellere yerleştirilmesi.....	43



ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. : Paralel iki plaka arasındaki akış modeli.....	3
Şekil 2.2. : Newtoniyen Akışkan İçin Akış Eğrisi.....	5
Şekil 2.3. : Newtoniyen Akışkan İçin Viskozite Eğrisi.....	6
Şekil 2.4. : En çok bilinen akış davranışları.....	7
Şekil 2.5. : Sıvıların yönelme durumu.....	8
Şekil 2.6. : Pseudoplastik sıvıların akış ve viskozite (logaritmik) eğrileri..	9
Şekil 2.7. : Akış özellikleri zamanla değişen akışkanların reolojik davranışları.....	11
Şekil 2.8. : Rotasyonel ve tüp tipi reometreler.....	15
Şekil 2.9. : Reometre tipleri.....	16
Şekil 3.3.3.1. : Viskometre ile kriyostat.....	32
Şekil 3.3.3.2. : Adaptör içinde iğ konumu.....	33
Şekil 4.1.3. : IR Spektrumu.....	37

SEMBOL LİSTESİ

A	: Rotorun geometrisini tanımlayan şekil faktörü
C_l	: Tork düzeltme faktörü (m^3)
δ	: Yarıçaplar oranı
K₁	: Akma Gerilimi parametresi
K₂	: Plastik Viskozite parametresi
L	: Rotor yüksekliği
M	: Rotor ve numune kabının yarıçaplarına bağlı olan geometri faktörü ($s^{-1}/rad.s^{-1}$)
M_d	: Hesaplanacak tork (N.m)
n	: Newtoniyen indeksi
n_H	: Rotor hızı (dak^{-1})
R_a	: Numune kabının yarıçapı (m)
R_i	: Rotorun yarıçapı (m)
τ	: Kayma Gerilimi
τ_0	: Akma Gerilimi
τ_i	: R _i yarıçapındaki kayma gerilimi (Pa)
τ_a	: R _a yarıçapındaki kayma gerilimi (Pa)
τ_r	: Dairesel koordinat r'deki kayma gerilimi (Pa)
η	: Viskozite
$\dot{\gamma}$	: Kayma Hızı
$\dot{\gamma}_i$	: Rotor yarıçapındaki (R _i) kayma hızı (s^{-1})
$\dot{\gamma}_r$	: Radyal koordinatlardaki kayma hızı (s^{-1})
Ω	: Açısal hız (rad/s)
ϕ	: Yöndeğiştirme

ÖZET

YAĞ TEMELLİ ÜRETAN YÜZEY KAPLAYICILARIN AKIŞ ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Bitkisel yağların izosiyanatlar ile reaksiyonu sonucu boya bağlayıcısı olarak kullanılabilecek ürünler elde edilir. Bu ürünlerin üretim ve kullanım aşamasındaki akış özelliklerinin belirlenmesinde en önemli parametrelerden biri de ürünün viskozitesidir.

Bu çalışmada ayçiçeği yağı temelli üretan yağlarının viskoziteleri bir rotasyonel viskozimetre ile ölçülmüş ve elde edilen sonuçlardan sistemin matematiksel modellemesi yapılmıştır.

Üretan yağlarının üretiminde ilk kademe yağın gliseroliz ürününün hazırlanması, ikinci kademe gliseroliz ürününün difonksiyonel izosiyanatlar ile reaksiyona sokulmasıdır. Gliseroliz ürünündeki hidroksil gruplarının ürün viskozitesine etkisini belirlemek için farklı hidroksil gruplarında ürünler elde edilmiştir. İzosiyanat komponentinin viskozite üzerine etkisi ise toluen diizosiyanat, hekzametilen diizosiyanat ve izosiyanatla sonlandırılmış prepolimer gibi değişik izosiyanat komponentleri ile çalışılarak araştırılmıştır.

Ürün viskozitelerinin matematiksel modellemesi Bingham, Casson, Ostwald – De – Waele modelleri kullanılarak yapılmıştır.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SOME URETHANE OILS

SUMMARY

Urethane oils are modified polymers produced by the reaction of isocyanate with hydroxyl containing oil derivatives. They can be considered as the alkyd resin in which the phthalic anhydride is replaced by a diisocyanate. Compared to an analogous oil – modified alkyd or epoxy resin, the urethane oil is more viscous, dries more rapidly and has better solvent and water resistance. In the formulation of urethane oils, various oils were used such as linseed, sunflower, tall, dehydrated castor oils. Additionally, Erciyes et. al were also used *Ecballium elaterium* and Prunus Mahaleb Seed Oils.

In literature, there are various studies about the investigation on rheological properties of some polymers such as polyesters and polystyrene. Various models have been proposed to describe the viscosity of polymer solutions, melts, suspensions. Some of these equations are Carreau, Ellis, Cross, Bingham, Casson Models.

The aim of this study was to deal with the rheological properties of oil – based urethane polymers. Additionally, the relationship between viscosity and temperature was also investigated with using Arrhenius Equation.

BÖLÜM 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Günümüzde yüzey kaplama endüstrisinin en hızlı gelişen dallarından biri de üretan kaplayıcılardır. Yağ temelli üretan yüzey kaplayıcıların üretiminde kullanılan yağların, izosiyanatların ve katalizörün ürünlere büyük etkisi vardır. Ürünlerin karakterizasyonu, akış davranışlarının incelenmesi ile mümkündür. Bu nedenle çalışmanın ilk aşamasında ayçiçeği yağı ile gliserinin reaksiyonu sonucunda gliseroliz karışımı elde edildi. Monogliserid, digliserid ve reaksiyona girmemiş trigliserid ve gliserinden oluşan gliseroliz karışımı ile farklı yapılarda izosiyanatların reaksiyonu sonucu üretilen üretan yağları akış özellikleri incelenecek numuneleri oluşturdu.

Viskozite, bir akışkanın akış davranışını belirleyen çok önemli bir parametredir. Viskozite ölçümleri rotasyonel bir viskozimetre kullanılarak belirlendi. Değişik kayma hızları ve sıcaklıklarda elde edilen viskozite değerleri akış ve viskozite eğrilerine yerleştirilerek akış parametreleri belirlendi. Bu parametreler literatürde çeşitli çalışmalara konu olan Bingham, Casson ve Ostwald-De-Waele akış modellerinde test edilerek ürünlerin uyum gösterdiği akış modelleri tespit edildi. Ürünlerin Newtoniyen Akışkan olup olmadığı incelendi. Buna göre, ürünün akış özelliklerini etkileyen gliserin %, hidroksil değeri, monogliserid %, yağın molekül ağırlığı, izosiyanatın aromatik veya alifatik yapıda olması, sıcaklık, basınç gibi parametrelerin önemi vurgulandı.

BÖLÜM 2. TEORİK ÇALIŞMALAR

2.1 REOMETRİ [1]

Reoloji, bir cismin çeşitli gerilimler altında deformasyonunu tanımlar. Cisim katı, sıvı veya gaz olabilir. İdeal katılar elastik bir şekilde deforme olur. Gerilimler kaldırıldığında deformasyon için harcanan enerjinin tamamı geri döner. İdeal sıvılar ve gazlar ise geri dönüşsüz olarak deforme olur, yani akarlar. Deformasyon için harcanan enerji akışkanın ısınması için harcanır ve gerilimlerin kaldırılması ile basitçe geri kazanılamaz.

Çevremizdeki cisimler ne ideal katıdır ne de ideal sıvıdır. Teknik ve pratik önemi olan sadece birkaç sıvı akış davranışı olarak ideal sıvılara yaklaşır. Sıvıların büyük bir çoğunluğu, kendilerini sıvılarla katılar arasındaki bir bölgede sınıflandıran bir reolojik davranış gösterirler. Hem elastik hem de viskoz akış tipi gösteren bu tür akışkanlar visko-elastik olarak da adlandırılırlar. Malzemelerin uygulanan gerilimlere olan tepkileriyle ilişkin reolojik davranışlarının sınıflandırılması daha ileri aşama olarak herhangi bir deformasyon prosesinin zaman skalasının tanımlanması olmalıdır.

Bir sıvının hacimsel elemanlarının herhangi bir geri dönüşsüz konum değişimine karşı direnci viskozite olarak adlandırılır. Gerilimler tarafından deforme olan katılar ve sıvılar farklı tepkiler verirken, reolojik olarak sıvılar ve gazlar arasında belirgin bir fark yoktur. Gazlar sadece daha düşük viskoziteye sahip akışkanlardır, örneğin 20°C'daki hidrojen gazı suyun viskozitesinin yüzde biri viskoziteye sahiptir. Sıvılarla gazlar arasındaki tek fark sıvıların viskozitelerinin sıcaklıkla azalmasına karşılık gazların viskozitelerinin sıcaklıkla artışıdır.

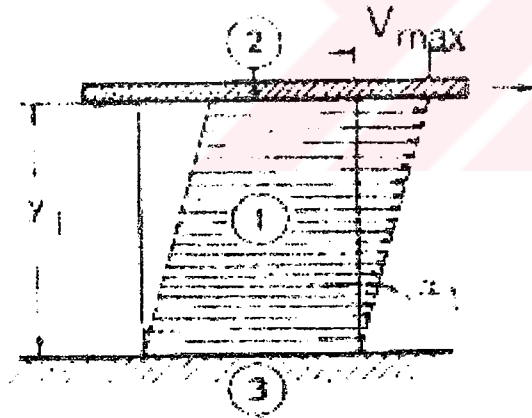
2.1.1. Viskometrinin Temel Kavramları

Sıvıların viskozitelerinin ölçümü öncelikle akış parametrelerin tanımlanmasını gerektirir. Bundan sonra akış özelliklerinin ölçümünün objektif ve üretken olması için uygun test şartlarının sağlanması gerekir. Viskometrinin temel kanununu ilk olarak Isaac Newton, ideal bir sıvının akış davranışını tanımlayarak ortaya koymuştur. Newton kanununa göre;

$$\tau = \dot{\gamma} \cdot \eta \quad (2.1)$$

τ : Kayma gerilimi $\dot{\gamma}$: Kayma Hızı η : Viskozite

(2.1)no'lu temel viskozite eşitliğindeki $\tau, \dot{\gamma}, \eta$ terimlerini açıklamak için en basit akış modeli olan paralel iki plaka arasındaki akış modeli kullanılacaktır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Paralel iki plaka arasındaki akış modeli

1: Akışkan 2: Hareketli Plaka 3: Sabit Plaka

2.1.1.1. Kayma Gerilimi

Üst plaka ile alt plaka arasında hareketsiz duran akışkan, A kesit alanlı üst plakaya bir F kuvvetinin uygulanması ile kuvvet yönünde hareket eder. Uygulanan kuvvete karşı akış hızı, sıvının iç direncine, viskozitesine bağlıdır.

Kayma gerilimi aşağıdaki formülle gösterilir:

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{N}{m^2} = \text{Pascal} \quad (2.2)$$

Bilimsel literatürde Pascal, geçmişte gerilimler için kullanılan dyne / cm²'nin yerini almıştır. 1 Pa = 10 dyne / cm²

2.1.1.2. Kayma Hızı

Kayma gerilimi (τ) sıvının belli bir modelde akmasına neden olur. Maksimum akış hızı ($v_{\max}$) üst sınır tabakada yer alır. Hız, y ara tabaka boyunca azalarak sabit alt plakaya temas eden alt sınır tabakasında $v_{\min}=0$ değerine düşer. Laminer akış sonsuz küçük ince sıvı tabakalarının bir deste iskambil kağıdının her kartı gibi birbiri üzerinde kayması durumudur.

Bir laminer tabakanın yeri hemen ardından onu takip eden bir diğeri tarafından, plakalar arasındaki sıvının içindeki toplam yer değiştirme fraksiyonuna bağlı olarak, doldurulur. Boşluk uzunluğu boyunca hız düşüşüne kayma hızı denir ve genel hali matematiksel olarak diferansiyel olarak tanımlanır.

Kayma hızı $\dot{\gamma}$ veya "D" olarak gösterilir ve aşağıdaki şekilde tanımlanır.

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dy} \quad \dot{\gamma} = \frac{m/s}{m} = \frac{1}{s} = s^{-1} \quad (2.3)$$

Paralel plakalar arasındaki akışta kesit boyunca hız azalması lineer olduğu için basitçe (2.4) no'lu denklemdeki gibi gösterilebilir.

$$\dot{\gamma} = \frac{v_{\max}}{y} \quad (s^{-1}) \quad (4)$$

2.1.1.3 Dinamik Viskozite

Formül (2.1)'in dinamik viskozite η için çözümü

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \eta = \frac{N}{m^2} \cdot s = [Pa \cdot s] \quad (2.5)$$

Dinamik viskozitenin birimi Paskal.saniyedir, milipaskal da kullanılır.

$$1\text{mPa.s} = 1 \text{ cP}$$

2.1.1.4. Kinematik Viskozite

Newtoniyen sıvılar Ubbelohde veya Cannon Fenske kapiler viskometreleriyle test edildiğinde, elde edilen viskozite, kinematik viskozite (ν) cinsindendir. Yerçekimi kuvveti sıvı numuneyi kapiler boyunca taşıyan kuvvet görevindedir. Numunenin özgül ağırlığı ilave bir parametredir. ν ile dinamik viskozitenin ilişkisi

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} [\text{mm}^2 / \text{s}] \quad (2.6) \text{ olarak verilir.}$$

ν : Kinematik viskozite

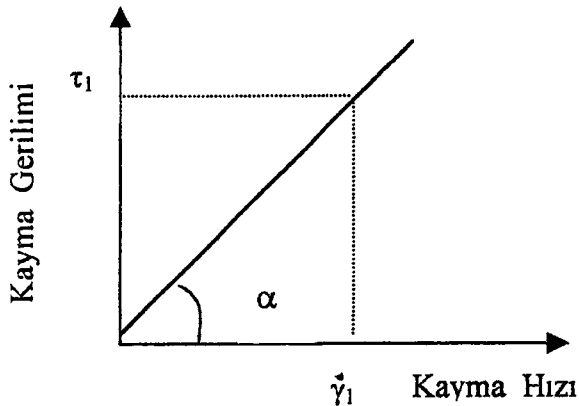
ρ : Yoğunluk

$$1 \text{ Stokes} = 100 \text{ cSt} \quad 1 \text{mm}^2/\text{s} = 1 \text{ cSt}$$

2.1.1.5. Akış ve Viskozite Eğrileri

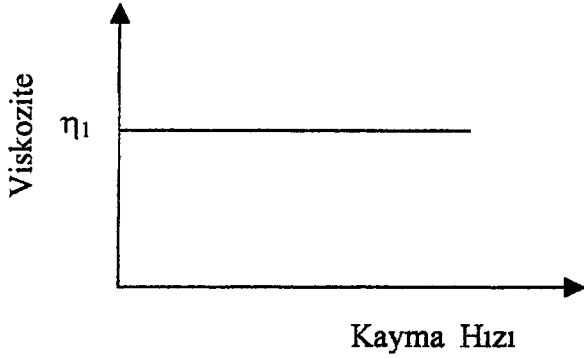
Bir sıvının akış davranışını tanımlayan kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki korelasyon ordinatında τ ve apsisinde $\dot{\gamma}$ olan bir eğriyle grafiksel olarak gösterilir. Bu eğri “Akış Eğrisi” olarak adlandırılır.

