



**İSTANBUL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**YÜZEY KORUYUCU KAPLAMALARDA
AKRİLİK-POLİÜRETAN REÇNELERİN
KULLANILMASI**

**Ali Rıza EROĞLU
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı
Proses ve Reaktör Tasarımı Programı**


**Danışman
Prof.Dr. Mehmet Ali GÜRKAYNAK**

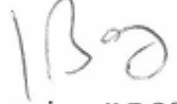
OCAK , 2008

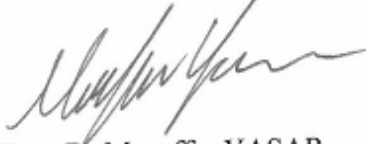
İSTANBUL

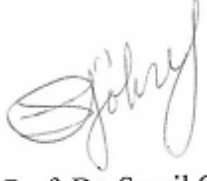
Bu çalışma 31/01/ 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Mühendisliğı Anabilim Dalı Proses ve Reaktör Tasarımı Programı programında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Tez Jürisi


Prof. Dr. Mehmet Ali GURKAYNAK (Danışman)
İstanbul Üniversitesi


Prof. Dr. İsmail BOZ
İstanbul Üniversitesi


Doç. Dr. Muzaffer YAŞAR
İstanbul Üniversitesi


Prof. Dr. Serpil Göksel
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. İsmail AYDIN
İstanbul Üniversitesi



ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasında; akrilik poliüretan polimerlerin yüzey kaplamalarda kullanımı incelenmiştir. Yüksek lisans çalışmalarım süresince bilgi ve deneyimleriyle bana her konuda destek olan danışmanım Sn. Prof. Dr. Mehmet Ali Gürkaynak ' a teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Yine çalışmalarım sırasında büyük yardım ve desteklerini gördüğüm bütün Reaktör tasarımı ve proses kontrol ile Kimyasal teknolojiler Ana bilim dalı çalışanlarına başta Sn. Prof. Dr. İsmail Boz ve Sn. Yrd. Doç. Dr. Faruk Öksüzömer olmak üzere teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2008

Ali Rıza EROĞLU

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER	ii - iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ	v
SEMBOL LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii
1. GİRİŞ	1
1.1. POLİÜRETAN	1
2. GENEL KISIMLAR	3
2.1. POLİÜRETANIN YAPISI	3
2.1.1. Yüzey Kaplama Malzemesi Olarak Poliüretan	7
2.2. İZOSİYANATLAR	8
2.2.1. İzosiyanat Grubu Kimyasal Reaksiyonları	9
2.2.2. Aromatik Di ve Poli İzosiyanatlar	11
2.2.3. Alifatik izosiyanatlar	14
2.3. HİDROJEN DONÖRLER	14
2.3.1. Hidroksil Grubu İle Biten Polyesterler	15
2.3.2. Polyesterler Diolleri ve Poliolleri	15
2.3.3. Hidroksil Grubu İle Biten Hidrokarbon Polimerleri	15
2.3.4. Hidroksil taşıyan Graft Kopolimerler	16
2.4. KATALİZÖRLER	16
2.5. PRE-POLİMER (ÖN POLİMERLER)	17

2.6. ÜRETAN-AKRİLİK HİBRİT POLİMERLERİ	17
2.7. DOĞRU ÜRETAN VE AKRİLAT GRUPLARININ SEÇİLMESİ	18
2.8. HİBRİT HAZIRLAMA YÖNTEMİNİN PERFORMANSA ETKİSİ	19
3. MALZEME VE YÖNTEM	20
3.1. KİMYASAL MADDELER	20
3.2. DENEYSEL METODLAR	20
3.2.1. Farklı Hibritlere Ait Kaplama Nihai Ürünlerinin Hazırlanması	20
3.2.2. Kaplama Formülasyonları	21
3.3. ANALİZDE KULLANILAN YÖNTEM VE CİHAZLAR	26
3.3.1. Film Oluşturma Özelliği	26
3.3.2. Kimyasal Dayanımı	26
3.3.3. Minimum Film Oluşturma Sıcaklığı (MFFT)	27
3.3.4. Sertlik Tayini	27
3.3.5. Adezyon Testi	27
3.3.6. Dokunma Kuruması Süresi	27
3.3.4. Darbe Dayanımı	27
4. BULGULAR	26
4.1. FİLM OLUŞTURMA ÖZELLİĞİ	28
4.2. KİMYASAL DAYANIMI	28
4.3. MİNİMUM FİLM OLUŞTURMA SICAKLIĞI (MFFT).....	29
4.4. SERTLİK TAYİNİ.....	30
4.5. ADEZYON TESTİ.....	30
4.6. DOKUNMA KURUMASI SÜRESİ.....	30
4.7. DARBE DAYANIMI	31
4.8. PİGMENTLİ VE PİGMENTSİZ KAPLAMALARIN KIYASLANMASI VE KURUMA ÖZELLİKLERİ.....	31
4.9. EK BİLGİLER	32
5. TARTIŞMA VE SONUÇ	32
KAYNAKLAR	38
ÖZGEÇMİŞ	39

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1	: Poliüretan Hücre Yapısı	3
Şekil 1.2	: Poliüretan Köpük Yalıtımözellği ve Yaşlanma Süreci	3
Şekil 2.1	: İzosiyanat ve Poliöl Reaksiyon Şeması.....	4
Şekil 2.2	: İzosiyanat ve Poliöl Reaksiyonu	4
Şekil 2.3	: Üretan Gruplarının Siklik ve Asiklik Yapısı.....	4

TABLO LİSTESİ

Tablo 1.1	: Poliüretanın Kronolojik Gelişimi	2
Tablo 1.2	: Yalıtım Malzemesi Olarak Poliüretan.....	2
Tablo 3.1	: Hibrit A Kaplama Formülü	21
Tablo 3.2	: Hibrit B Kaplama Formülü	22
Tablo 3.3	: Hibrit A (Solventsiz) Kaplama Formülü.....	22
Tablo 3.4	: Hibrit B (Solventsiz) Kaplama Formülü	23
Tablo 3.5	: Pigment Kaplama Formülü (Hibrit A)	24
Tablo 3.6	: Pigment Kaplama Formülü (Solventsiz Hibrit A)	25
Tablo 3.7	: Kaplama Performans Karakteristiklerini Geliştirmekte Kullanılan Test Metodları	26
Tablo 4.1	: Hibrit A ve Solventsiz Hibrit A İçin Kimyasal Dayanım Test Sonuçları.....	28
Tablo 4.2	: Hibrit B ve Solventsiz Hibrit B İçin Kimyasal Dayanım Test Sonuçları.....	29
Tablo 4.3	: HPD ler İçin Minimum Film Oluşturma Sıcaklıkları	30
Tablo 4.4	: Kaplama Formüllerine Ait Dokunma Kuruması Süreleri	30
Tablo 4.5	: Hibrit Kaplama Formülleri Sertlik Birimleri	31
Tablo 4.6	: Fiziksel Özellikler	31
Tablo 4.7	: Fiziksel Özellikler	31
Tablo 5.1	: 2. Tür Hibrit Polimerlerin Özellikleri	33
Tablo 5.2	: 2. Tür Hibrit Polimerlerin Özellikleri	33

SEMBOL LİSTESİ

DBKDL	: Dibutylkalay Dilaurat
DMEA	: Dimeti Etanolamin
DMM	: Dipropilen Glikol Dimetil Eter
DPnB	: Dipropilen Glikol n-butyl Eter
HİBRİT A-SF	: Solvent İçermeyen Hibrit A
HİBRİT B-SF	: Solvent İçermeyen Hibrit B
HPD	: Üretan Akrilik Hibrit polimerleri
İPA	: İzopropil Alkol
MDI	: Difenilmetan Diizosiyanat
MEK	: Metil Etil Keton
NMP	: N-metil Prolidon
PUD	: Poliüretan Dispersiyonu
TDI	: Toluen Diizosiyanat
TEA	: Triethanolamin
TMP	: Trimetilolpropan
PUD	: Poliüretan Dispersiyonu

ÖZET

AKRİLİK/POLİÜRETAN POLİMERLERİN KORUYUCU YÜZEY KAPLAMA ÜRÜNLERİNDE KULLANILMASI

Bu tezde akrilik/poliüretan polimer sistemlerinin metal yüzey kaplama formülasyonlarının kullanımı, ekonomik ve uygulama özellikleri açısından incelenmiştir.

Bu amaçla farklı akrilik/poliüretan hibrit polimerleri yağ alma dışında her hangi bir metal yüzey hazırlık işlemi yapılmamış paslanmaz çelik yüzeylere çekme yöntemi ile uygulanmıştır.

Oluşan filmlerin karakterizasyonu için; film oluşturma özelliği, kimyasal dayanım, minimum film oluşturma sıcaklığı, sertlik tayini (DIN 53 157), adezyon (ASTM D3359-76), dokunma kuruması tayini (ASTM D1640-69) ve darbe dayanımı (FTMS 6226) tespit çalışmaları yapılmıştır.

Yasal düzenlemeler ve pazar talepleri göz önüne alınarak farklı akrilik/poliüretan hibrit sistemlerinin solvent içermeyen formülasyonları solventli formülleri ile karşılaştırılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda Tablo 3.1 de verilen formüle ait kaplama filminden en uygun sonuç alınmıştır.

SUMMARY

THE APPLICATION OF ACRYLIC/POLYURETHANE RESINS ON SURFACE PROTECTIVE COATINGS.

In this thesis; the application of acrylic polyurethane polymer systems on metal surface coating formulations in terms of economy and application properties are examined. For this purpose, different acrylic polyurethane hybrid polymers are applied on stainless steel surfaces, which have no surface treatment except oil-removing by drawdown method.

For existing film characterization; hardness test (DIN 53 157), adhesion test (ASTM D3359-76), first drying test (ASTM D1640-69), impact test (FTMS 6226), chemical stability test and minimum film existing temperature tests were done. With the consideration of legal treatments and industrial offers; different acrylic polyurethane hybrid systems include non-solvent formulations are compared with the solvent based formulations.

As a result of the experimental studies, the most suitable result is taken from the formula of coating film which is given at Table 3.1.

1. GİRİŞ

1.1. POLİÜRETAN

Üretan yada izosiyanat polimeri olarak da adlandırılan Poliüretan, kauçuk yerine kullanılmak üzere yeni bir ürün bulma çalışmaları yapan ünlü bilim adamı Prof. Otto Bayer tarafından 2. Dünya Savaşının ilk yıllarında üretilmiştir. İzosiyanat / alkol reaksiyonu 19. yüzyıldan itibaren bilinmesine rağmen 1937 senesinde Otto Bayer tarafından poliizosiyanat ve poliöl ajanlar kullanılarak iyi kalitede plastik üretiminde kullanılabilecek kadar işe yaramaz denilerden bir kenara itilmişti. Poliüretan teknolojisi Otto Bayer'in çalışmalarının ardından özellikle Jean-Pierre Abbat Dr. Fritz Hartmann'la birlikte Amerika 'ya taşınmış ve kısa süre içerisinde büyük gelişim göstermiştir.

Özellikle 1950 sonrası nispeten daha ekonomik poliöl'lerin bulunması ile başta otomotiv ve uçak sektörü olmak üzere sünger sanayi, ayakkabı sanayi, yapıştırıcılar, zemin kaplama malzemeleri, köpükler, ısı ve nem izolasyonu sektörlerinde geniş çapta tüketim alanı bulmuştur. Yeni üretilen üretan türevleri ve yeni kullanım alanları nedeniyle dünya çapında Poliüretan tüketimi dünyada her yıl yaklaşık % 5 civarında artmaktadır. Söz konusu artış oranı gelişmekte olan ülkeler arasında yer alan Türkiye de yaklaşık olarak % 7 – 8 arasındadır. Günümüzde Özellikle ısı ve su yalıtımı konularındaki ihtiyaca mükemmel cevap veren poliüretan türevleri; kullanılan poliüretan miktarını her geçen gün arttırmaktadır.

Poliüretan reçinelerinin keşfinden günümüze özellikle kullanım alanlarına göre kronolojik gelişimi Tablo.1.1 de verilmiştir.

Yalıtım malzemesi olarak kullanılan poliüretan 'ın muadil ürünlere göre kaplama kalınlığı/performans kıyaslaması ise Tablo.1.2 de verilmiştir. Poliüretanın yalıtım malzemesi olarak kullanımında sağladığı avantajlar özellikle rigid poliüretan köpük özellikleri incelendiğinde ortaya çıkar.

Rigid Poliüretan Köpük Özellikleri

Üstün ısı yalıtımı (lambda değeri)

- Düzgün hücre oluşumu
 - Yüksek miktarda kapalı hücre
 - Geçirimsiz polyester yapı
- (Şekil.1 - 2)

Mekanik Güç (Basma Mukavemeti) dayanımı

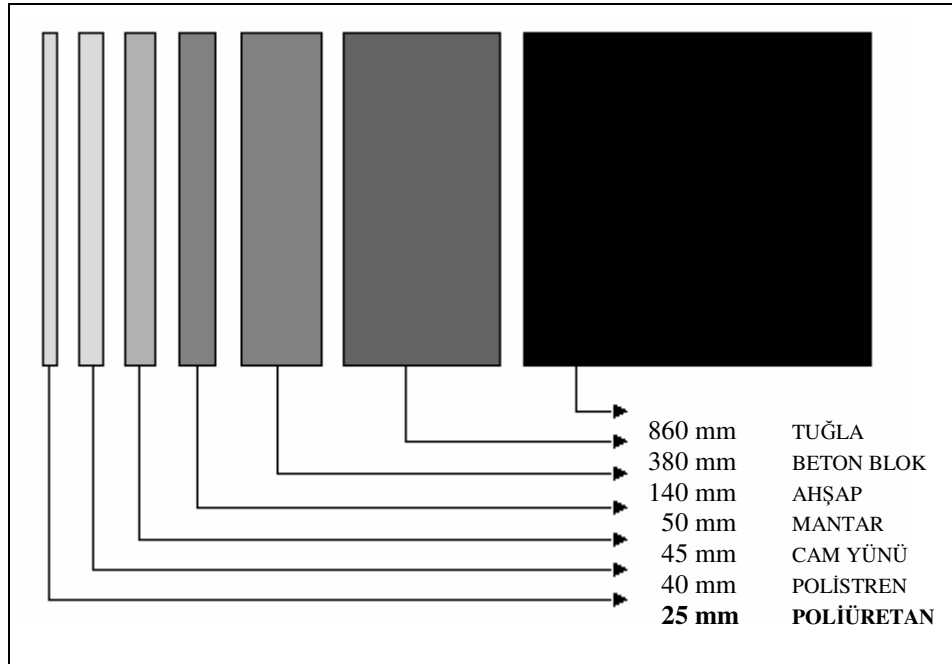
Yapışma Mukavemeti

Dağılma /Yayıma Özelliği

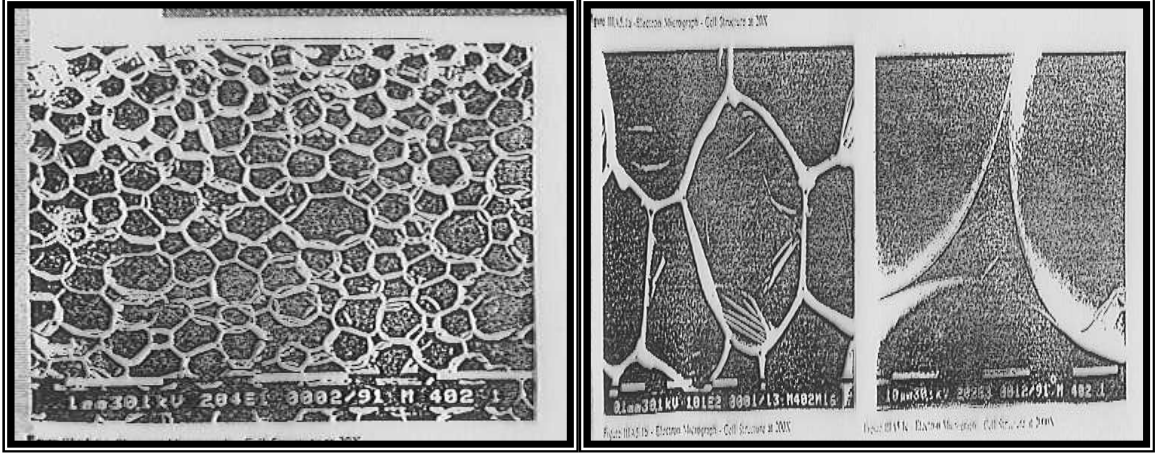
Tablo 1.1 : Poliüretanın kronolojik gelişimi

1937
Prof. Otto Bayer temel poliüretan formülünü elde etmeyi başardı.
1940
Sert köpük, ilk kez uçak endüstrisinde kullanılmaya başlandı.
1941
Metal, cam ve kauçuk malzemelerini birbirine bağlayıcı malzeme olarak endüstride aranılan malzeme oldu.
1948
Yalıtım malzemesi olarak bira fiçilerinde uygulamalar yapıldı.
1953
Sünger Sanayinde kullanılmaya başlanmasıyla hızlı tüketim oluştu.
1960
Sandviç panel üretiminde poliüretan devri başladı.
1966
Ayakkabı endüstrisi poliüretan kullanmaya başladı
1969
Otomobil parçalarında poliüretan tercih edilen ürün oldu.
1979
Binaların yalıtımında büyük çapta poliüretan kullanılmaya başlandı.