Akış eğrisinin en basit tipi aşağıda yer almaktadır.(2.1)’deki viskozite sabit olarak kabul edilmiştir ve $\dot{\gamma}$ ’den bağımsızdır.



Şekil 2.2. Newtoniyen Akışkan İçin Akış Eğrisi

Şekil 2.3.'te gösterilen eğri ise “Viskozite Eğrisi”dir.



Şekil 2.3. Newtoniyen Akışkan İçin Viskozite Eğrisi

Viskozite ölçümleri sonunda ilk olarak akış eğrisi çizilir. Buradan elde edilen sonuçlar matematiksel olarak değerlendirilir. Daha sonra deneysel sonuçlar matematiksel modelleme için kullanılır.

2.1.1.6. Newtoniyen Sıvılar

Newtoniyen sıvılar, uygun kayma gerilimi veya kayma hızı koşullarında Newtoniyen akış davranışı gösteren sıvılar olarak tanımlanır.

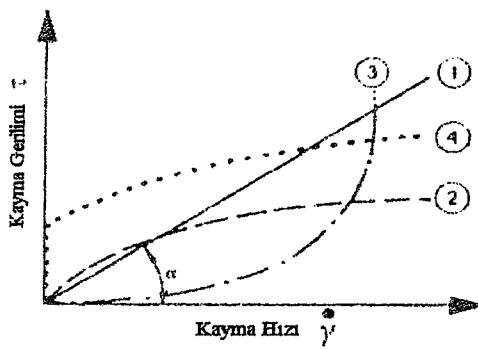
Newton, ideal sıvı için olan eşitliğinin grafiksel karşılığının akış eğrisinde orijinden başlayıp α açısının eğimiyle artış gösteren düz doğru olacağını kabul etmiştir. Bu doğru üzerindeki her bir nokta τ ve $\dot{\gamma}$ değer çiftlerini temsil etmektedir. Bunların birbirine oranı η değerini verir. Bu değer α açısının tanjantı olarak ta tanımlanır.

İdeal bir sıvı için akış eğrisi düz doğru olduğundan dolayı bu doğruya ait olan tüm $\tau - \dot{\gamma}$ çiftleri için oranlar sabittir. Bu viskozitenin kayma hızındaki değişikliklerden etkilenmediği anlamına gelir. Bu şartı sağlayan tüm sıvılar “Newtoniyen Sıvılar” olarak adlandırılır. Örnek olarak su, mineral yağlar, gliserin, bitumen, melas verilebilir.

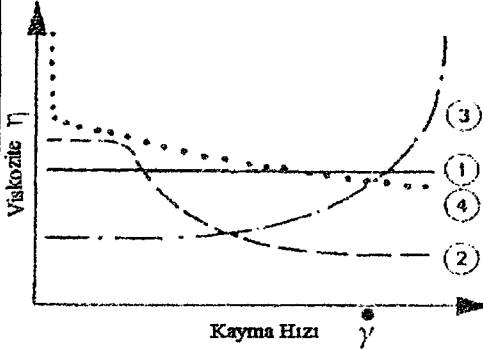
2.1.1.7. Newtoniyen Olmayan Sıvılar

İdeal akış davranışını göstermeyen diğer tüm sıvılar Newtoniyen Olmayan Sıvılar olarak adlandırılır.

Akış Eğrileri



Viskozite Eğrileri



Şekil 2.4. En çok bilinen akış davranışları

- | | |
|--------------------|-----------------------|
| 1. Newtoniyen Sıvı | 2. Pseudoplastik Sıvı |
| | 3. Dilatant Sıvı |
| | 4. Plastik Sıvı |

Newtoniyen Olmayan
Sıvılar

2.1.1.8. Pseudoplastik Akış Davranışı

Belirli kayma gerilimi ve kayma hızı koşulları altında pseudoplastik akış davranışı gösteren sıvılar pseudoplastik sıvılar olarak adlandırılır.

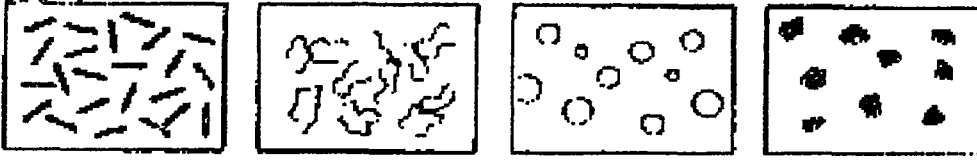
Birçok sıvı, kayma hızı artarken viskozite düşüşü gösterir. Pratikte bu tip akışkanlara ve akış proseslerine örnek olarak:

- Tıbbi ürünlerin boru hatlarından veya kapiler borulardan daha hızlı pompalanması
- Boyaların sprey tabancasından püskürtülmesi veya duvara sürülmesi
- Diş macunlarının veya yüz kremlerinin tüplerinden sıkılması veya şişesinden silkenmesi

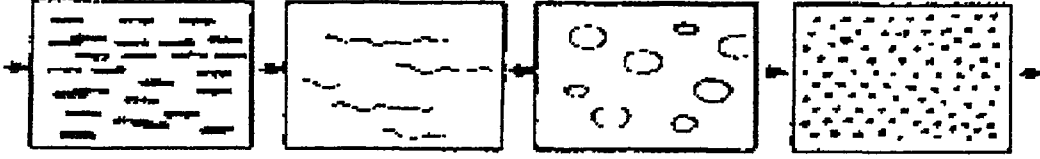
Teknik olarak bu durum, uygulanan kuvvet veya basınç için daha fazla kütle transferi veya verilen akış hızını sürdürmek için daha az enerji demektir.

Emülsiyonlar, süspansiyonlar veya dispersiyonlar gibi ticari önemi olan birçok madde bu gruba aittir. Bu nedenle pseudoplastik akış davranışının nedenlerini açıklayan teoriler geliştirilmiştir. Polimer çözeltilerinin pseudoplastik akış davranışını açıklayan teorilerden biri aşağıda özet olarak verilmiştir.

1. Durgun Sıvılar



2. Akı yönünde ilerleyen sıvılar



Şekil 2.5. Sıvıların yönelme durumu

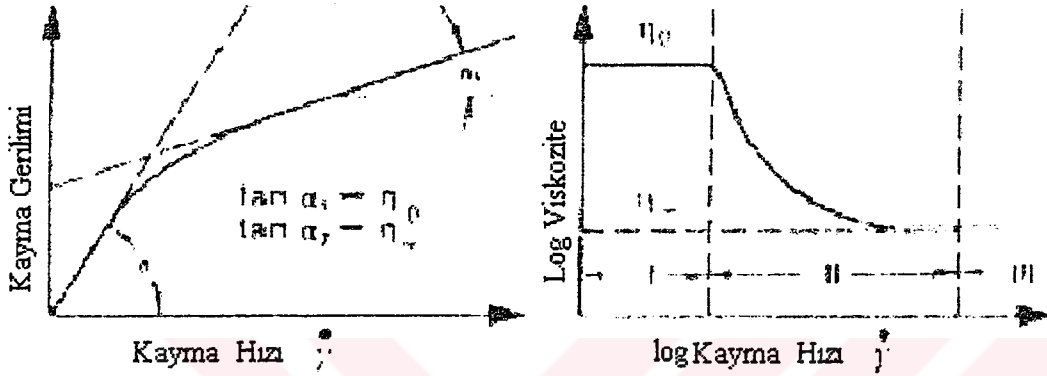
Homojen görünen birçok sıvı ürün aslında, birçok maddeden oluşmaktadır. Sıvının düzensiz şekillerdeki partikülleri bir başka sıvı içinde dağılır. Diğer tarafta ise uzun karmaşık ve döngülü moleküler zincirlere sahip polimer çözeltileri mevcuttur. Durgun halde tüm bu maddeler düzensiz iç sıralanmayı sürdürürler ve karşılık olarak bunlar ölçülebilir bir iç dirençle örneğin viskozite ile karakterize edilir.

Artan kayma hızlarıyla birlikte sıvının içinde asılı duran kibrit çöpüne benzer partiküller akış yönüne doğru uzunlamasına döner. Bir eriyik veya çözeltinin içindeki zincir tipli moleküller çözülür, esner ve yürütücü kuvvete paralel olacak şekilde kendilerini yönlendirirler. Bunun sonucu olarak partiküller ve moleküller birbiri üzerinden daha kolayca kayarak hareket ederler. Küre şeklindeki partiküllerin çapları küçülür fakat boyları uzayarak Rugby topu veya zeytin çekirdeği şeklini alır. Birçok sıvı madde kaymanın yavaşlaması veya sona ermesiyle kendi yüksek viskozitelerini geri kazanır, zincir yapılı moleküller yönlendirmenin olmadığı doğal hallerine geri dönerler. Deforme olmuş sıvı tanecikleri küresel şekillerine döner.

Pseudoplastik akış davranışını açıklayan diğer bir yaklaşıma göre, çözücü katmanları şeritler halinde, partiküllerden veya çözülmüş moleküllerden ayrılır. Bu durum, akışa karşı direnç neden olan molekül içi etkileşimlerin azalması anlamına gelir. Çok düşük ve çok yüksek kayma hızlarında bu sıvıların kayma incelmesinin veya pseudoplastik akış davranışının aynı olmadığını da belirtmek gerekir.

Düşük kayma hızında kayma yönlendirmesinin aksine moleküllerin Brownian hareketi, molekülleri veya partikülleri bir sıraya sokar.

Çok düşük kayma hızlarında pseudoplastik sıvılar kayma hızından bağımsız η_0 viskozitesiyle (sıfır-kayma viskozitesi olarak ta bilinir) Newtoniyen sıvılara yakın akış özellikleri gösterir. Kayma hızının artması, kaymanın neden olduğu yönlendirme Brownian hareketinin düzgünleştirme etkisini çok aşar, viskozite şiddetli bir şekilde düşer. En uçtaki yüksek kayma hızlarına ulaşıldığında viskozite asimptotik olarak η_1 değerine ulaşır. Kayma hızlarında daha fazla artış daha ileri kayma incelmesine neden olmaz.



Şekil 2.6. Pseudoplastik sıvıların akış ve viskozite (logaritmik) eğrileri

2.1.1.9. Dilatant Akış Davranışı Gösteren Sıvılar

Viskozitesi kayma hızına bağlı olarak karakterize edilen bir grup akışkan daha vardır: "Dilatant" maddeler veya belirli kayma gerilimi ve kayma hızı koşulları altında dilatant akış davranışı gösteren sıvılar. Kayma hızları arttıkça viskoziteleri de artar. Diğer bir deyişle, substrat yapıda bir maddenin kaplanması için PVC plastisollerinin kaplama hızlarının artırılması istenirse, daha katı kaplama malzemesi oluşur. Direnç öyle yüksek bir noktaya gelir ki, yapıda yırtılma olur ve hatta kaplama perdah makinasının ruloları kırılır.

Dilatant akış davranışı örneğin plastisollerini oluşturma amacıyla katı PVC parçacıklarının bulunduğu emülsiyonların plastikleştirici sıvılarla bir arada olduğu yüksek derişime sahip süspansiyonlarda görülür.

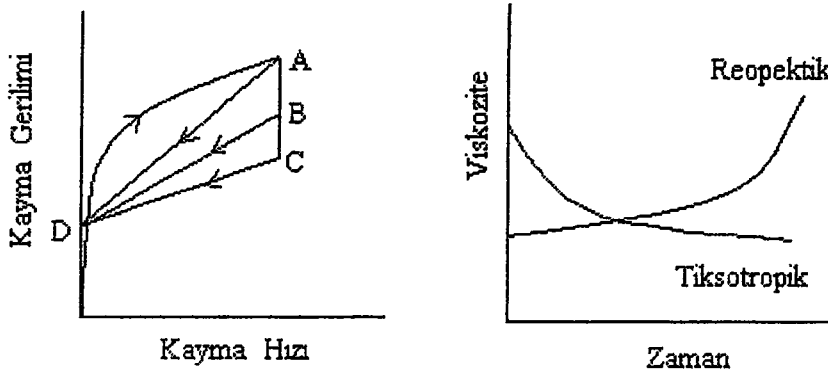
Partiküller sık olarak paketlenir ve yeteri kadar miktardaki plastikleştirici, partiküller arasındaki boşluğu doldurmak amacıyla eklenir. Durgun halde veya düşük hızlarda plastikleştirici, partikül yüzeylerini yağlar, böylece kuvvetler uygulandığında partiküllerin konumlarını kolaylıkla değiştirebilmelerine olanak sağlar. Bu süspansiyon düşük kayma hızlarında sıvı gibi davranır.

2.1.1.10. Plastiklik

Plastiklik, bir kayım noktasına sahip olan pseudoplastik sıvıları tarif eder. Plastik akışkanlar geçerli sebeplere dayanarak sıvı ve katı gruplarına dahil edilerek sınıflandırılır. Durgun haldeyken molekül içi veya partikül içi bağlayıcı kuvvetlerin (polar kuvvetler, Van Der Waals kuvvetleri) ağını kurabilen dispersiyonlardır. Bu kuvvetler hacim elemanının hareket değişimini sınırlandırır ve maddeye sonsuz yüksek viskoziteye sahip katı özelliği verir. Dışarıdan etki eden kuvvetler ağ yapısını oluşturan kuvvetlerden daha zayıfsa bu katı maddenin şeklini elastik olarak deforme edecektir. Sadece dış kuvvetler ağ yapının kuvvetlerinin üstesinden gelecek kadar kuvvetli olduğu zaman, kayım noktası olarak adlandırılan eşik değerini aşar ve o zaman ağ yapısı çöker.

2.1.1.11. Tikotropi

Tikotropik akışkanlar, özelliği kayma hızına bağlı olarak değişim göstermesi yanında zamana bağlı olarak da değişim gösteren yapıya sahiptir. Sabit bir kayma hızında yapı bozundukça, kayma gerilimi azalır. Böyle bir özelliğe sahip bir akışkan üzerine uygulanan dış kuvvet kaldırıldığında, yapı tekrar kendi orijinal haline dönmektedir. Tikotropik bir akışkana ait tipik bir kayma diagramı Şekil 2.7'de görülmektedir. DAD çevrimi içerisinde kalan alan, tikotropinin miktarının bir göstergesidir. Eğer A noktasında kayma hızı sabit olarak tutulursa, kayma gerilimi, C noktasına ulaşıncaya kadar AB yolu üzerinde azalacaktır. C noktası söz konusu kayma hızında yapısal değişimin son bulduğu noktadır. C noktasına ulaşıldıktan sonra kayma hızı düşürülürse, CD eğrisine benzer bir akış davranımı gözlenir. BD eğrisinde olduğu gibi herhangi bir ara akış eğrisinin elde edilmesi de mümkündür.



Şekil 2.7. Akış özellikleri zamanla değişen akışkanların reolojik davranışları

2.1.1.12. Reopektik (Anti Tiksotropik) Akış Davranışı Gösteren Sıvılar

Reopektik sıvılar, kaymanın devamına bağlı olarak viskozite artışıyla karakterize edilirler. Durgun hallerine bırakıldıklarında orijinal viskozite seviyelerine geri dönerler. Reopektik sıvılar sonsuz bir şekilde, kayma zamanına bağlı viskozite artışı ve durgun hale bağlı viskozite düşüşü döngüsünde olabilir. Reopeksi ve tiksotropi birbirine zıt akış özellikleridir. Bu durum, ayrıca üst eğri ve alt eğrinin de yerleştirilmiş olduğu akış eğrisindeki histerezisten de anlaşılabilir. Reopektik sıvılar saatin tersi yönde harekettedir. Alt eğri tekrardan üst eğrinin üstüne gelir. Gerçek reopeksi hakikaten çok nadirken, tiksotropi bir çok sıvı için genel akış davranışıdır. Birçok vakada görüldüğü üzere, akış eğrisine ait histerezis saat yönünün tersinde gidişata sahipse, madde gerçekten reopektik değildir.

Süresi uzatılan kaymanın bir sonucu olarak viskozite artışı bu periyod esnasında fiziksel ve kimyasal yapısındaki değişiklikler sonucu sıvının değişimi ile fark edilir; jelleşebilir, düzelir veya çözücüsünü evaporasyonla kaybedebilir. Tüm bu vakalarda sıvıdaki değişiklikler geri dönüşsüzdür. Örneğin orijinal düşük viskozite sıvıyı durgun hale bırakarak asla tekrar elde edilemez. Gerçek reopektik sıvılar için değişik döngülerde histerezis akış eğrileri aynı olurken, jelleşen veya düzelen histerezis eğrileri her yeni döngü ile daha da değişir.

Akış eğrileri ve histerezisin şiddeti ayrıca artan veya azalan rotor hızlarından da etkilenir. Kayma hızı – kayma gerilimi bağımlılığı dahilinde kararlı hale ulaşmak için yeterli zaman verilmemişse kayma hızı, karşılık gelen kayma gerilimi değerine ulaşılmadan önce çoktan artmış olur.

Her bir numune ve rotor hızına bağlı olarak herhangi bir kayma hızı için cihaz, karşılık gelen gerçek kayma gerilimi değerini hesaplar. Eğer rotor hızı ve böylece kayma hızı programlanmış bir şekilde değiştirilirse, kayma gerilimine karşılık gelen değerleri bir zaman gecikmesi ile yansıtılır. Rotor hızı değişiminin yüksek ve numune viskozitesinin yüksek olması zamanda gecikmenin artmasına neden olur.

Zamanda gecikmenin bir sonucu olarak, bilinen üst eğri aşağıda olur ve bilinen alt eğri gerçek akış eğrisinin üstünde olur. Böylece yüksek viskozite akışkanı için yüksek rotor hızı değişimi aslında var olmayan bir reopektik akış varmış gibi gösterir.

2.1.1.13. Viskoziteyi Etkileyen Parametreler

Viskozite birbirinden bağımsız 6 parametreye bağlıdır. Viskoziteyi tek parametrenin fonksiyonu olarak tanımlayabilmek için parametrelerin iyi tanımlanmış olması ve ölçüm esnasında sabit tutulması gerekir. Buna göre:

$$\eta = (S, T, P, \dot{\gamma}, t, V)$$

S : Bir maddenin viskozitesini ilk olarak etkileyen fiziksel – kimyasal doğasını tanımlar. Madde su, yağ, bal, polimer v.s. olabilir.

T : Viskozite, sıcaklık değişiminden oldukça etkilenir.

P : Basınç akışkanları sıkıştırır ve böylece molekül içi dirençleri artırır.

$\dot{\gamma}$: Birçok sıvı için kayma hızı viskoziteyi etkileyen önemli bir faktördür.

Artan kayma hızları viskoziteyi artırır veya azaltır.

t : Bazı maddelerin, özellikle dispersiyonların viskoziteleri, geçmiş kayma sürecine bağlıdır.

V : EVF veya ERF olarak adlandırılan bazı süspansiyonların akışı kendilerine etki eden elektrik alan şiddetine bağlıdır.

Kayma kuvvetlerinin etkisi altında deforme olan bir akışkanın fiziksel probleminin irdelendiği matematiksel işlemler genel hallerinde çözülemeyen çok zor diferansiyel denklemlere yol açar. Eğer test koşullarına sınırlandırma getirilebilirse, o zaman matematiksel işlemler çözülebilir denklemlere doğru yol alır. Matematiksel ifade ile bu, sınır şartları olarak ifade edilir. Newton

Reometri Kanunu bu tarzdaki sınırlandırmalarla geçerli olur. Viskozite ölçümü aşağıda yer alan test koşullarının sağlanmasını gerektirir:

1. Laminer Akış

Uygulanan akma, laminer akışa öncülük etmelidir. Laminer akış, hacim elemanlarının katmanlar arasında değişimini önlediği kadar, başlangıçtaki numuneler de homojen olmalıdır. Heterojen numuneler üzerinde test esnasında homojenleştirme işlemleri yapılması beklenmez ve buna izin verilmez. Diğer taraftan, bu gereksinim, kesin viskozitenin ölçümü için karıştırıcının sensör olarak kullanımını engeller. Karıştırıcılar, proses cihazları olarak laminer akışı sağlamaktan daha kolay olmak üzere türbülanslı akış sağlayarak tüm bileşenleri bir arada karıştırabilmek için rotor ve karıştırma kabına sahiptir. Böylece ölçülen tork numunenin gerçek viskozitesiyle orantılı değildir. Viskozite ölçümlerinde türbülanslı akış şartlarında çalışmak 50%, 100% veya daha fazla hata getirir.

2. Kararlı Hal Akışı

Newton'un Viskozite Kanunu'nda uygulanan kayma gerilimi ve kayma hızı arasında ilişki kurulur. Kastedilen kayma gerilimi sabit kayma hızına sahip olmak için yeterli olmalıdır. Denklikte akışı hızlandırmak veya yavaşlatmak için uygulanacak enerji hesaba katılmaz.

3. Kaymanın Olmadığı Akış

Uygulanan kayma gerilimi, hareket eden plakadan sıvının sınır tabakası boyunca sıvıya aktarılması gerekir. Hareket eden plaka ve sıvı arasındaki bağlılık kayma gerilimini aktarmaya yeterli olmadığı takdirde, hareketli plaka hareket etmeyen sıvı tabakasının üstünden kayar, bu durumda ölçüm sonuçları anlamsız olur. Kayma problemlerine genelde yağlarda ve greslerde rastlanır.

4. Homojen Numuneler

Numuneler, ölçüm sırasında homojen olmalıdır. Eğer dispersiyonlar, her küçük hacim elemanı tüm içeriğin aynı payını içerdiğinden dolayı, homojen olarak ele alınıyorsa o zaman ölçümler sırasında artan kayma hızıyla birlikte faz ayrımına gidileceğinden dolayı sorunlar ortaya çıkacaktır. Bu sorunlara bir örnek aşağıda verilmiştir:

Dış macunu gibi bir dispersiyon rotora bağlı olarak ve numunenin kalan kısmı durgun halde sınır koşullarda ince sıvı bir tabakaya ayrılabilir ve rotorun dış yüzeyi ile dış silindir arasındaki boşlukta katı hali kalabilir. Bu şartlarda viskoz akış, kalınlığı bilinmeyen çok ince sıvı tabakası arasında gerçekleşir ve bu faz ayrımının olması nedeniyle reolojik ölçüm sonuçları hiçbir reolojik yorum için kullanıma açık olamaz. Sıfır rotor hızını beklemek orijinal numuneyi yeniden sağlamaz. Yeni bir numuneyle yeni bir test, kayma hızının faz ayrımına götüren limit olan değerine kadar yapılabilir.

5. Ölçüm Esnasında Numunede Fiziksel Veya Kimyasal Değişim Olmadığı Akış

6. Elastisitenin Olmadığı Akış

Durgun halde su ve kauçuk polimer çözeltisi gibi iki farklı pigment içermeyen, şeffaf sıvı optik olarak birbirinden ayırt edilemez. Fakat bir rotor vasıtasıyla hızla karıştırıldığında farklı tepki verirler. Diğer elastik sıvı kayma gerilimlerini aşan normal gerilimlerinin içinde rotor shaftında yukarı doğru tırmanırken, su dönüşün yarattığı santrifüj kuvvetinin etkisiyle saklama kabının iç ve dış duvarları arasında gidip gelmektedir.

Reometrinin ilk kanununun uygulanması gerektiğinde sıvı numuneler saf halde viskoz olmalıdır. Numuneye uygulanan enerji akışa neden olmalıdır. Eğer bir numune viskoelastik ise uygulanan kayma enerjisinin bir kısmı içte elastik olarak saklanır ve bilinmeyen miktarda geri kalanı akmada kullanılır. Bu şartlar altında bilinen enerji girdisi ile sonuç akması arasında viskozite bağlantılı doğrudan korelasyon geçerli olmaz. Basit viskometri bu sınıftaki akışkan için hatalı sonuçlar verir.

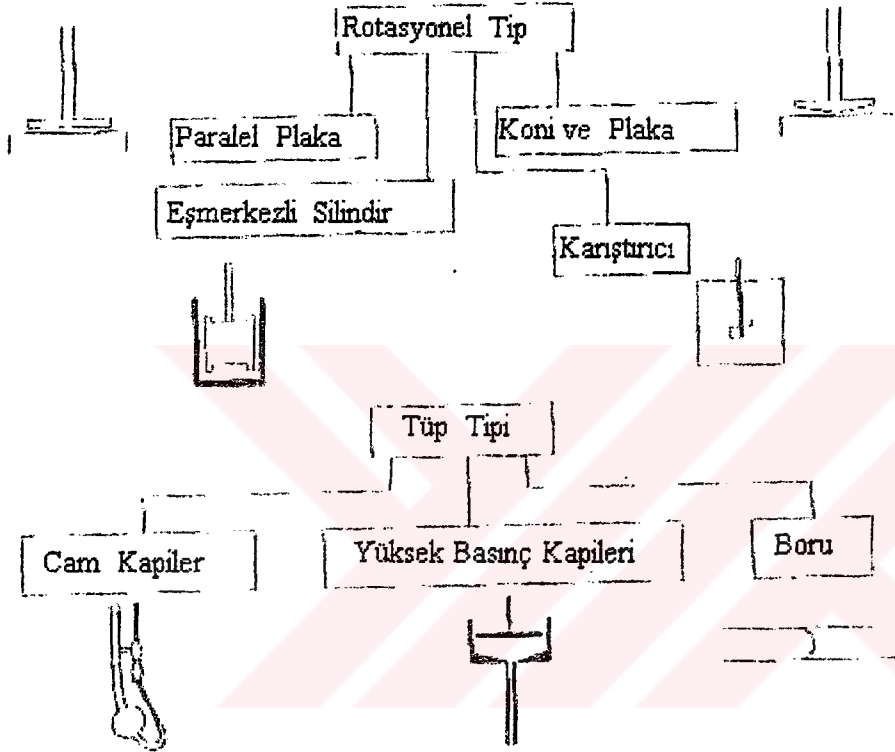
Polimer eriyikleri ve polimer çözeltileri ve ayrıca birçok dispersiyon kayma gerilimlerine ve kayma hızlarına hem viskoz hem de elastik tepki verir. Ek olarak, bir tepkinin diğerine oranı, kayma hızının farklılık göstermesine göre değişir.

2.1.3. Viskometreler – Reometreler [13]

Pratikte en çok kullanılan viskozite ölçerler iki gruba ayrılır:

Rotasyonel tip ve boru tipi.

Aşağıda, bu her iki tip viskozite ölçer için alt grupları gösteren şemalar verilmiştir:



Şekil 2.8. Rotasyonel ve Tüp Tipi Reometreler

Katıların, yarı-katıların ve akışkanların visko-elastik özelliklerini ölçen cihazlar reometreler olarak adlandırılır. Akışkanların viskoz akış davranışının ölçümü için sınırlı kullanımları olan cihazlar viskometreler olarak tanımlanır. Sıvılarda kaymanın neden olduğu akış pratikte 4 model üzerinde açıklanır:

1) İki paralel düz plaka arasındaki akış

Bu modelde iki paralel plakadan biri hareket ederken diğeri sabittir. Bu durum, katmanlar arasında iskambil kağıtlarının birbiri üzerinde kaymasını andıran bir laminar akış yaratır (Şekil 2.9.a).

2) Eşmerkezli iki silindir arasındaki halka biçimindeki boşlukta akış

İki silindirden birisi dönerken diğeri sabit olarak kabul edilir. Bu akış, eşmerkezli olarak yerleşmiş katmanların birbiri arasında yer değiştirmesi olarak ta anlaşılabilir. Bu akış türü manşon milleri ve eşmerkezli silindir sensör sistemleri içeren rotasyonel reometrelerde gerçekleşir (Şekil 2.9.b).

3) Borularda, tüplerde veya kapiler borularda akış

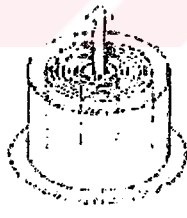
Kapilerin giriş ve çıkışı arasındaki basınç farkı, sıvıyı, kapiler kesit alanında merkezden kapiler cidarı yönünde parabolik hız dağılımı ile akmaya zorlar. Bu durum iç içe geçmiş tüp-benzeri sıvı tabakalarının birbirinin üzerinden kaymasını andırır. Kapiler akışın bir çeşidi ise yarık kapilerde olduğu gibi dikdörtgen kesitle kanal içi akıştır (Şekil 2.9.c).