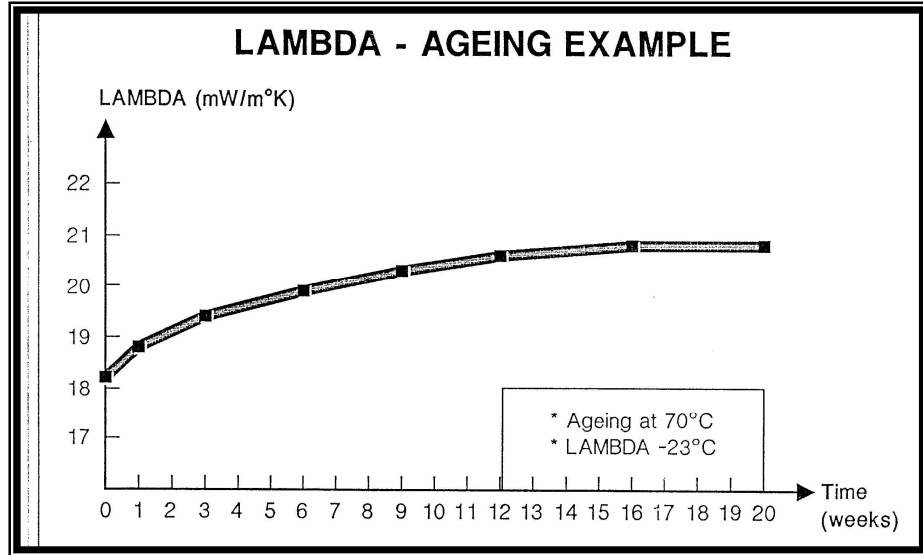
Tablo 1.2 : Yalıtım malzemesi olarak poliüretan



Sertlik, yüzey dokusu, basınç dayanımı, yoğunluk gibi birbirinden farklı özellikleriyle karakterize edilen geniş çeşitlilikte türevlere sahip olan poliüretanın; ısı yalıtım malzemesi olarak kullanılan türü Rigid Poliüretan Sert köpük olarak isimlendirilir. Nispeten muadil ürünlere oranla düşük miktarlarda poliüretan kullanımı ile sağlanan yalıtım Tablo 1.2 de açıkça görülmektedir.



Şekil 1.1: Poliüretan hücre yapısı [Küçük hücre yapısı (tipik 300 µm) ; İnce membranlardan oluşan hücreler (hücre duvarı kalınlığı yaklaşık 0,5 µm)]



Şekil 1.2: Poliüretan köpük yalıtım özelliği ve yaşlanma süreci

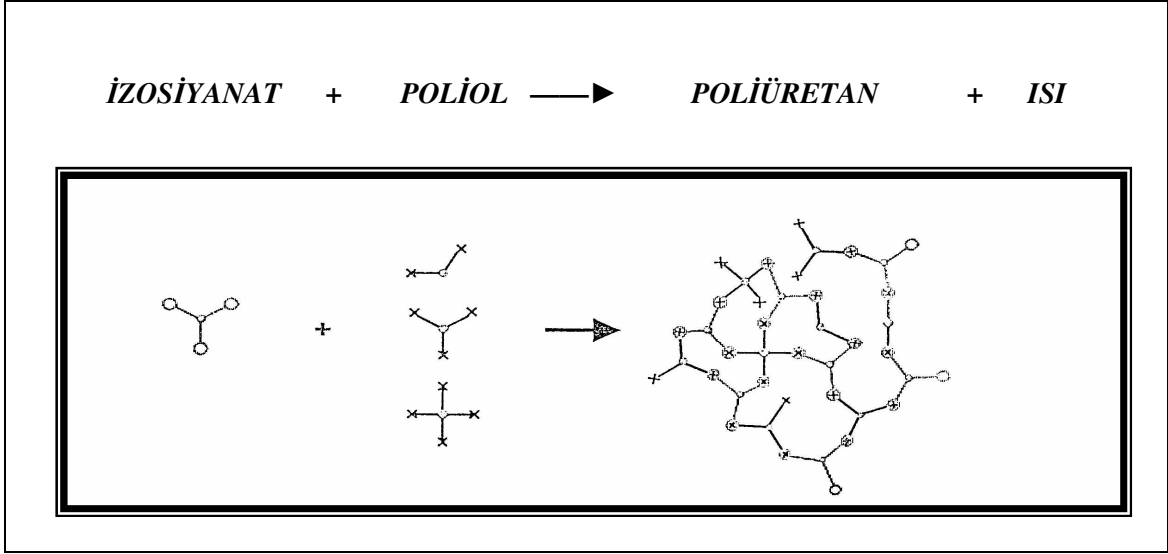
2. GENEL KISIMLAR

2.1. POLİÜRETAN'IN YAPISI

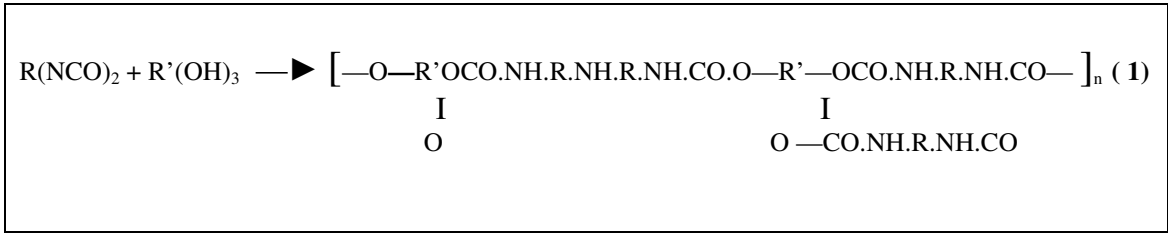
Poliüretanlar, genel anlamda üretan yapısı taşıyan $(-NH-C-O-)$ polimerlerdir.

Poliüretanların üretimde bir çok üretim metodu olmasına rağmen genellikle di veya polifonksiyonel hidroksil bileşikleri ile di- polifonksiyonel izosiyanat gruplarına sahip bileşiklerin reaksiyonu sonucunda elde edilirler.

Reaksiyona giren 2 fonksiyonel grubu olan diizosiyanatlarla $R(NCO)_2$, 3 aktif hidroksil grubu ihtiva eden (triol) $[R(OH)_3]$ polioliün reaksiyonu şeması Şekil.2.1 ve Şekil.2.2 de verilmiştir.



Şekil.2.1: İzosiyanat ve polioli reaksiyon şeması



Şekil.2.2: izosiyanat ve polioli reaksiyonu

Üretan gruplarının yapısı (siklik yada asiklik olarak değerlendirildiğinde) Şekil.2.3 ' de olduğu gibi gösterilebilir.

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{II} \\ \text{—N—C—O—} \\ \text{I} \\ \text{H} \\ \text{I} \\ \text{O} \\ \text{II} \\ \text{—C—NH—} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{—N—C—O—} \\ \text{I} \quad \text{II} \\ \text{H} \quad \text{O} \\ \text{I} \quad \text{I} \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \text{II} \quad \text{I} \\ \text{—C—N—} \end{array}$
Asiklik hidrojen bağı	Siklik hidrojen bağı

Şekil.2.3: Üretan gruplarının siklik ve asiklik yapısı

Mekanik gerilim altında, hidrojen bağlarının (yaklaşık $20\text{--}25 \text{ kJmol}^{-1}$ lük enerji) kopması ve değişik pozisyonlarda bağlanması sonucunda açığa çıkan enerji absorplanır.

Bağların kopması veya yeniden oluşması esnasında polimer tarafından absorblanan enerji, polimerin kovalent bağlarının tek yönlü bir reaksiyonla ve bozunmaya sebep olacak şekilde kopma ihtimalini azaltır. Poliüretanların bu karakteristik özellikleri, kuvvetli solventlere karşı yüksek dayanıklılık göstermesini açıklar.

Oluşan polimer; üretan bağlarını ihtiva etmesinin yanı sıra zincir veya çapraz bağlı bileşikler ve reaksiyonun stokiometrik oranına bağlı olarak, reaksiyona girmemiş —NCO ve —OH gruplarını ihtiva eder.

Poliüretanlar reaksiyonun stokiometrik oranına ve başlangıç maddelerine bağlı olarak farklı yapılar gösterebilir. Bunun sonucu olarakta üretanlar, yüzey örtü maddeleri, fiberler, elyaflar yumuşak veya sert elastomerler yapıştırıcılar, esnek ve rijit köpükler termoplastik ve termoset plastikler gibi farklı uygulamalar için üretilebilir.

Örneğin; Poliüretan köpük. bileşenlerin OH ve NCO yüzdeleri oluşan köpüğün sert (rigid), yarı-sert (semi-rigid) veya yumuşak (flexible) olmasını sağlar. Poliöldeki OH sayısı 300 ve üzeri ise köpük rigid, 100 – 300 arası semi-rigid, 25 - 100 arası ise köpük flexible olur.

Aynı zamanda elde edilecek poliüretanın özellikleri ve kalitesi açısından açısından Poliöl sistemdeki OH sayısını karşılayacak İzosiyanat miktarı doğru tesbit edilmelidir.

Kullanılan Poliöl veya sistemin OH miktarı (sayısı) biliniyorsa, bunu karşılayacak İzosiyanat miktarı şu şekilde hesaplanır:

$$100 \text{ Kısım Poliöl İçin izosiyanat miktarı} \quad :$$

$$= [(0,155 \times \text{OH Sayısı}) + (9,67 \times \text{Su Yüzdesi})] \times [\text{Index}]$$

Örnek:

Poliöl (OH Sayısı 48), Kullanılan Su Yüzdesi 5,2 TDI miktarı nedir?

$$(0,155 \times 48) + (9,67 \times 5,2) \times 1,15 = 71,82$$

Not: Index : 1,00 – 1,20 arasında değişir. Üretim yapılan yerdeki nem, basınç, yükseklik ve sıcaklığa bağlı olarak bizim verdiğimiz bir katsayıdır. (Havanın serbest OH' larını karşılayacak İzosiyanat için seçilen bu katsayı İstanbul için 1,15 alınır.)

Burada özellikle belirtilmesi gereken bir diğer husus;

İzosiyanatların aynı zamanda taşıdıkları NCO yüzdesine (sayısına) göre tanınır; adlandırılmasıdır.

MDI —► (NCO 31)
TDI —► (NCO 48)

Poliüretanın hazırlanmasında önemli olan 2 reaksiyon, izosiyanat-hidroksil bileşiklerindeki reaksiyonlardır .Üretim amacına bağlı olarak izosiyanat-su (reaksiyonu

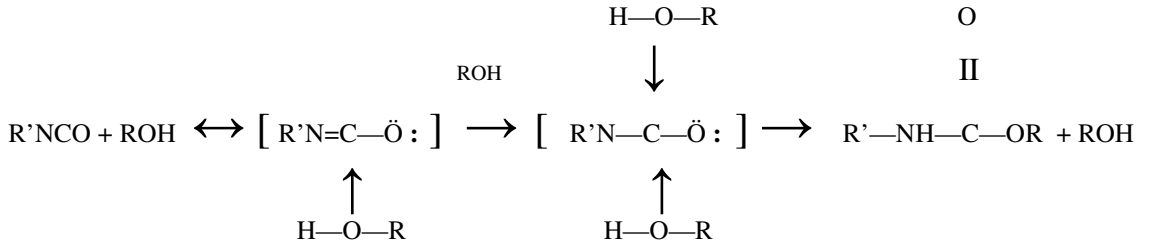
esnek köpüklerin oluşmasına yol açar) reaksiyon şartları önceden belirlenebilir. Poliüretanlar suya, hidrokarbonlara ve bu bileşiklerin klorlu türevlerine, eterlere, esterlere, ketonlara ayrıca seyreltik asit ve bazlara karşı çok iyi dayanım gösterirler.

Poliüretanlar genel olarak, lineer ve karmaşık yapılu polimerler olarak 2 gruba ayrılırlar. lineer polimerler, diollerle izosiyanatların reaksiyonundan elde edilen ve molekül ağırlığı yaklaşık 10.000 civarında olup elyaf üretiminde kullanılan polimerlerdir. Karmaşık yapılu polimerlerde, polyester veya polieterin izosiyanatlarla reaksiyonu sonucu yaklaşık 5.000- 6.000 Molekül ağırlıklı bir ön polimer oluşur. Daha sonra bu polimer, izosiyanat veya poliollerle daha ileri bir reaksiyona zincir uzaltılmasına tabi tutulur ve takiben çeşitli katalizörlerle karşıt bağlanma sağlanır .

Farklı yapıları nedeniyle farklı fiziksel özellikler gösteren üretan polimerlerinin, genel anlamda fiziksel özelliklerine etkileyen faktörler şu şekilde özetlenebilir,

- Başlangıç bileşiklerinin kimyasal yapıları
- Kullanılan izosiyanatların miktarı (karşıt bağlanmanın derecesi)
- Başlangıç bileşiklerindeki aktif hidrojen atomlarının ve izosiyanat gruplarının sayısı
- Aktif hidrojen sayılarının reaktiviteleri
- İzosiyanatların reaktiviteleri
- Kullanılan katalizörün tipi ve miktarı
- İzosiyanat ve poliöl arasındaki reaksiyonun sırası

Poliüretanların oluştuğu polikondenzasyon reaksiyonlarını bir çok faktör etkiler. Belli başlı faktörler; izosiyanatın yapısı, izosiyanatların fonksiyonallitesi, polihidroksi bileşiğin yapısı, çözücü ve sistemin seyreltikliği, ortamda bulunan safsızlıklar (izosiyanatın içindeki asit), sıcaklık (özellikle 100° C derece üzerindeki) ve kullanılan katalizördür.



Reaksiyonlarda görüldüğü gibi reaksiyon hızı, izosiyanatın yapısına ve aktif hidrojen bileşiğine bağlıdır.

İzosiyanat-poliöl reaksiyonunun hızını azalan serbest izosiyanat miktarına bağlı olarak artan viskozite belirler. Reaksiyonun başlangıcındaki reçinenin vizkositesi, serbest NCO miktarının düşmesiyle reaksiyon sonunda vizkozitenin iki katı kadardır. (350cps den 150 ye düşer).

2.1.1 YÜZEY KAPLAMA MALZEMESİ OLARAK POLİÜRETAN

Poliüretanlar, yüzey örtü maddesi olarak, ASTM tarafından beş katagoride sınıflandırılırlar; bunların üçü tek komponentli sistemlerdir.

1. Kategori : (Bir Paket,Önceden Reaksiyona Sokulmuş Reakte Edilmiş) ,

Bu tip poliüretanlar,serbest izosiyanat grubu ihtiva etmezler, poliizosiyanat ve bitkisel yağ asitlerinin polihidrik alkol esteri ile reaksiyonu sonucu elde edilirler. Bu tip poliüretanlar üretan reçineleri olarakta adlandırılırlar ve özelliklerinin iyileştirmesi için metalik sabun kurutucularının oksidasyon mekanizması kullanılır .

2. Kategori : (Bir Paket Nemden Ari)

İzosiyanat grubu içerirler ve bu izosiyanat grupları ortamdaki havayla reaksiyona girerek film oluşturur. Kimyasallara ve çevre şartlarına dayanımı tip 1 den daha iyidir.

3. Kategori : (Bir Paket, Havadan Ari)

Monohidrik alkol veya fenol gibi buharlaşabilen ve nihai ürünün içinde yer almayan , bloke edici bileşiklerle, serbest izosiyanatların reaksiyonlarının ısıl işleme tabi tutularak havadan ari hale getirilirler. Kimyasallara ve çevre şartlarına dayanımı diğer tiplerden daha iyidir

4. Kategori : (İki Paket, Katalizörlü Ortam)

Bu sistemleri birincisinde serbest izosiyanat grubu içeren ön polimer, ikinci pakette ise katalizör,hızlandırıcı veya monomerik poliöl veya poliamin bulunur. Bu iki paketin birleştirilip reaksiyona sokulmasıyla film meydana getirirler. Bu sistemlerin karıştırıldıktan sonra kullanabilme süreleri sınırlıdır ancak renklendirilme ve büyük esneklik özellikleri göstermesi nedeniyle diğer sistemlere oranla avantaj sağlamaktadır.