4) Rotasyonel reometrelerin iki paralel plaka veya koni ve plaka sensör sistemleri arası akış

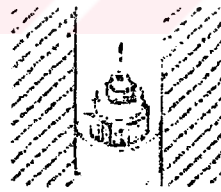
İkisinden biri sabit dururken diğeri kendi ekseninde dönmektedir. Bu model bir madeni para tomarının birbirinin peşi sıra ufak bir açıyla yer değiştirmesi sonucu döndürülmesini andırır. Bu akış türü paralel plakalar veya koni ve plaka sensör sistemleri arasındaki boşluğa numunesinin yerleştirildiği rotasyonel reometrelerde gerçekleşir (Şekil 2.9.d,e).



a) Paralel plakalar arası akış



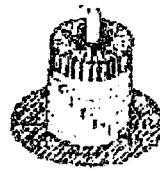
b) Eşmerkezli iki silindir arasındaki halka şeklindeki boşlukta dairesel akış



c) Kapiler, hortum, tüp veya kanal boyunca akış



d) Koni ve plaka arası akış



e) İki paralel plaka arası akış

Şekil 2.9. Reometre tipleri

2.1.4. Matematiksel Modeller

Carreau, P.J., v.ç.a. , poliizobütilen çözeltisi, alümina sabun çözeltisi, poliizobütilen çözeltisi ve 10 adet polistiren çözeltisini Carreau ve Ellis Modellerini kullanarak incelemişlerdir, [9]. Model parametrelerini çıkartarak viskozitenin tasarım amaçlı çalışmalarda önemini vurgulamışlardır

Raju, V.S.N., v.ç.a. çeşitli reçineler için Carreau, Ellis ve Cross modellerini kullanarak incelemeler yapmışlardır.[10]

Wicks, Zeno W., v.ç.a. , viskozitenin camsi geçiş sıcaklığına bağlılığını ifade eden WLF (Williams – Landel – Ferry) eşitliğinin uygulamalarını etil benzen ve m-ksilen için incelemiştir, [11].

Azim, Abdel A., v.ç.a., farklı yapıda ve molekül ağırlıklarında poliestere reçinelerinin reolojik özelliklerini incelemiş, Bingham ve Casson Modellerini uygulayarak pseudoplastik akış davranışı gözleminde bulunmuştur, [13].

2.2. POLİÜRETAN TEKNOLOJİSİ

Polimer endüstrisinin son senelerde gelişen kısımları olan poliüretanlar , üretanlar veya izosiyanat polimerleri diye de adlandırılır.

Poliüretanlar -NH-C=O-O- grubu olarak karakterize edilirler, diğer gruplar olan eter, ester, biuret, allofenat, amid ve başka gruplar polimer molekülünde bulunabilirler. Poliüretanları hazırlamak için çeşitli metodlar mevcuttur ancak en çok kullanımı hidrosil ile bitirilen polieterler veya çiftli polifonksiyonel izosiyanatlı poliesterlerdir. Sadece çift fonksiyonlu reaktanlar kullanıldığında lineer poliüretanlar üretilir.

Hidrosil veya izosiyanat bileşeninin fonksiyonel kuvveti 3 veya daha fazla arttırılırsa, dallanmış yapıda veya çapraz bağlı polimerler meydana gelir. Diğer polimerler için de geçerli olduğu gibi, çeşitli tiplerdeki üretan polimerlerin özellikleri, öncelikle molekül ağırlığı, çapraz bağlanma derecesi, intermoleküler kuvvetler, zincirlerin sertliği ve kristalleşme özelliklerine bağlıdır. Formasyonlarında birçok yapısal değişkenlikler bulunması sebebiyle üretanlar çok yönlü polimerler olarak bilinmektedir. Elyaf, yumuşak ve sert elastomerler, kaplayıcılar ve yapıştırıcılar, bükülebilir ve bükülemez köpükler, termoplastik ve termosetting plastikler bu grupta yer almaktadırlar.

2.2.1. Üretan Polimerler İçin Hammaddeler

Başlıca hammaddeler, yukarıda belirtildiği gibi, diizosiyanat ile poliizosiyanatlar ve dihidroksi ile polihidroksi bileşenlerdir. Bununla birlikte, köpüklerde, elastomerlerde ve kaplayıcılarda bulunan yüzey kaplayıcılar (özellikle silikon kaplayıcılar), şişirme maddeleri (karbondioksit veya florokarbonlar ve diğer organik solventler), dolgu maddeleri, çözücüler ve alev geciktiriciler de mevcuttur.

2.2.1.1.İzosiyanat Bileşenleri [3]

2.2.1.1.1 Aromatik Di izosiyanatlar ve Poliizosiyanatlar

En çok kullanılan izosiyanatlar : Tolien diizosiyanat (TDI), 4,4-difenilmetandiizosiyanat (MDI) ve bu ürünlerin değişikliğe uğratılmışlarıdır.

Tolylen diizosiyanat, renksiz bir sıvıdır (K.N. 120°C 10mmHg'da), genellikle 2,4 ve 2,6 isomerlerin 80:20 karışımlarında kullanılır.

2,4 ve 2,6 TDI'nın 65:35 karışımları özellikle Avrupa'da kullanılır. 4. Pozisyondaki NCO grubu oda sıcaklığında (25°C) 2. Pozisyonda olduğundan 8 veya 10 misli daha reaktiftir. Düşük sıcaklıklardaki bu aktivite orantısızlığı izosiyanatla sonlandırılmış prepolimerlerin ve düzenli bileşimdeki polimerlerin sentezinde avantaj olarak kullanılmaktadır.

TDI'nın 25°C'da $2,3 \cdot 10^{-2}$ mmHg buhar basıncına sahiptir, solunum yollarını tahriş eder ve göz yaşartıcı özelliği vardır. Uzun süre TDI buharı solunursa, astıma benzer semptomlar belirir ve bununla birlikte TDI ile çalışanlarda hassasiyet meydana gelir. Dolayısıyla, TDI konsantrasyonu emniyet sınırını (>0.1 ppm) aştığı takdirde, ortamın çok iyi havalandırılması gereklidir. TDI her türlü pratik uygulama gayesiyle elastiki köpüklerin üretiminde kullanılan yegane diizosiyanattır. Kaplamalarda, sızdırmazlık elemanlarında, elastomerlerde, yapıştırıcı ve diğer uygulamalarda da kullanılır.

4,4 – difenilmetan diizosiyanat iki eşdeğer reaktif izosiyanat grup içerir. MDI katıdır, 37°C'da erir, oda sıcaklığında dimerize olmaya eğilimlidir. 0°C veya daha düşük sıcaklıkta muhafaza etmek dimerizasyonu en düşük seviyeye çeker. MDI'nın TDI'a göre daha düşük buhar basıncı vardır ($1 \cdot 10^{-5}$ mmHg , 25°C'da) ve dolayısıyla TDI'dan daha tahriş edicidir.

MDI özellikle sert köpüklerde, elastomerlerde, bazı kaplayıcılarda ve spandex elyaf tatbiklerinde kullanılır. Son zamanlarda “ham” izosiyanatlar, damıtılmamış TDI ve MDI cinsleri piyasaya tanıtılmıştır, bunlar fonksiyonel olarak 2-3 arası (ortalama 2.6-2.8) değişmektedir. Saf izosiyanata karşılık bunların daha düşük reaktiviteleri ve daha düşük buhar basıncı vardır. Saf MDI, anilin – formaldehid kondensatıyla fosgenleşme ile hazırlanır, buna polimetilen polifenilizosiyanat

denir. Ham izosiyanatın düşük reaktivliği sebebiyle, sert köpüklerin bir defada üretilmesi yöntemi geniş bir kullanım alanı yaratmıştır. Uygulandığı diğer yerler mühür malzemesi, su geçirmezlik contaları, kaplayıcılar ve yapıştırıcılardır. Aromatik izosiyanatlar genelde üretilen polimerler meydana getirir, bunlar uzun süre güneş ışığı altında kaldığında sararır. Poliüretanların sararmasının muhtemel sebebi birçok araştırmacılarca incelenmiş ve üzerinde çalışılmıştır.

Üretilen grubunda çabuk değişen kararsız hidrojenin bulunmasının polimerin termal ayrışmasını kolaylaştırdığı tespit edilmiştir. Bu hidrojen atomunun yerine metil ve benzil gruplarının ve bazı açıl gruplarının konması, üretilen grubunun sıcaklık azaltılması ve sararmaya karşı stabilizasyonuna imkan sağlamıştır. Bu duruma benzer olarak üretilenler; monoizosiyanatlar, ketinler, etilenoksit, etilen glikol ve asetik anhidrit ile muamele edildiğinde sararmaya direnç göstermektedir.

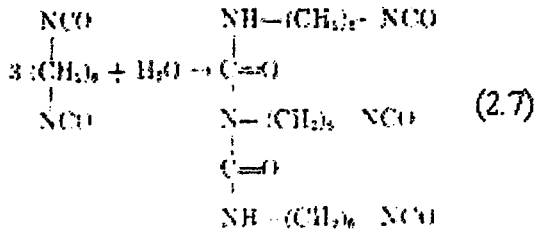
Nevskii v.ç.a. TDI içeren lineer poliüretanlar üzerinde ultraviyole ışınlarının etkisini incelemiştir, [14]. Ultraviyole ışınları CO_2 , CO , H_2 , H_2O , CH_4 , CH_2O ve HCN bulunan gaz içeren ürünler üretmektedir. CO_2 ve CO 'in oluşumu $-\text{N}-\text{C}$ bağının kopması neticesi olabilir ki bu da serbest köklerin oluşumu ile ilgili olmasına bağlıdır. Sonraki sistem içinde ikinci derecede reaksiyonlara sebep olur, özellikle renk formasyonlarının meydana gelmesine sebep olan ozonokromik grupların oluşumunu sağlarlar.

Schlöberger v.ç.a. MDI ve polyester bazlı olan üretilen polimerlerin proton ayırımı yoluyla hemen oksidasyona hazır olduklarını göstermiştir, [15].

2.2.1.1.2. Alifatik İzosiyanatlar

Ticari olarak ilk kullanılan alifatik di izosiyanat 1,6 – heksametilen di izosiyanat (HDI) , $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$ dur, renksiz sıvıdır ve 128°C ve 10 mmHg'da kaynar, TDI veya MDI'den daha az reaktiftir. Bununla beraber, teneke, kalay, bizmut, çinko, demir ve kobalt gibi bazı metal katalizörler ile alifatik izosiyanat gruplarının aktivitesi artırılabilir. HDI'nın üretilen polimerlerinde kullanılması sonucu netice TDI'a göre daha iyi renk kaybı dayanımı, hidroliz ve sıcaklık degradasyonu sağlamaktadır. Yüksek buhar basıncı ve zehirlenme özelliği sebebiyle, 3 mol HDI 1 mol su ile reaksiyonu sonucu elde edilen izosiyanat komponenti tercih edilmektedir (Denklemler 2.7). Bu triizosiyanat, özellikle

çözücüsüz sistemlerde üretilen kaplamalarda kullanıldığında güzel ışık haslığı ve iklimlere karşı dayanıklılık sağlamaktadır .



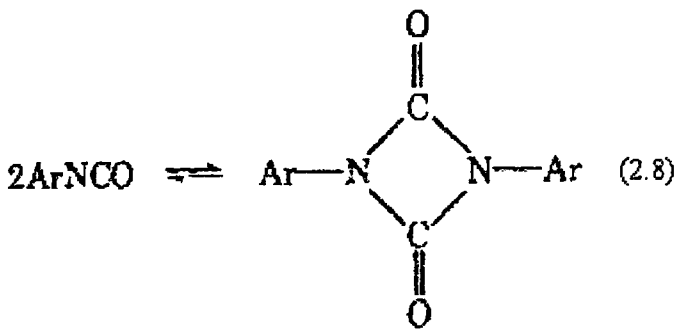
Piyasada fazlaca bulunan alifatik diizosiyanatların arasında dimeril diizosiyanat, dimerize linoleik asitten türetilmiş ve MDI (4,4 disiklohekzil metan di izosiyanat vardır.

Bu alifatik di izosiyanatların üretilen ve üre kaplamalarına mükemmel renk sabitliği sağladıkları bildirilmektedir. Buna ilave olarak, ksilen di izosiyanat (XDI) Japonya'da Takeda Chem. Comp. tarafından piyasaya sunulmuştur.

Sararmayan ürünler, içinde 0.01 %'den fazla klor olmayan yüksek saflıkta XDI'den üretilmektedir.

Bilinen diğer alifatik diizosiyanatlar izopren diizosiyanat veya 3-izosiyanatometil 1-3,5,5-trimetilsiklohekzil izosiyanat Scholven – Chemie A.G. .Lysine di izosiyanat (Merck Company) ve içinde olefinler bulunan alifatik izo siyanatların Diels Alder reaksiyonlarıyla yapılan diizosiyanatlardır.

2.2.1.1.3. İzosiyanat dimerleri ve trimerleri



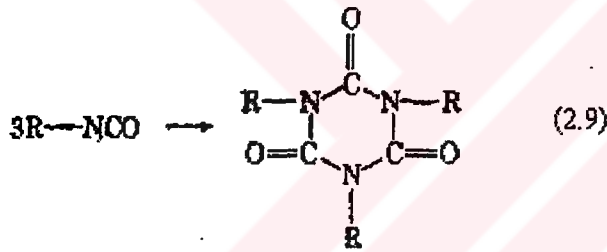
Aromatik izosiyanatların dimerize olmaya yatkınlığı vardır.

Orto nun konması NCO grubunun dimerizasyonunu çok yavaşlatır. Bu sebepten, TDI'nın 2. Pozisyonundaki NCO grubu, 4. Pozisyonundaki NCO

grubundan daha yavaş dimerize olur. Bu dimerizasyon trialkil fosfinler ile kuvvetli bir şekilde katalizlenir ve piridin gibi tersiyer aminler ile yavaşça katalizlenir. MDI oda sıcaklığında hatta katalizör olmadan yavaş bir şekilde dimerize olur fakat düşük veya biraz yükseltilmiş sıcaklıklarda (40-50°C) sabit kalır.

İzosiyanat reaksiyonu denge reaksiyonudur. Dimerin ayrımı yalnızca arttırılan sıcaklıklarda olur. Katalizlenmenin olmaması halinde 2,4 TDI dimerinin ayrıştırılması için 175°C sıcaklık gerekmektedir, ancak ilk ayrışımın 150°C'da başladığı gözlenmiştir.

Alifatik ve aromatik izosiyanatlar trimerler meydana getirir. Dimer oluşumuna karşılık, trimerizasyon bir denge reaksiyonudur çünkü trimerler 150-200°C arasında sabitlerdir. Aromatik izosiyanatlar üzerine orto substitusyonu trimerizasyonu oldukça kolaylaştırır.



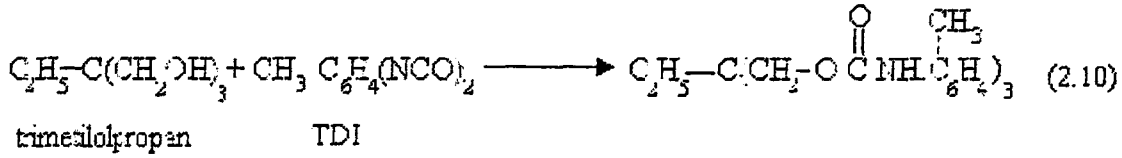
Alifatik ve aromatik izosiyanatların trimerizasyonu için uygun katalizörler kalsiyum asetat, potasyum asetat, sodyum karbonat, sodyum metoksid, trietilamin, oksalik asit, sodyum benzoat – dimetil formamid halinde, demir, potasyum, magnezyum, civa, nikel, bakır, çinko, krom, teneke, vanadyum, titanyumun eriyebilir bileşikler, titanyum tetra butirat ve oksijen.

Trimerizasyon üretilen kimyasında önemli bir reaksiyondur çünkü polimerin dallanmayı ve çapraz bağların kurulmasını sağlar.

2.1.1.4. İzosiyanatla Sonlandırılmış Araürünler ve Polimerler

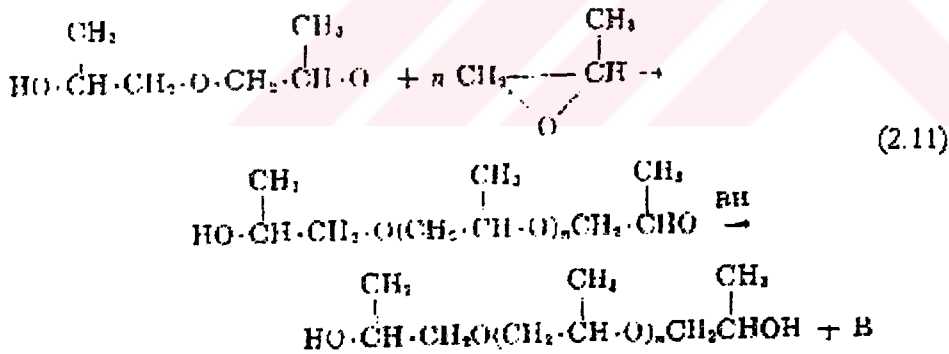
Monomerik izosiyanatlar, bir püskürtme ile elastiki veya sert köpük imalatında yüksek miktarda kullanılırken diğer birçok uygulama sahalarında bunlar izosiyanatla sonlandırılmış araürünler ve polimerler haline dönüştürülür.

Örneğin kaplamalar için TDI'lı trimetilpropan sıkça kullanılır. NCO / OH 2:1 oranında üretilen ürüne ait reaksiyon denklemi (2.10)'da verilmiştir.



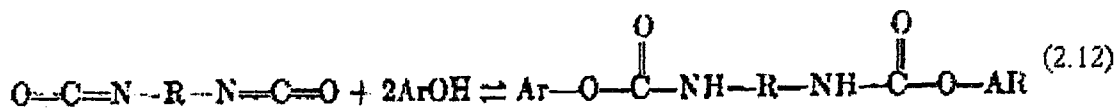
Düşük buhar basıncına sahip olması sebebiyle, bu triizosiyanat araürün, TDI'ın tahriş etme özelliğine sahip değildir ve kaplama veya yapıştırıcı formülasyonlarında oldukça emniyetli bir şekilde kullanılır.

Diizosiyanat ve polioller, dioller, trioller, tetroller ve bunların bileşikleri ile NCO / OH oranı 2 nin altında ise değişik kombinasyonlarda reaksiyona girer. Tipik ideal yapılanma Şekil 2.11 no'lu reaksiyon denkleminde gösterilmiştir. Araürünler ve polimerler oldukça düşük miktarda serbest ve reakte olmamış diizosiyanatlar ile üretilirler. TDI gibi diizosiyanat da uçucu ve tahriş edici özelliklere sahip olması sebebiyle özellikle kaplama püskürtme işlemi esnasında, reakte olmamış TDI'ı en düşük seviyede tutulması gereklidir.



2.2.1.1.4. Bloklanmış İzosiyanatlar

Birçok üretan uygulamalarında tek parça yalıtımı ve diğer özel veya tek kutu kaplamasında ve belirgin su emisyonlarında bloklanmış izosiyanatlar kullanmak tavsiye edilir, bunlara ayrıştırıcı adı verilir. İzosiyanatların blokajı bir denge reaksiyonudur.



Üretanın ayrışım ısısı, grupların kimyasal özelliklerinin üretan zincirlerine yakınlığına bağlıdır. Üretanın ayrışım eğilimi termal stabilitesinin artırılması esasına göre belirtilmiştir.

Aril – NH – CO – O – aril , 120°C

n-alkil – NH – CO – O – aril, 180°C

Aril – NH – CO – O – alkil, 200°C

alkil – NH – CO – O – alkil, 250°C

Hem sterik hem de elektronik faktörler üretan bağının ayrışımını kolaylaştırır. Aromatik diizosiyanatlardan ve fenollerden üretilen üretanlar alifatik aminlerin hücumuna uğrar ama oda sıcaklığında hidroksil içeren bileşiklerin hücumuna uğramazlar. Diğer taraftan aromatik izosiyanatlar ve alkollerden üretilen üretanlar alifatik aminlere karşı aynı şartlarda stabillerdir.

2.2.2.2. Poliüretan Üretiminde Kullanılan Di ve Polihidroksi Komponentler

Birçok üretan uygulamalarında kullanılan ilk hidroksil – içeren maddeler hidroksille sonlandırılmış poliesterlerdir. Esnek ve bükülmez köpük kullanılan alanlarda ve geçirgenlik önleyici (sealing) uygulamalarda poliesterin kullanım alanının büyük bir kısmını polieterler almıştır. Bununla birlikte, bunlar çoğunlukla elastomerler, kaplamalar ve elyaflarda kullanılmıştır. Başlıca bileşenleri genellikle adipik asit, ftalik anhidrit, dimer asit (dimerize linoleik asit-Emery Ind.-) ve monomerik glikoller ve triollerdir. En çok kullanılan glikoller ise etilen, propilen, 1,2 bütlen, 1,4 bütlen ve 1,6 heksilen glikollerdir. Çok geniş alanda kullanılan trioller ise trimetilolpropan, gliserol ve 1,2,6-hekzanetrioldür.

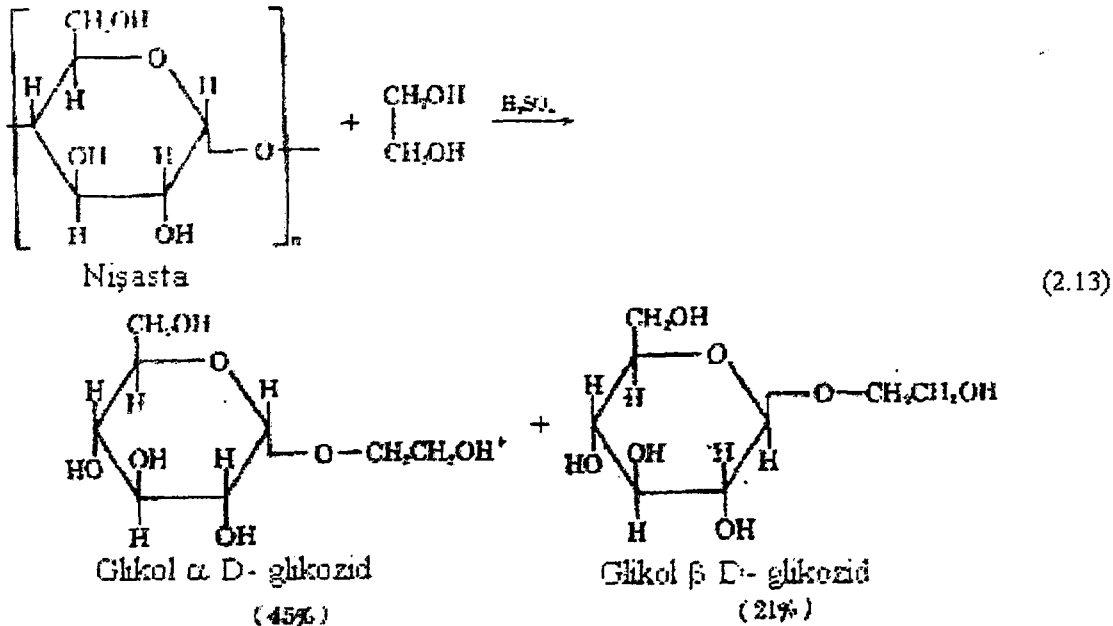
Polyesterin içindeki triol miktarının artırılması üretanların daha sağlam , daha sert olmasını, ısıya ve kimyasal maddeler dayanıklılığını ve daha düşük elastikiyette olmasını sağlar. Düşük asit değeri (1-4) ve daha az su miktarı, üretan poliesterler için gereklidir. Poliester yapısına, ftalik anhidrit veya izoftalik asit gibi aromatik bileşenler sokulduğunda sıcaklığa dayanım artar ve oluşan üretan polimere daha fazla sertlik sağlar. Klorendik anhidrit (heksakloropentadien ve maleik anhidritin Diels Alder araürünü) ateşe dayanıklı sert köpüklerin üretiminde kullanılır. E-kaprolakton ve metil E-kaprolakton ,

etilen glikol karışımları çeşitli ürean elastomerler uygulamalarında kullanılmaktadır.

Kaplama ve bazı elastomer uygulamalarında kullanılan özellikleri taşıyan poliester bileşikleri, doğal kaynaklardan elde edilen gliseridler, yağ temelli bu tür poliüretanların üretiminde alkol komponenti olarak ya hint yağı temelli bir ara ürün kullanılmakta ya da gliserin ile keten, ayçiçeği, soya yağı gibi herhangi bir yağın reaksiyon ürünü kullanılmaktadır. Literatürde, bazı özel yağların ürean yüzey kaplayıcıların üretiminde kullanılması ile ilgili çalışmalar bulunmaktadır [12]. Hint yağı ve türevlerinin kullanılması mükemmel derecede suya ve havaya mukavemet sağlayan ürean polimerlerinin üretilmesini sağlar.

2.2.2.2. Polieter Diolleri ve Poliolleri

Poliüretan üretiminde kullanılan bir diğer alkol komponenti de polieterlerdir. Bunlar propilen, etilen veya bütlen oksitin difonksiyonel veya polifonksiyonel alkollerle reaksiyonu sonucu ticari olarak hazırlanırlar. Çoğu uygulamalarda hidrofobik polimerler kullanılması tercih edildiğinden propilenoksit genellikle tek başına veya az miktarda etilen oksit (10%'dan az) ile birlikte kullanılmaktadır. Polieterlerin üretiminde kullanılan alkoller; glikoller (propilen glikol), trioller (gliserol, trimetilolpropan, 1,2,6-hekzanetriol), tetroller (pentaeritritol ve α - metil glukosid), hekzitoller (sorbitol) ve oktoller (sükroz)'dir. Son zamanlarda nişastanın etilen glikol ile transglikozilasyon işlemi sonucunda hazırlanan bazı nişasta poliolleri de kullanılmaktadır.



amorf zincirli aynı ağırlıktaki maddelere göre polimere daha yüksek mukavemet özelliği kazandırır.

Tetrahidrofuran ve alkilen oksitlerin kopolimerleri çok özel elastomer uygulamalarında kullanılmaktadır. Son zamanlarda 2000'den 10000'e kadar moleküler ağırlıktaki izotaktik poliglikollerin hazırlanmaktadır. Nötral polieterlere ek olarak basit poliesterler (amino nitrojen içerenler) astarların ve sert köpüklerin üretiminde kullanılmaya başlamıştır.

2.2.2.3. Hidroksille Sonlandırılmış Hidrokarbon Polimerler

Bütadinin hidroksille sonlandırılmış homo ve kopolimerleri üretilen elastomerlerinin ve sızdırmazların hazırlanmasında veya modifikasyonunda kullanılmaktadır. Bu polimerlerin doymamış olmaları nedeniyle karbon siyahı gibi belirli dolgu maddeleri ile kuvvetlendirme işlemi yapılabilir.

2.2.2.4. Hidroksil İçeren Graft Ekleme Kopolimerleri

Poliakrilonitril zincirleri içeren polieter graft kopolimerleri elastiki köpük, sert köpük ve elastomerler üretiminde kullanılmaktadır. Bu polimer poliollerini akrilonitril gibi vinil monomerlerin in-situ polimerizasyonu ile elde edilmektedir. Ayrıca bir sıvı poliollerin çözeltisi içinde (örneğin moleküler ağırlığı 3000 olan polieter triolü) diğer monomerlerle graft yaparak hazırlanmış kopolimerler literatüre bildirilmiştir [18]. Grafting işlemi azobis izobütironitril veya dibenzol peroksitin 80-90°C'da kullanılması ile yapılır.

2.2.3. Poliüretan Üretiminde Kullanılan Katalizörler [3]

Katalizör üretilen ve üretilen – üretilen polimerlerinin hazırlanmasında önemli bir rol oynar. Kimyasal reaksiyonların hızını tespit ettiği gibi sonuçta elde edilen polimerlerin son özelliklerine de tesir eder. Katalizörlerin fonksiyonu sadece reaksiyonlara hız kazandırmak değildir. Ayrıca zincirleme üretim reaksiyonu (özellikle hidroksil izosiyanat reaksiyonu) ile köpük üretme reaksiyonu (elastiki köpüklerde olduğu gibi izosiyanat – su reaksiyonu) arasında uygun dengeyi de sağlamaktadır. Gaz (CO₂) verimliliğini yakalamak, yapısında herhangi bir çekme veya çökme olmaması için köpük reaksiyonunun sonunda

hücre duvarlarında yeterli dayanıklılığı sağlamak üzere polimer gelişimi ve gaz oluşumu arasında bir dengeyi de sağlamak gerekir.

Katalizörler polimere maksimum sertlik özellikleri, elastiki köpük ve elastomerler açısından minimum baskı donanımı ve optimum kimyasal ve iklimsel direnç gibi son üründe istenen birçok özellik kazandırır. En çok kullanılan katalizörler tersiyer aminler ve metal katalizörlerdir. Tersiyer aminler hem izosiyanat – hidroksil hem de izosiyanat – su reaksiyonları için katalizörlerdir. Tersiyer amin katalizörlerin verimliliği kimyasal yapılarına dayanır. Aminin bazlığı arttıkça kuvveti de artar.

Katalizörler, tek başına kullanıldığı gibi, kombinasyonlar halinde de sızdırmazlık elemanlarının, kaplamaların, yapıştırıcıların ve bazı türde elastomerlerin hazırlanmasında kullanılır.