5. Kategori : (İki Paket Poliöl)

Bu sistemlerde, birinci pakette ön polimer yada film verecek poliizosiyanat, ikinci pakette aktif hidrojen donörleri içeren ve katalizör içermeyen reçine bulunur. Bu iki sistemde karıştırıldıktan sonra, potun içinde kalma zamanı limitlidir. Bu sistemlerde çapraz bağlanma, oda sıcaklığında olur.

Yüzey örtü maddelerinin üretiminde, katalizör, çözücüler, renklendiriciler ve filmin özelliğini arttırmak için diğer kimyasal katkı maddeleri kullanılır.

Katalizörler,özellikle iki komponentli sistemlerde filmin özelliklerini iyileştirmek; ortamdaki nemi uzaklaştırmak, kuruma süresini azaltmak, pot süresini optimize etmek, uygulamadan önce çalışabilirlik özelliklerini artırmanın yanı sıra jelleştirmeyi hızlandırır. En çok kullanılanlar tersiyer aminler ve zirkonyum kompleksleridir. reçinenin toplam miktarının %0,0065 i oranında kullanılan zirkonyum bileşiği (zirkonyum kompleksli_2,4 pentandion çözeltisi içinde) ticari adı, K-KAT XC-4205, oda sıcaklığında kuruma süresini azaltır, iki komponentli çapraz bağlar oluşturur, düşük

viskozite ve düşük yapışkanlık özellikleri ve diğer katalizörlere oranla daha kısa sürede serbest izosiyanat miktarını düşürür.

Alkol asit su gibi aktif hidrojen taşıyan bileşikler çözücü veya seyreltici olarak kullanılamazlar. bunun yanı sıra kendilerine izosiyanatlarla reaktif olmadıkları halde,safsızlığa yol açabilecek reaktif bileşikler bulundurulan esterler gibi çözücüler de kullanılamazlar. Toluen, ksilen, cellosolve ve asetat,Butil asetat gibi kolay uçucu kurumayı hızlandırıcı bileşikler kullanılır.

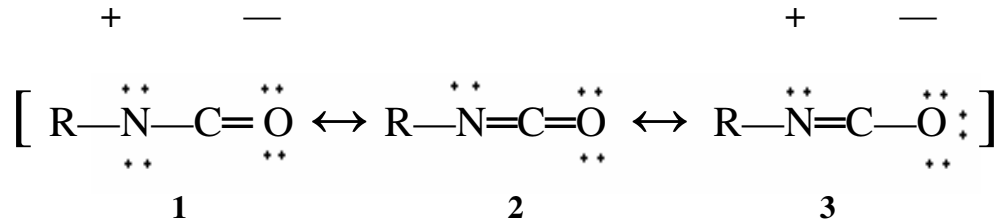
Renklendirici (pigment) olarak su ihtiva etmeyen, çinko oksit, kurşun kromatın titanyum dioksitle kombinasyonları kullanılır. Bu bileşikler, şeffaf ve parlak filmler elde edilmesini sağlar.

Selüloz asetat butirat, silikon vinyl, VAHG gibi birleşikler film üzerinde oluşacak hava kabarcık ve deliklerini UV absorblayıcıları ve anti oksidanlar, filimin renk değiştirmesini önlemek için kullanılırlar. Plastifiyanlar, jelleşme süresini artırmak filmin özelliklerini iyileştirmek için, nötral moleküler elek, üretan sistemiyle suyu tutmak amacıyla kullanılır.

2.2. İZOSİYANATLAR

İzosiyanatlar, 1849 yılında wurtz tarafından sentezlenmişlerdir. İzosiyanatların üretiminde en uygun yöntem, uygun aminlerin veya onların hidroklorürlerinin fosgen ile birlikte, bir çözücü fazı içerisinde reaksiyona sokulmasıdır. Bu amaçla tolüen ve o-diklorobenzen gibi çözücüler sıklıkla kullanılmaktadır,

İzosiyanatlar, yüksek miktarda doymamış —N=C=O grubu ihtiva eden ve birçok bileşiklerle reaksiyona girecek kadar reaktif bileşikleridir. Bunun yanında kendileri ile reaksiyona girebilirler. İzosiyanatlar, aktif hidrojen taşıyan (oksijen veya nitrojen atomları ile reaksiyona giren, bütün bileşiklerle reaksiyona girerler. İzosiyanat grubunun elektronik yapısı ve sahip olduğu rezonans olasılıkları aşağıda 1, 2 ve 3 te gösterilmiştir



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.



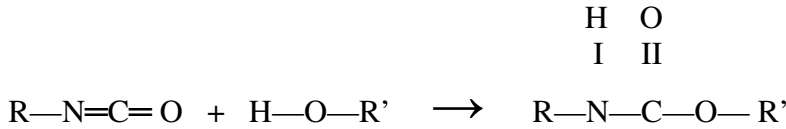
Genellikle bu katılma ürünü oldukça kararlıdır ancak bazı durumlarda daha az kararlılık gösterebilirler ve bu az kararlılık da başlangıç reaktanlarının oluşmasına yada başka ürünlere dönüşmesine sebep olabilir.

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

2.2.1 İZOSİYANAT GRUBU KİMYASAL REAKSİYONLARI

1.) İzosiyanat Alkol - Fenol Reaksiyonu :

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



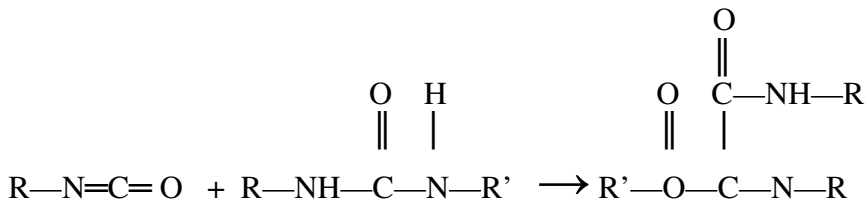
Genel olarak, üretanların oluştuğu reaksiyonların hızı aşağıdaki sıraya göre azalır .

Primer alkoller > Sekonder alkoller > 2-Alkoksietanoller > 1-Alkoksi- 2 Propanoller > tersiyer alkoller .

Bu sıralama içerisinde özellikle tersiyer alkollerden elde edilen üretanlar çok kararlı değildirler. Isıtıldıkları zaman alkol ve izosiyanat yerine CO₂, alken ve amin vermek üzere bozunurlar.

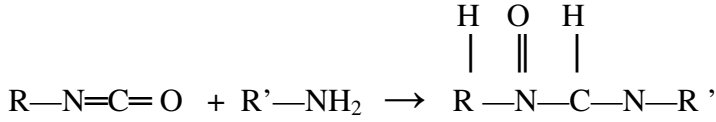
2.) İzosiyanat – Üretan Reaksiyonu :

Üretanlar; İzosiyanat ile allofanatları oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyon alkollerle verdiği reaksiyondan daha yavaştır.



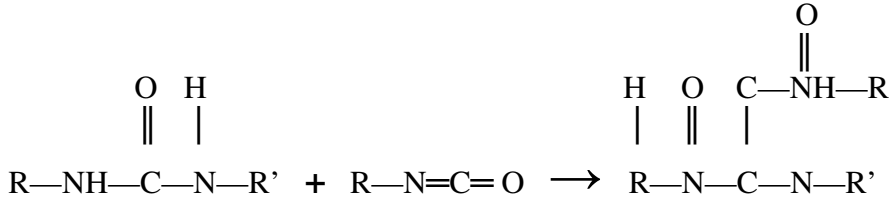
3.) İzosiyanat – Amin Reaksiyonu :

İzosiyanatlar Primer ve sekonder aminler ile hemen reaksiyon vererek substitue üre şeklinde ürünler verirler. Reaksiyon hızı alkoller ile olan reaksiyon dan daha hızlıdır.



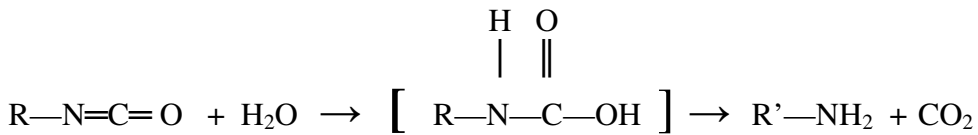
4.) İzosiyanat – Üre Reaksiyonu :

İzosiyanatlar üre ile biüret oluşturmak üzere reaksiyona girerler. Biüret oluşumu üreten oluşumundan daha yavaş ancak allofanat oluşumundan daha hızlıdır.