Günümüzde kaplayıcı üretiminde sıkça kullanılan poliizosiyanatlar, üretanlarla yapılan ileriki reaksiyonlar için başlangıç noktası oluşturur. Zehirli olduklarından dolayı taşıma ve saklama esnasında dikkat etmek gerekir.[4]

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

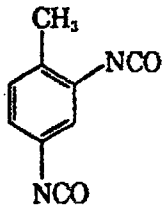
Yağ Komponenti :

Deneysel çalışmalarda yağ komponenti olarak ayçiçeği yağı kullanılmıştır. Bu yağ, piyasadan temin edilmiştir ve bazı özellikleri aşağıda verilmiştir, [6].

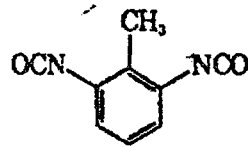
Kırılma İndisi , n_D^{20}	1.4750
Asit Değeri.....	0.6
Sabunlaşma Değeri.....	189.1
Ester Değeri.....	188.5
İyot Değeri.....	122.2

İzosiyanat Komponenti :

Toluen diizosiyanat (Merck) : Tolien diizosiyanat, renksiz bir sıvıdır K.N.



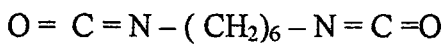
2,4 isomer



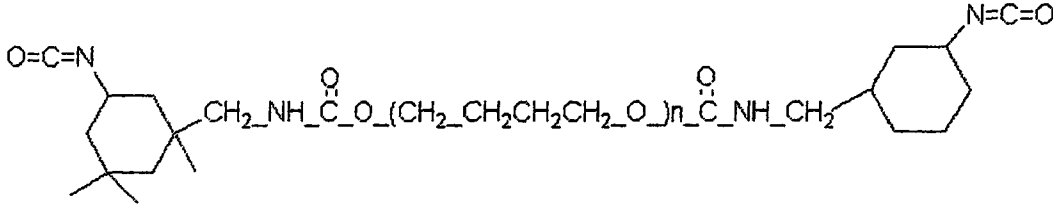
2,6 isomer

120°C (10mmHg'da), genellikle 2,4 ve 2,6 izomerlerin 80:20 karışımlarında kullanılır. Yapılan çalışmada bu izomer kullanıldı.

Hekzametilen diizosiyanat (Merck) : Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.



Prepolimer (Aldrich) : Poly 1,4-butandiol diisopren diizosiyanatıyla sonlandırılmış prepolimer kullanıldı. Prepolimer ağırlıkça 9% izosiyanat grubu içermektedir.



Diğer Kimyasallar :

Gliserin (Fluka) : Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Ksilen (Fluka) : Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

Dietil Eter (Carlo Erba) : Herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.2. Polimerlerin Üretimi

Üretan yağlarının hazırlanması iki kademedede gerçekleşti:

1. Gliseroliz Karışımının üretimi
2. İzosiyanat reaksiyonu

3.2.1. Gliseroliz Karışımının Üretimi

Deneyisel çalışmada ilk olarak ayçiçeği yağı temelli gliseroliz karışımı elde edildi. Bu amaçla yağ ve hesaplanan miktarda gliserin reaksiyon balonuna tartıldıktan sonra karışım 218°C'a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta katalizör olarak 0.1% Ca(OH)₂ (yağa göre), reaksiyon balonuna ilave edildi, karışım 230°C'a ısıtıldı. Bu sıcaklıkta 45 dakika azot atmosferinde çalışıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı dietil eterde çözüldü ve sırasıyla sülfürik asit ve sodyum klorür

çözeltileri ile yıkandı. Organik faz Na_2SO_4 ile bir gece bekletilerek kurutuldu. Çözücüsü giderilen gliseroliz karışımının hidroksil değeri belirlendi.

3.2.2. İzosiyanat Reaksiyonu

Üretan yağı numunelerinin hazırlanmasında gliseroliz karışımı izosiyanat komponenti ile reaksiyona sokuldu. Başlangıç karışımında hidroksil gruplarının izosiyanat gruplarına oranı 1:1'dir. Çalışmada üç farklı izosiyanat komponenti kullanıldı. Bunlar TDI, HMDI ve izosiyanatla sonlandırılmış prepolimerdir. Reaksiyonda ilk olarak kısmi gliserid karışımı ve ksilen reaksiyon balonuna alındı ve $40 - 50^\circ\text{C}$ 'a ısıtıldı. İzosiyanat komponenti 30 dakikalık zaman aralığında ,küçük kısımlar halinde, ilave edildi. Katalizör olarak kurşun naftenatın 24%'lük çözeltisi (gliseroliz karışımına göre 0.02%) reaksiyon balonuna ilave edildi. Sıcaklık $90 - 95^\circ\text{C}$ 'a yükseltildi ve bu sıcaklıkta çalışıldı, [7]. Numunelerin IR spektrumlarının incelenmesiyle reaksiyon izlendi.

3.3.3. Viskozite Ölçümleri

Üretan yağı numunelerinin reolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla viskozite ölçümleri Şekil 3.3.3.1'de gösterilen RV (Rear Viscosity) model BROOKFIELD marka viskometre ile yapıldı. Ölçümlerde ceketli küçük numune adaptörü ve numunenin viskozitesine bağlı olarak çeşitli silindirik iğler kullanıldı. Çalışmada kullanılan iğlerin numaraları, numune kabı kodu ve yaklaşık numune hacimleri Tablo 3.3.3.1'de verilmiştir.

Tablo 3.3.3.1 İğlere göre seçilecek numune kabı kodu ve numune miktarları

İğ Numarası	Numune Kabı Kodu	Numune Hacmi (ml)
(SC - 4)15	9	3.3
(SC - 4)21	13	8.0
(SC - 4)27	13	11
(SC - 4)28	13	12
(SC - 4)29	13	13

Sıcaklık, viskoziteyi etkileyen çok önemli bir parametre olduğu için sıcaklık kontrolü, Şekil 3.3.3.1'de gösterildiği gibi adaptörün bağlı olduğu

ceketin içindeki su sıcaklığının bir kriyostat yardımıyla ayarlanması ile sağlandı.

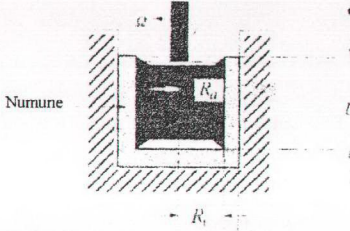


Şekil 3.3.3.1 Viskometre ile Kriyostat

Viskozite ölçümü aşağıdaki test koşullarında yapıldı:

- a) Laminer Akış
- b) Kararlı Hal Akışı
- c) Kayma durumunun olmaması (slippage)
- d) Numunelerin homojen olması
- e) Test esnasında numunede kimyasal veya fiziksel değişiklik olmaması
- f) Elastisitenin olmaması.

Çalışmada kullanılan viskometre, eşmerkezli silindirlerden oluşmaktadır. Silindirik adaptörünün içinde motora bağlı bir mil vasıtasıyla dönüş yapan iğn farklı açısız hızlarda dönüşüyle adaptör ile iğ arasında kalan numunenin akış özellikleri tespit edildi. Bilinmesi gereken bir husus, Şekil 3.3.3.2.'de gösterildiği üzere, cihazın ölçüm değeri olarak verdiği viskozitenin aslında dönen iğn dış çeperindeki açısız hıza bağlı olarak hesaplanan kayma hızı ve kayma gerilimine bağlı viskozite değeri olmasıdır.



Şekil 3.3.3.2. Adaptör içinde iğ konumu

Rotordaki kayma hızı:

$$\dot{\gamma}_i = 2\Omega \frac{Ra^2}{Ra^2 - Ri^2} \quad \Omega = \frac{2\pi n}{60}$$

$$\delta = \left(\frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1} \right) \Omega = M \cdot \Omega$$

$\dot{\gamma}_i$: Rotor yarıçapındaki (R_i) kayma hızı (s^{-1})

$\dot{\gamma}_r$: Radyal koordinatlardaki kayma hızı (s^{-1})

δ : Yarıçaplar oranı

Ω : Açısal hız (rad/s)

R_a : Numune kabının yarıçapı (m)

R_i : Rotorun yarıçapı (m)

n : Rotor hızı (dak^{-1})

M : Rotor ve numune kabının yarıçaplarına bağlı olan geometri faktörü ($s^{-1}/rad.s^{-1}$)

Kayma Gerilimi :

$$\tau_i = \frac{M_d}{2\pi L R_i^2 \cdot Cl} = \left(\frac{1}{2\pi L R_i^2 \cdot Cl} \right) M_d \quad \tau_i = A M_d$$

$$\tau_a = \frac{M_d}{2\pi L R_a^2 \cdot Cl} \quad \tau_r = \frac{M_d}{2\pi L r^2 \cdot Cl}$$

τ_i : R_i yarıçapındaki kayma gerilimi (Pa)

τ_a : R_a yarıçapındaki kayma gerilimi (Pa)

τ_r : Dairesel koordinat r 'deki kayma gerilimi (Pa)

M_d : Hesaplanacak tork (N.m)

L : Rotor yüksekliği

- A : Rotorun geometrisini tanımlayan şekil faktörü
 Cl : Tork düzeltme faktörü (m^3)

Viskozite

$$\eta = \frac{M_d}{\Omega} \cdot \frac{A}{M} \quad (\text{Pa.s})$$

Buna göre farklı kayma hızlarında çalışmak için farklı çaplarda iğler kullanıldı ve kullanılan viskometre modeli için geniş bir kayma hızı aralığında ölçümler elde edildi. Bu iğlerin farklı dönüş hızlarında çalıştırılması ile artan ve azalan kayma hızlarına bağlı olarak viskozite değişimleri gözlemlendi.

Yapılan çalışmada sıcaklık bir parametre olarak seçildi ve ürünün 5°C farklarla $15 - 45^\circ\text{C}$ arasındaki sıcaklıklarda dinamik viskozitesi ölçüldü. Herbir iğ, sıcaklık ve ürün için ölçüm sonuçlarıyla oluşturulan tablolardan alınan verilerle çizilen akış eğrileri ve viskozite eğrilerinin verilerine göre ürünlerin akış modellerine uyumu ve çeşitli faktörlerin akış davranışına etkileri incelendi.

3.3.4. Çalışmada İncelenen Akış Modelleri

Bingham Akış Modeli

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$$

η : Viskozite $\dot{\gamma}$: Kayma Hızı

τ : Kayma Gerilimi τ_0 : Akma Gerilimi

Casson Akış Modeli

$$\tau^{1/2} = K_1^{1/2} + K_2^{1/2} \cdot \dot{\gamma}^{1/2}$$

K_1 : Akma Gerilimi parametresi K_2 : Plastik Viskozite parametresi

Güç Kanunu Modeli (Ostwald-De Waele)

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}^n$$

n : Newtoniyen indeksi

$n=1$ ise Akışkan Newtoniyendir.

$n<1$ ise Akışkan Pseudoplastik özellik gösterir.

$n>1$ ise Akışkan Dilatanttır.

Çalışmada elde edilen deneysel sonuçlardan Bingham Modelinde $\dot{\gamma} - \tau$ grafiği çizildi. Elde edilen doğrunun eğiminden görünür viskozite (η), kayımından akma gerilmesi (τ_0) hesaplandı. Casson Modelinde $\dot{\gamma}^{1/2} - \tau^{1/2}$ grafiği çizilerek eğiminden viskozite parametresi (K_2), kayımından akma gerilmesi parametresi (K_1) hesaplandı. Ostwald De Waele Modelinde ise $\ln \dot{\gamma} - \ln \tau$ grafiği çizilerek eğim ve kayımdan Newtoniyen indeksi (n) ve görünür viskozite (η) hesaplandı.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Üretan yağı üretimi amacıyla yapılan çalışmanın ilk kademesinde, Tablo 4.1.1'de özellikleri verilen gliseroliz karışımı elde edildi.

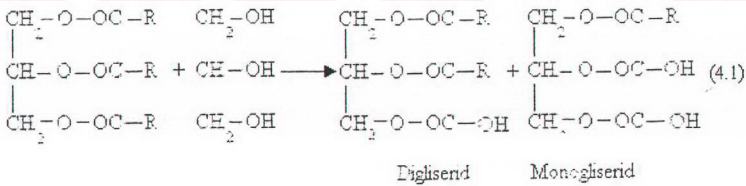
Tablo 4.1.1. Gliseroliz ürünlerine ait bazı özellikler

Ürünler	Gliserin ^a , %	Hidroksil Değeri ^b	Monogliserid ^b %
P1	4.14	71.61	16.8
P2	8.44	126.34	23.9
P3	8.51	141.6	22.6
P4	12.98	170.27	33.2

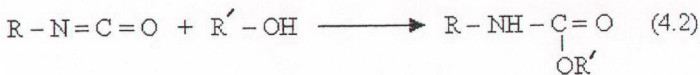
a: Gliserin miktarı yağa göre % olarak verilmiştir.

b: Kaynak [2]'ye göre yapılmıştır.

Gliseroliz ürününün eldesi, Denklem 4.1.'de gösterilen reaksiyona göre gerçekleşti. Reaksiyon sonucu elde edilen ürün monogliserid, digliserid ve reaksiyona girmemiş trigliserid ve gliserin içerir. Reaksiyon sonunda serbest gliserin yıkanarak ortamdan uzaklaştırıldı.



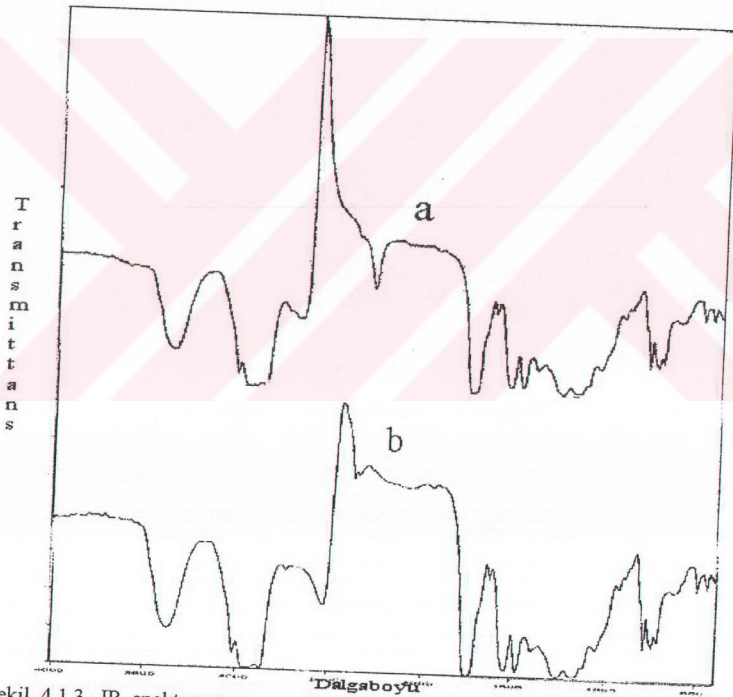
Çalışmanın ikinci kademesinde Denklem 4.2.'de basitçe verilen izosiyanat reaksiyonu gerçekleştirildi. Çalışmada 2,4 toluen diisosiyanat (TDI), heksametilen diisosiyanat (HMDI) ve prepolimer (POL) isosiyanat komponenti



olarak kullanıldı.