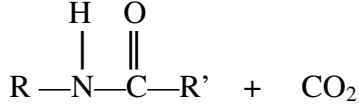
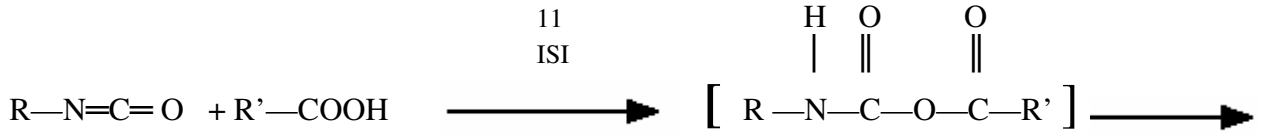
5.) İzosiyanat – Su Reaksiyonu :

İzosiyanatlar su ile reaksiyona girdiklerinde kararlı olmayan ve CO₂ ile kolaylıkla amine dissosiyasyon yapan karbamik asiti verirler. Aminler sudan çok daha reaktiftir ve ikinci bir izosiyanat varlığında su da üre oluşturur. İzosiyanatlarla suyun reaktivitesi sekonder alkolünkine benzer. (aminden yavaş / üreden hızlı)



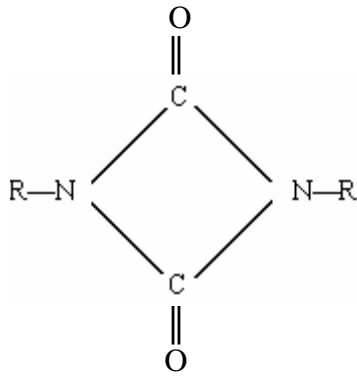
6.) İzosiyanat – Karboksilik Asit Reaksiyonu :

Karboksilik asitler izosiyanatlar ile amid ve CO₂ vermek üzere reaksiyona girerler. Bu reaksiyonun hızlı yürümesi için sıcaklık gerekmektedir.

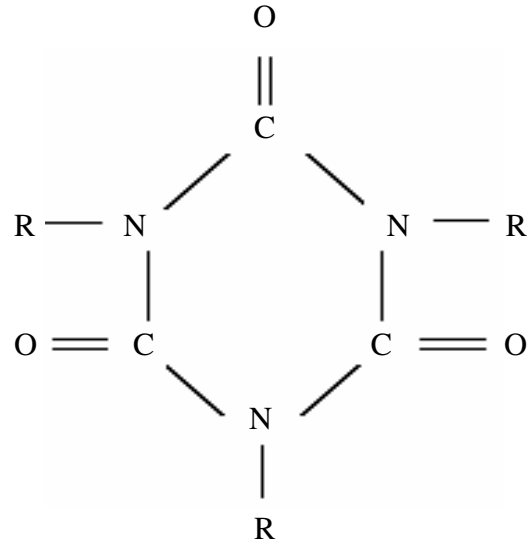


7.) İzosiyanat – İzosiyanat Reaksiyonu :

İzosiyanatlar birbirleri ile dimer (üretdionlar) ve trimer (izosiyanür) vermek üzere reaksiyona girerler. İzosiyanatların izosiyanüre dönüşümü bazı tersiyer aminler tarafından katalizlenir. Aynı zamanda alkollere izosiyanat ile reaksiyona girdiğinde özellikle amin katalizörler varlığında izosiyanatların bir kısmı alkol ile ürethan oluşumundan ziyade trimerlere dönüşür.



Üretdion



İzosiyanür

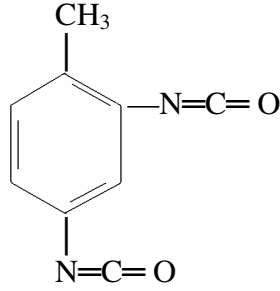
2.2.2 AROMATİK Dİ VE POLİ İZOSİYANATLAR :

Di İzosiyanatlar Primer aminlerin fosgenasyonları ile elde edilirler. Bu işlem iki aşamada olur. Düşük sıcaklıkta amin çözeltisi fosgenle reaksiyona sokulur. Bu karışım 120 – 150 ° C de ilave fosgen ile tekrar reaksiyona sokulur. Ardından distilasyon ile saflaştırılarak diizosiyanatlar elde edilir.

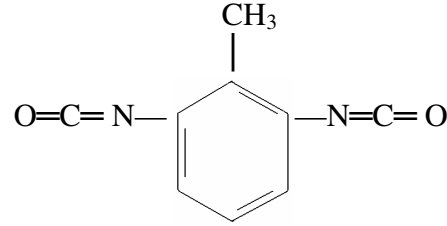
En çok kullanılan ticari aromatik izosiyanatlar Toluen di izosiyanat (TDI) ve 4,4 Difenilmetan Diizosiyanat (MDI)

2.2.2 /A TDI :

TDI renksiz sıvı (Kaynama noktası 120 ° C) ve yapısında % 80 - % 20 oranında 2,4 – 2,6 izomerini bulunduran yapıdadır.



2,4 TDI



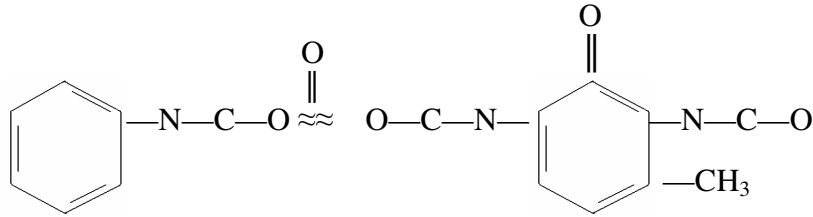
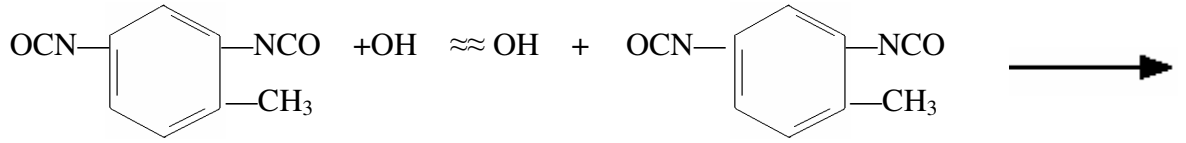
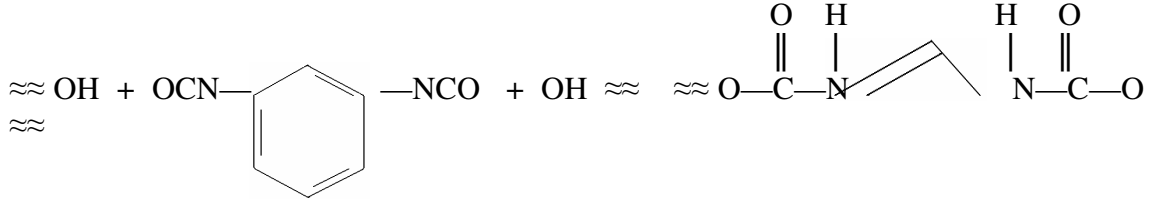
2,6 TDI

TDI düşük maliyetlere sahip olmasına rağmen oldukça toksik bir malzemedir. Bu nedenle özellikle yüzey örtü malzemeleri ve kaplamalarda reçine imalatında kullanılmasına rağmen nihai ürün formülasyonlarında kullanılmaz. Reaktif olmayan izosiyanat gruplarına ihtiyaç duyulan yüzey kaplama uygulamaları için TDI yüksek fonksiyonlulu ve yüksek molekül ağırlıklı türevlerine dönüştürülür. Bu sayede özellikle yüksek molekül ağırlığı sayesinde toksik etki azaltılır.

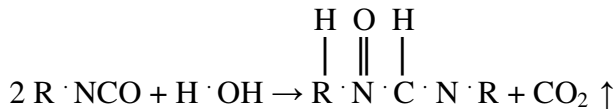
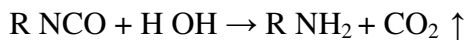
Yüzey kaplamalarda TDI ın iki ayrı türevi kullanılır. İlkinde izosiyanür türevi mevcut olan TDI ile trimerize edilir. Ön polimer (pre-polimer) olarak adlandırılan ikinci grupta ise polihidroksi bileşikleri ile TDI aşırısının etkileşmesi yöntemi ile yapırlar ve geniş oranda kullanılırlar.