Elde edilen ürünlerin kodlanması, polimerlerin üretiminde kullanılan gliseroliz karışımları ve izosiyanat komponentleri temel alınarak yapıldı. Örneğin P1TDI kodu, P1 gliseroliz karışımı ve TDI kullanılarak üretilen polimeri adlandırmak için kullanıldı.

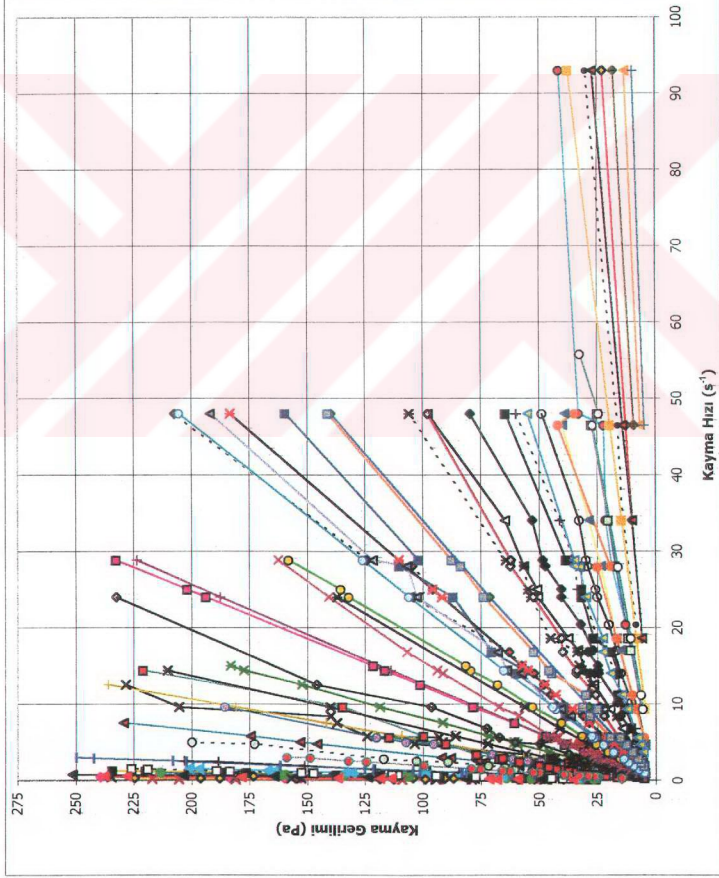
Reaksiyon sırasında ürünün serbest izosiyanat içeriği IR spektrumlarının incelenmesi ile izlendi, [8]. Serbest izosiyanat grubu 4.4 cm^{-1} 'de pik verir. Şekil 4.1.3.'de reaksiyon başlangıcından 160 dakika ve 4.5 saat sonra P3TDI numunesine ait IR spektrumları görülmektedir. 160 dakika sonra serbest izosiyanat piki görünürken, 4.5 saat sonunda bu pik görünmemektedir.



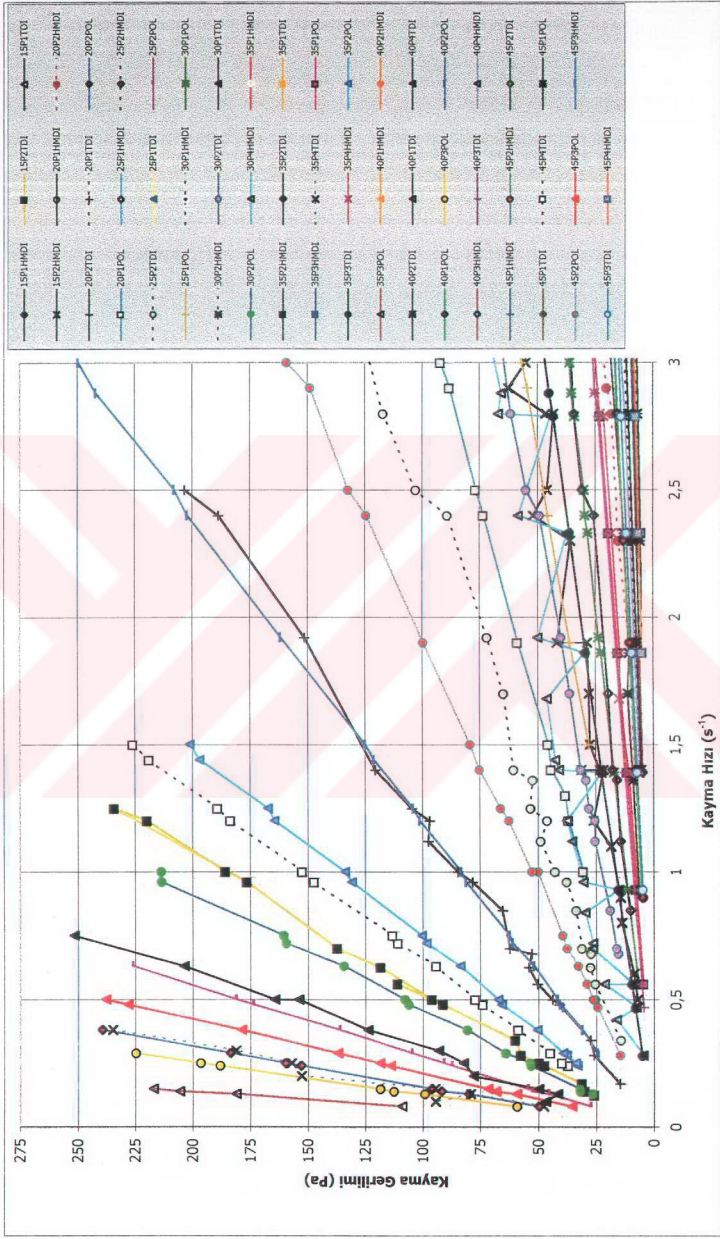
Şekil 4.1.3. IR spektrumu

a : Reaksiyon başladıktan 160 dakika sonra

b : Reaksiyon başladıktan 4.5 saat sonra



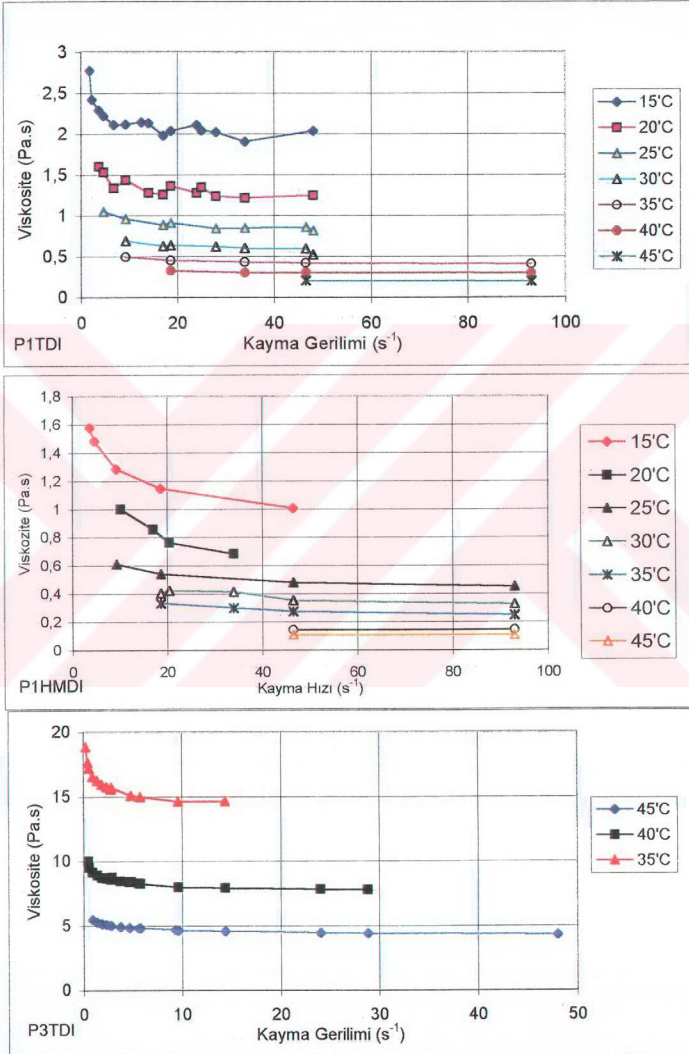
Şekil 4.1. Tüm ürünler ve sıcaklıklar için viskozite ölçüm sonuçları



Şekil 4.2. Düşük kayma hızı aralığı için ölçüm sonuçları

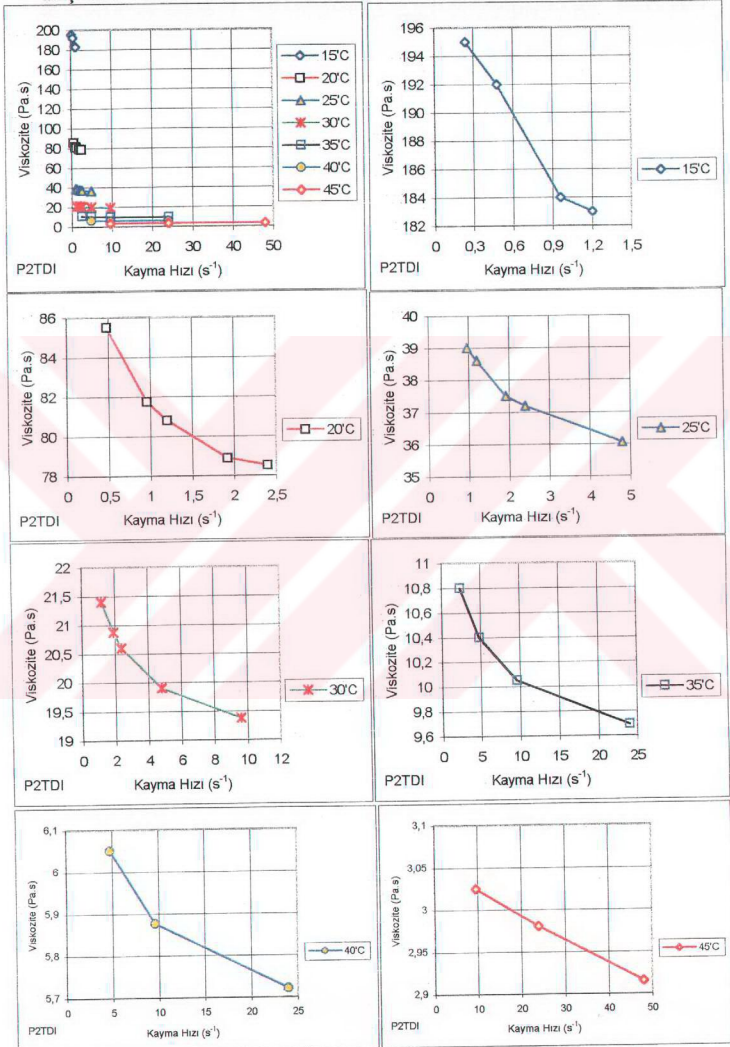
Bu tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmaların değerlendirilmesi ile aşağıdaki sonuçlara varılmıştır.

1. Çalışmada üretilen polimerlerin viskoziteleri sıcaklığın artışıyla azalmaktadır.



Şekil 4.3. P1TDI, P1HMDI ve P3TDI ürünlerine ait viskozite eğrileri

2. Kayma hızının değişmesi ile viskozite değiştiği için çalışmada üretilen tüm polimerler non-Newtonyen'dir. Şekil 4.4'te gösterildiği üzere kayma hızı arttığında viskozite azaldığı için ürünler pseudoplastik davranış gösteren akışkanlar sınıfındandır.



Şekil 4.4. P2TDI ürününe ait viskozite eğrilerinin sıcaklık ile değişimi

3. Polimerlerin hiçbirisi tiksotropik ve reopektik akış davranışı göstermemektedir. Bu durumu göstermek üzere P3HMDI ürününe ait viskozite ölçüm sonuçları Tablo 4.2.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.2.1. Bir ürünün artan ve azalan kayma hızlarına göre viskozite değişimi.

WinGather V1.1 data Copyright 1995, Brookfield Engineering Laboratories

Date: 04/14/00

Model: RV

Time: 11:57

Spindle: SC4-21

File: 14NISDVD

Sample: P3+HMDI-->ÜRETAN

(40°C ÖLÇÜM)

Speed	Torque	Viskosite	Kayma Gerilimi	Kayma Hızı
RPM	%	Pa.s	Pa	1/sec
1,5	10,4	3,467	4,84	1,4
2	13	3,25	6,05	1,9
2,5	15,5	3,1	7,21	2,3
3	17,6	2,933	8,18	2,8
4	22,2	2,775	10,32	3,7
5	26,6	2,66	12,37	4,7
6	31,1	2,592	14,46	5,6
10	47,6	2,38	22,13	9,3
12	55,8	2,325	25,95	11,2
20	87,6	2,19	40,73	18,6
12	55,8	2,325	25,95	11,2
10	48	2,4	22,32	9,3
6	31,3	2,608	14,55	5,6
5	27	2,7	12,56	4,7
4	22,8	2,85	10,6	3,7
3	18,2	3,033	8,46	2,8
2,5	15,9	3,18	7,39	2,3
2	13,7	3,425	6,37	1,9
1,5	11	3,667	5,12	1,4
2	13,7	3,425	6,37	1,9
2,5	16,1	3,22	7,49	2,3
3	18,3	3,05	8,51	2,8
4	22,9	2,862	10,65	3,7
5	27,4	2,74	12,74	4,7
6	31,5	2,625	14,65	5,6
10	48,7	2,435	22,65	9,3
12	57	2,375	26,51	11,2
20	88,8	2,22	41,29	18,6

4. a) TDI bazlı polimerlerden düşük molekül ağırlıklı olanları (P1TDI, P2TDI) değişik sıcaklıklarda her üç modelden en az birine uygun olarak davranmaktadır. P3TDI numunesi 35 – 45°C aralığında her üç modele de yüksek korelasyonla uymaktadır. P4TDI numunesi 35 – 45°C aralığında Bingham Modeli'ne uygun olarak akış davranışı göstermektedir.
- b) Prepolimer ile hazırlanan P1POL numunesi yüksek korelasyon katsayısı ile 15 – 45°C aralığında hem Bingham hem de Casson Modeli'ne uymaktadır. Daha yüksek molekül ağırlıklı P2POL numunesi tüm sıcaklıklarda Bingham Akış Modeli'ne uymaktadır.