Ön polimer oluşturmak üzere herhangi bir polihidroksi bileşiği TDI ile reaksiyona sokulabilir. Genellikle, düşük molekül ağırlıklı hidroksil sonlu polyesterler yada triol ve diol karışımları kullanılır. Güvenlik için ön polimerler içinde reaksiyona girmemiş TDI seviyesi çok düşük olmalıdır. Bu sebeple polyesterin yada diol-triol'un fazlası kullanılarak reaksiyonun tamamlanması sağlanır. Fakat zincir uzaması (TDI moleküllerinin bazılarının N=C=O gruplarının her ikisiyle reaksiyonu) sebebiyle ürünlerin molekül ağırlığı kaçınılmaz olarak artacaktır. O yüzden düşük molekül ağırlıklı ön polimerlere ihtiyaç olduğu zaman alternatif bir proses kullanılır. Bu proseste polihidroksi bileşikleri çoğunlukla trimetilolpropan (TMP)2,4 TDI' ın büyük miktarda aşırısı ile reaksiyona sokulur ve sonrada TDI fazlası uzaklaştırılır. Böylece oldukça düşük seviyelerde olan serbest TDI ve minimum zincir uzamasına ulaşılabilir .

İzosiyanat gruplarının hidroksil grupları ve su ile reaksiyonları da oldukça önemlidir.



Birinci reaksiyonda üretan formasyonunda 2 reaktan bağlanırlar. İkinci reaksiyonda; iki üretan grubu taşıyan ve 2 serbest – NCO grubu ihtiva eden ve serbest – NCO grubu ile biten ön polimerler vardır. Bu yüzden izosiyanatların su ile reaksiyona girmelerini engellemek için ortamda amin grupları bulunduğunda CO₂ gazı ortaya çıkar.



Bu reaksiyonlar çok hızlı meydana gelirler. İlk oluşan amin grubu ikinci reaksiyonu katalizler ve proses içinde kendisini tüketir. Ancak CO₂ özellikle kaplama malzemesi üretiminde filmin içinde dağılarak kurduğunda film üzerinde kabarcıklar oluşturur ve bu istenmeyen bir durumdur. Bu reaksiyonlar oda sıcaklığında meydana gelirler.

Özellikle kaplama malzemesi olarak kullanılan ürethanların üretiminde, hammadde olarak kullanılacak olan izosiyanat ve poliollerin 2 veya 3 fonksiyonel grubunun olması gerekmektedir. Komponentlerin 3 ya da daha fazla fonksiyonellikleri dallanmaya sebep olur. Komponentler kaplamada kullanılacak solventlerde çözülebilmelidir. Difonksiyonel reaktanlar lineer ya da zincirsel polimerler oluştururlar ki; bunlarda polimer oluştuktan sonra solventlerde çözünebilirler. Eğer reaktanlar 3'den fazla fonksiyonelliğe sahiplerse çapraz bağlı ürethanlar oluşturular ve bunlar ancak bazı solventlerde çözünebilirler. Lineer polimerler (çapraz bağlı olmayan) yumuşak, esnek olmalarına rağmen aşındırıcı (destructif) çözücülere karşı çok az dayanımlıdır. Mono fonksiyonel materyaller polimerlerin büyümesi (genişlemesi) ve zincirlerin durdurulmasında hiç rol oynamazlar. Alifatik alkoller spesifik amaçlar için kullanılırlar; İstenmeyen izosiyanatların reaksiyon sonunda uzaklaştırılması, ürünün kararlılığının sağlanmasına yararlar. Fenoller ısı-reaktif sistemlerde -NCO gruplarının bloke edilmesi için kullanılırlar.

2.2.2 /B MDI :

MDI, erime noktası 37°C olan, oda sıcaklığında dimerize eğiliminde olan katı bir bileşiktir. 0°C da saklanarak dimerizasyonun engellenmesi sağlanabileceği gibi 40-50°C da sıvı durumda da saklanabilir. MDI genellikle rijit köpük, elastomer ve bazı kaplama malzemelerinin üretiminde kullanılır. Aromatik izosiyanatlar, ürethan polimerlerin güneş ışığında sarılaşmasına neden olduğu için zaman zaman bu nedenle tercih edilen bir monomerdir.

2.2.3 Alifatik İzosiyanatlar :

Alifatik izosiyanatlar, aromatik izosiyanatlardan daha pahalıdır ve istendiğinde büyük renk kararlılığı ve dış dayanıklılık vermek üzere kullanılırlar. Kullanılan ilk ticari alifatik izosiyanat 1,6-hexametilen Diizosiyanat (HDI), $\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$, renksiz sıvı 10mm Hg basınçta ve 127°C kaynayan bir bileşiktir. TDI ve MDI' ya oranla daha az reaktiftir. Bundan başka, isophoron Diizosiyanat (IPDI), bis (4-izo-siyonosiklo heksil) metan (H_{12}MDI), tetrametil-m-ksiliden Diizosiyanat (TMXDI) ve isopropendimetilbenzilizosiyanat (TMI) diğer bazı izosiyanat bileşikleridir.

Alifatik izosiyanatların reaktifleri kalay, kurşun, bizmut, çinko, demir, kobalt gibi metal bileşiği katalizörlerle aromatik izosiyanatlarınkine eşitlenebilir veya geçebilir.

2.3 HİDROJEN DONÖRLER :

İki veya daha fazla aktif hidrojen taşıyan bileşikler, ürethan reaksiyonunun başlaması için yeterli hammadedir. Bu gruplar OH, NH, COOH, SH veya bunların kombinasyonları ile meydana gelen gruplardır. OH grubu taşıyanlar polioller, NH grubu taşıyanlar ise genel olarak aminler olarak adlandırılırlar. Birden fazla hidrojen taşıyan komponent'in içindeki bazı hidrojenler diğerlerine göre daha reaktiflerdir. Genellikle azot atomu yanında bulunanlar daha reaktiflerdir.

Reaktiflikleri; bileşiğin fonksiyonlitesine, alifatik veya aromatik oluşuna, saflığına (özellikle içerdiği su miktarına) bağlıdır. Ayrıca üretilecek polimerin özellikleri seçilen hidrojen donörlü hammaddenin özelliklerine bağlıdır;

Düşük fonksiyonelliğe sahip hammaddeler; düşük reaktivite, yüksek uzama, yüksek elastikiyete, su, sıcaklık, asit, tuz, sülfür, halojen ve çözücülere karşı yüksek dayanıma sahip, lineer polimerleri düşük maliyetlerle meydana getirirlerken, yüksek fonksiyonelliğe sahip hammaddeler ise bu özelliklerin tam terslerine sahip polimer oluştururlar.

Hidroksil grubu taşıyan bileşikler dört ana grup altında toplayabiliriz.

2.3.1. Hidroksil Grubu İle Biten Poliesterler

Birçok üretilen üretiminde kullanılan hidroksil grubu taşıyan bileşikler hidroksil grubu ile biten polyesterlerdir. Özellikle de esnek ve rijit köpük üretiminde kullanılanlar; adipik asit, ftalik anhidrit, dimer asit ve monomerik alkoller ve triollerdir. En çok kullanılan glikoller, etilen, propilen, 1,2-butilen, 1,4-butilen ve 1,6-heksilen glikollerdir. En çok kullanılan trioller trimetilolpropan (TMP), gliserol ve 1,2,6 heksanetrioldür. Poliester içindeki artan triol miktarı, üretilen daha fazla rijitlik, sertlik, ısı ve kimyasal dayanım ve düşük uzama göstermesine neden olur. Üretilen üretiminde kullanılacak poliesterlerde, düşük asit sayısı (genellikle 1-4) ve düşük su miktarına sahip olması istenir.

TMP, üç Primer alkol grubu içeren, beyaz renkli ve kristal yapıdadır. 57-59°C da eriyen, suda alkolde, asetonda kolayca çözünebilir, alifatik ve aromatik hidrokarbonlarda çözünmeyen. Hidroskobik bileşiktir. TMP, formaldehitin butraldehit ile alkali şartlar altında kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilirler, suda çözünebilirliği yüzünden sulu reaksiyon karışımından yeterli derecede kristallendirilemezler[12]. Hidroskopik özelliğinden dolayı, kullanılmadan önce Karl Fisher yöntemi ile analiz edilerek su miktarı hesaplanır ve %1'den fazla su tutmaması istenir.