Hem prepolimer hem TDI, yapısında aromatik benzen halkası içerdiğinden, bu izosiyanat komponentlerinin polimer yapısına girmesiyle, moleküller arası etkileşim artmaktadır. Literatürde moleküller arası etkileşimin fazla olması sonucu akışkanın Bingham Akış Modeli'ne uygun olarak akacağı bildirilmektedir [5].

5. HMDI ile hazırlanan ürünlerden en düşük molekül ağırlıklı ürün (P1HMDI, P2HMDI), Tablo 4.2.2.'de görüldüğü gibi, değişik sıcaklıklarda her üç modelden birine uygun davranmaktayken molekül ağırlığının artmasıyla 35 – 45°C aralığında Ostwald de Waele modeline uygun davranırken, düşük sıcaklıklarda (15 – 30°C) Bingham Modeli'ne uygun olarak akış özelliği göstermektedir.

	BINGHAM			CASSON			OSTWALD-de-WAELE		
	τ_0 (Pa)	$\eta_p(\text{Pa.s})$	R^2	K_1	K_2	R^2	n	K	R^2
P1TDI	15	1,2461	0,9976	0,08873	1,8626	0,9984	0,9194	1,1935	0,9976
	20	1,5024	0,9965	0,12503	1,12231	0,9965	0,907	1,2666	0,9964
	25	1,3628	0,9977	0,12372	0,742	0,9987	0,9023	1,0819	0,999
	30	2,0899	0,9803	0,25081	0,4595	0,9883	0,8733	0,963	0,9937
	35	1,1166	0,9999	0,08815	0,3667	1	0,9132	0,7963	0,9997
	40	0,661	0,9996	0,03534	0,273	0,9994	0,9425	0,6559	0,9989
PIHMDI	45	0,56	1	0,02457	0,1828	1	0,9566	0,4622	1
	15	0,3544	0,9956	0,0069	1,6962	0,9919	1,0306	1,517	0,9891
	20	0,3892	0,9961	0,0046	1,04865	0,9949	1,0275	0,9713	0,992
	25	4,5364	0,9053	0,52725	0,3989	0,9246	0,89	0,9337	0,9526
	30	2,6659	0,9935	0,4204	0,2546	0,9928	0,8429	0,8383	0,9925
	35	2,3022	0,9988	0,4189	0,184	0,9995	0,8133	0,7829	0,9996
PIPOL	40	0,09	1	0,00089	0,1397	1	0,9902	0,4367	1
	45	0,09	1	0,00118	0,1046	1	0,987	0,3886	1
	15	0,2781	0,9997	0,00066	51,6198	1	0,9976	5,5616	1
	20	0,3884	0,9997	0,0018	30,2725	0,9997	0,9957	4,4246	0,9994
	25	0,4026	1	0,00149	18,7882	1	0,9964	3,5969	0,9999
	30	0,2254	0,9999	0,00043	12,2412	0,9999	0,9985	2,9787	0,9999
P2TDI	35	0,6663	1	0,00585	7,9986	1	0,9912	2,5102	1
	40	0,2067	0,9999	0,0015	5,4374	0,9999	0,9917	2,1142	0,9999
	45	0,2098	1	0,03247	2,8402	0,9999	0,997	1,8007	1
	15	3,6721	0,9981	0,13428	176,988	0,9977	0,958	9,6832	0,9967
	20	3,7382	0,9959	0,13565	76,43013	0,9959	0,9598	6,8271	0,9954
	25	3,5998	0,9912	0,18675	35,944	0,9928	0,9432	5,0414	0,9931
	30	3,8021	0,9958	0,17053	18,903	0,9974	0,8276	3,4008	0,8724
	35	5,5053	0,9896	0,28308	9,53	0,993	0,9378	2,9844	0,9949
	40	0,6917	0,9985	0,0212	5,564	0,9964	0,9511	2,2344	0,9919
	45	0,3032	0,9962	0,00054	3,815	1	0,9687	1,6778	0,9999

Tablo 4.2.2. Çalışma sonuçlarının matematiksel modellere yerleştirilmesi

	τ_0 (Pa)	$\eta_{sp}(Pa.s)$	R^2	K1	K2	R^2	n	K	R^2
15	1,1551	21,281	1	0,07466	19,726	0,9796	1,0577	3,4383	0,9786
20	0,7385	9,0805	0,9999	0,006	9,80878	0,9786	1,0085	2,4434	0,9907
25	0,5326	4,3121	0,9999	0,01453	4,179	0,9942	1,0039	1,8266	0,9965
30	0,7186	2,1679	0,9932	0,03675	2,078	0,9933	0,9495	1,5024	0,9941
35	0,1559	1,2966	0,9849	0,02274	1,228	0,9857	0,9441	1,2084	0,9879
40	1,169	0,7846	0,9544	0,0827	0,732	0,9702	0,9275	1,0258	0,9823
45	0,4302	0,555	0,9863	0,02585	0,2059	0,5031	963	0,8288	0,9953
15	-13,679	1336	0,9884	1,33312	1464,1	0,9907	1,0979	23,9435	0,9928
20	0,6566	631,97	0,9992	2,983	446,945	0,8899	0,8409	15,8378	0,8124
25	0,0299	360,31	0,9997	0,17956	328,088	0,9446	0,929	12,9811	0,9089
30	0,4431	216,89	0,9985	0,2297	195,602	0,9758	0,9019	10,2882	0,9531
35	0,0199	135,33	0,9995	0,00007	134,234	0,9917	0,9876	8,4098	0,9847
40	0,2309	83,635	0,9999	0,00223	84,204	0,9988	1,005	6,8318	0,9983
45	0,2713	52,336	0,9992	0,00043	52,289	0,9994	0,9961	5,5968	0,9998
35	2,2616	14,472	0,9999	0,1168	13,919	0,9999	0,9381	3,3983	0,9998
40	2,2392	7,7245	0,9999	0,09737	7,475	0,9999	0,9454	2,6156	0,9998
45	2,4891	4,2684	0,9996	0,1206	4,117	0,9999	0,9411	2,0667	0,9999
35	10,207	3,2431	0,9899	1,5481	2,8139	0,9945	0,8261	2,2603	0,9962
40	3,6621	2,0291	0,9963	0,42419	1,8332	0,9982	8578	1,7148	0,9982
45	2,2378	1,1311	0,9951	0,18577	1,048	0,9966	9052	1,2539	0,9979
35	-15,96	1554,5	0,9943	1,57998	1705,897	0,9955	1,0995	25,6078	0,9966
40	-1,0633	786,83	0,9985	0,04379	807,985	0,998	1,0306	18,4414	0,9975
45	-0,8272	476,62	0,9997	0,01428	483,261	0,9993	0,9985	14,6684	0,9994
35	16,151	574,63	0,9489	1,56831	521,37	0,9329	0,9073	15,7068	0,9125
40	5,2251	316,83	0,9906	0,58806	287,767	0,9849	0,8964	12,3493	0,9724
45	1,546	150,57	0,9998	0,02792	148,086	0,9997	0,9806	8,8666	0,9997
30	14,339	14,543	0,9528	2,65616	12,5171	0,9255	0,8276	4,0771	0,8724
35	8,2288	5,6456	0,9916	0,10177	5,1825	0,9933	0,8902	2,5789	0,9943
40	2,7327	3,9816	0,9966	0,10369	3,8707	0,9972	0,9632	1,9599	0,9977
45	0,3032	2,9914	0,9962	0,00995	3,0985	0,9943	1,0437	1,5337	0,9929

Tablo 4.2.2. Çalışma sonuçlarının matematiksel modellere yerleştirilmesi (devam)

6. Üretan polimerlerin formülasyonunda aynı kısmi gliserid temelli ürün için kullanılan TDI ve HMDI miktarları hemen hemen birbirine eşittir. Buna rağmen HMDI temelli üretan polimerler daha düşük viskozitededir. Örneğin;

<u>Ürün Kodu</u>	<u>Ürün Bileşimi</u>	<u>Ürün Viskozitesi (15°C ,Pa.s)</u>
P2TDI	100 g P2 18,62 g TDI	183
P2HMDI	100 g P2 17,97 g HMDI	21,3

Bunun sebebi TDI'ın halka yapıda olmasına karşılık HMDI'ın düz zincir yapısında olmasıdır. Düz zincir yapı sayesinde polimer molekülleri daha rahat hareket ederek, aynı kayma hızı aralığında TDI içeren ürüne göre daha düşük viskozitede akmaktadırlar.

7. POL'in molekül ağırlığı TDI ve HMDI'nın molekül ağırlıklarının 5.5 katıdır.

TDI=174 g/mol HMDI=168 g/mol POL=933,3 g/mol

Buna göre,

<u>Ürün Kodu</u>	<u>Ürün Bileşimi</u>	<u>Ürün Viskozitesi (15°C ,Pa.s)</u>
G2POL	100 g P2 166,37 g POL	1336

G2POL ürününün viskozitesinin aynı kısmi gliserid bazlı diğer ürünlerde TDI ve HMDI ile sentez edilen ürünlerin viskozitelerinden çok daha fazla olması beklenen bir sonuçtur.

8. Çalışmada sentez edilen tüm ürünlerin Tablo 4.2.2.'de verildiği üzere Ostwald de Waele modelindeki newtoniyen güç indekslerinin (n) 0,81 – 1,0 aralığında olması, non – newtoniyen olan polimerlerin deney şartlarında Newtonyen akış modeline yakın bir akış özelliğinde olduğunu gösterir.

9. Çalışmada viskozitenin sıcaklığa bağımlılığı, Arrhenius Denklemi kullanılarak incelendi. Hesaplanan aktivasyon enerjisinin ve A sabitinin akış modellerine göre farklılık göstermesi beklenen bir sonuçtur.

$$\eta = A \cdot e^{E_a / R \cdot T}$$

$$\ln \eta = \ln A + (E_a / R) \cdot (1/T)$$

	CASSON			BINGHAM			OSTWALD-DE-WAELE		
	Ea / R	A	r^2	Ea / R	A	r^2	Ea / R	A	r^2
P1TDI	2988,9	3,93112E-05	0,992	3018,6	3,67637E-05	0,9962	1258	0,01475	0,8901
P1HMDI	3760,6	2,50305E-06	0,9598	3657,6	3,60208E-06	0,9797	1660,1	0,003693	0,9048
P1POL	3688,5	1,52033E-05	0,9952	3442,2	3,50057E-05	0,9987	1485,2	0,012022	0,9988
P2TDI	5150,4	1,53127E-07	0,9936	5387,9	6,97046E-08	0,9987	2281,3	0,000958	0,9933
P2HMDI	5706	9,27447E-09	0,9854	5163,7	5,85725E-08	0,9933	1828,5	0,002895	0,9908
P2POL	4056	1,57448E-05	0,9704	4254,7	8,3688E-06	0,9956	1844,6	0,006319	0,9898
P3TDI	5181,6	1,54975E-07	1	5194	1,513E-07	0,9999	2115,9	0,001765	0,9995
P3HMDI	4198	1,90696E-06	0,9927	4477,6	8,17512E-07	0,9948	2505,4	0,000419	0,9979
P3POL	5369,9	6,68653E-07	0,9906	5032,3	1,92998E-06	0,9939	2372,2	0,001836	0,9913
P4TDI	5351,9	4,32796E-07	0,9983	5693,1	1,49945E-07	0,9947	2430	0,001248	0,9899
P4HMDI	9867,7	1,28995E-13	0,863	4279,9	2,16953E-06	0,9207	2698,8	0,000251	0,9802

KAYNAKLAR

- [1] **SCHRAMM, G.**, 1994. A Practical Approach To Rheology And Rheometry, HAAKE GmbH., 3 – 30 ,Germany
- [2] **ERCIYES, A. T., ERKAL, F.S.**, 1992, Investigation Of Urethane Oils Based On Ecballium Elaterium And P. Mahaleb Seed Oils, 64 (815), 61 – 64
- [3] **BRUINS, P. F.**, 1969. Polyurethane Technology, Polytechnic Institute Of Brooklyn, 1 – 35.
- [4] **PAYNE, H. F.**, 1954, Organic Coating Technology, Vol1 , Wiley&Sons, 320-325.
- [5] **AZIM A., GAD, E. S.**, 1998, An Investigation On Rheological Properties Of Some Polyesters Prepared For Plasticising Poly Vinyl Chloride, 47, 303 – 310
- [6] **COCKS, L. V., Van REDE, C.**, 1966, Laboratory handbook for oil and fat analysts”, Academic Press, 109 – 113.
- [7] **ERCIYES, A. T.**, 1981, Özel Bir Esterleştirme Teknolojisi Ve Digliserid Üretan Yağlarının Teknik Özellikleri (Doktora Tezi), İstanbul, s.65
- [8] **KURLA, W. C., CRITCHFIELD, F. E., PLATT, L. W., STAMBERGER**, 1966, P., Journal of Cellular Plastics, 2, 84.
- [9] **CARREAU, P.J.**, 1979. An Analysis Of The Viscous Behaviour Of Polymeric Solutions”, The Canadian Journal Of Chemical Engineering, Vol57
- [10] **RAJU, K.V. S.**, 1993 Assessment Of Applicability Of Carreau, Ellis, Cross Models To The Viscosity Data Of Resin Solutions, Journal of Applied Polymer Science, Vol 48, 2101-2112.
- [11] **WICKS, Zeno W.**, 1985, Viscosity Of Oligomer Solutions, 62nd Annual Meeting Of The Federation Of Societies For Coatings Technology, Chicago, October 25.
- [12] **ERKAL, Seniha**, 1990 , Konjuge Çift Bağlı Bazı Triglicerid Yağların Üretan Yağlarının İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [13] **STEFFE, F. J.** , 1992, Rheological Methods In Food Process Engineering, Freeman Press.
- [14] **NEVSKII, L. V., TARAKANOV, O. G., BELYAKOV, V. K.**, 1996, Soviet Plastics, No. 7, 45.
- [15] **SCHOLLENBERGER, C. S., DINBERGS, K.**, 1961, SPE Trans, 1, 31.
- [16] **GEE, G., HIGGINSON, W. C. E., MERRALL, G. T.**, 1959, J. Chem. Soc., 1345.
- [17] **LOWE, A. J., CHANDLEY, E. F., LEIGH, H. W., MOLINARIO, L.**, 1965, J. Cellular Plastics, 1, 121.

ÖZGEÇMİŞ

1974 yılında Adana’da doğdu. İlk öğrenimini Üsküdar Paşakapısı İlkokulu’nda, orta öğretimini Kadıköy Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 1993 yılında girdiği Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya – Metalurji Fakültesi Kimya Mühendisliğinden 1998 yılında mezun oldu. 1998 – 1999 kış yarıyılında İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Metalurji Programının Kimyasal Teknolojiler Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başladı.