Ftalik anhidrit ve izoflatik asit komponentlerin poliester içindeki varlıkları, oluşan üretilen polimeri içindeki sıcaklık dayanımını ve daha büyük rijiditeye sahip olmasını sağlar.

2.3.2. Poliester Diolleri Ve Poliolleri

Ticari olarak kullanılan poliesterler baz katalizör ilavesiyle alkil oksitlerden elde edilen (propilen, etilen, butilen oksit) di veya poli fonksiyonel alkollerdir. Üretilen üretiminde çoğunlukla hidrofobik polimer istendiğinden, propilen oksit ya tek başına kullanılır yada etilen oksit (karışımında %10 dan daha azdır) ile beraber kullanılır. Alkoller, glikol, triol, heksitol, oktöl ihtiva eden poli eterlerin (propilen, glikol, gliserin, TMP, sorbitol gibi) üretiminde kullanılır. Bunlara örnek olarak Polipropilen glikol, poli(1,4 oksibutilen) glikol verilebilir.

4 yada daha fazla fonksiyonellikleri bulunduğu rijit köpük üretiminden başka polieter diol ve triolleri ile kombinasyonları ile esnek köpükler, kaplama malzemesi, kauçuk ve elastomerlerin üretiminde kullanılırlar. Polieter diolleri, öncelikle ön polimer bazlı esnek köpükler, termoplastik elastomerler ve fiberlerin üretiminde kullanılır.

2.3.3. Hidroksil Grubu İle Biten Hidrokarbon Polimerleri

Çok yüksek molekül ağırlıklarına sahip olduklarından, ticari olarak düşük molekül ağırlıklı hidroksil grubu ile biten polibutadienler ve hidroksil grubu taşıyan butadienin homopolimer ve kopolimerleri kullanılır. Butadienin homopolimeri yaklaşık 2500-3500

molekül ağırlığına sahiptirler ve hidroksil fonksiyonellikleri 2,1-2,6 dır.Hidroksil grubu ile biten butadienin homo ve kopolimerleri, üretan elastomerleri, kauçukların hazırlanmasında ya da modifiye edilmelerinde kullanılır.

2.3.4.Hidroksil Taşıyan Graft Kopolimerler

Poliakrilonitril zinciri taşıyan poli eterlerin graft kopolimerleri, esnek köpüklerin üretiminde kullanılırlar.Bu “polimer-polioller” akrilonitril gibi vinil monomerlerin “in si tu” yerinde polimerizasyonundan oluşur.Bu komponentle oluşan köpükler, çok iyi esnek yorulma özellik gösterirler.

NH₂ grubu taşıyan bileşiklere benzadin, etilendiamin, dietilentriamin, NH₂ ve OH grubu taşıyan bileşiklere dietanolamin, trietanolamin, HS grubu taşıyanlara, sülfonoamid, thiodiglikol, thioüre verilebilir.

2.4. KATALİZÖRLER :

Katalizörler üretan üretiminde kimyasal reaksiyon hızını artırmanın yanında, zincir büyümesine, uzamasına, çapraz bağın oluşmasına ve nihai ürünün özelliklerine etki ederler. Aynı zamanda hidroksil-izosiyanat reaksiyonu (zincir büyüme reaksiyonu) ve esnek köpük üretiminde izosiyanat su reaksiyonu (köpükleşme reaksiyonuna etki ederler. Katalizörler poli üretan üretim prosesinde yeterince saf polimer elde edilmesinde de kullanılırlar. Bu işlem —OH bağının kopması ve reaksiyon sırasında meydana gelen diğer kararsız bileşiklerin polimerizasyon sonrası ürünle ve reaksiyona girmemiş hammaddeler ile reaksiyona girmesini önlemek suretiyle olur.

Katalizör toplam hammadde miktarının ortalama %0,1 – 0,5’ i oranında kullanılır. Daha yüksek oranlarda katalizör kullanımı ürün viskozitesini etkileyecek, oluşan fazla kıvamlı yapı nedeniyle uygulama problemleri yaşanmasına neden olacaktır.

En çok kullanılan katalizörler; tersiyer aminler ve metal bileşikli katalizörlerdir. Tersiyer aminler kimyasal yapılarına göre farklı oranda katalitik etki gösterirler. Aminlerin kovalenslikleri arttıkça ve amino azotun sterik koruması azaldıkça rölatif katalitik aktiviteleri artar. En çok kullanılan tersiyer amin katalizörler: Trietilen diamin, N- alkil morfolin, Tetrametilen diamin, tetrametil 1,3 bütan diamin, Dialkil alkonolamin lerdir.

Amino bazlı katalizörler NCO/OH ve NCO/NH₂ arası sitemlerde çok etkilidirler ve metal katalizörlere göre reaksiyonları daha kolay kontrol edilebilir.

Metal bazlı katalizörler ise toplam hammadde miktarının % 0,05 i sisteme kadar katılırlar. En sık kullanılan metal katalizörler kalay okteat, kalay oleat, kurşun benzoat, kobalt naftenat (%6 lık), kobalt benzoat (%6 lık) dır. Metal katalizörler içerisinde sadece kurşun bileşikleri trimerizasyon oluştururlar.

Yüzey örtü maddesi ve kaplama ürünü olarak kullanılacak poliüretanlarda katalizör olarak pek çok metal türevi kullanılmakla birlikte özellikle Dibutylkalay Dilaurat (DBKDL) kullanılır. Çözücülerde geniş alanda çözünürlüğü düşük maliyeti, renksiz oluşu, yüksek katalizör performansı nedeniyle tercih edilir. DBKDL allofanat biçimine

ve/veya trimerizasyona kaymaksızın reaksiyonun üretan oluşumu yönünde ilerlemesini sağlar. DBKDL katalizör olarak kullanıldığında ortaya çıkan ürün sadece üretandır.

2.5 PRE-POLİMER (ÖN POLİMERLER):

Ön polimerler poliüretan teknolojisinin her dalında ve bağımsız olarak uygulanabilecek bileşikler olarak önem kazanır. Polioller ile izosiyanatların monomerik ürünleridir ve genellikle yüksek olmayan bir molekül ağırlığına reaktif —OH ve daha çok reaktif —NCO grubuna sahiptirler. Seyreltilerek reaktif grupları koruduklarından dolayı daha sonraki her bir polimer üretim aşamasında polimer yapılarının daha düzgün olmasını sağlarlar. (üretan/ akrilik Hibrit polimer üretiminde kullanılırlar.) aynı zamanda monomerleri buhar basıncından korumaları ve ölçüm cihazlarının kullanım kolaylığını sağlamaları diğer avantajlarıdır.

Pre-polimer hazırlığında en önemli konu bitmiş ürün içerisinde istenmeyen monomer varlığının engellenmesi için dikkatli hazırlanmaları gereğidir. Bu amaçla pre-polimer üretiminde reaksiyona girecek —OH ve —NCO gruplarının stokiometrik tainlerinin oldukça iyi hesaplanması gerekir.(Ön polimerde reaksiyona girmemiş monomer miktarının toplam ürün miktarının % 1' inin altında olması istenir. ASTM-2 standartlarına göre ön polimerin serbest monomer oranı, ortamda su buharı olması durumunda % 3 ila %10 dur.)

2.6. ÜRETAN-AKRİLİK HİBRİT POLİMERLERİ (HPD)

Üretan bazlı Yüzey kaplama ürününün temel yapısı ekonomi/performans kriterleri birlikte değerlendirildiğinde aşağıda irdeleneceği üzere Üretan-akrilik hibrit polimerlerinden (HPD) (Üretan-akrilik hibrit polimer dispersiyonu) oluşturulması gereği ortaya çıkar.

Üretan-akrilik hibrit polimer dispersiyonu bazlı bir kaplama tek başına poliüretan dispersiyonlarından (PUD) da, akrilat emülsiyonlarından da çok açıdan avantajlara sahiptir.

Ancak günümüzde bu tarz kaplamalarda ortaya çıkan en önemli dezavantaj poliüretan ve Üretan-akrilik hibrit polimerinde kimyasal formülde minimum %3 ila %15 arası bulunan N-Metilprolidon (NMP) dır. NMP' un genel olarak Avrupa ve Amerika'da kullanımı istenmemektedir (Mutajenik etki nedeniyle). Bu amaçla NMP içermeyen ürünlere talep artmaktadır. Buna rağmen NMP içermeyen solvent bazlı kaplamalar içerisinde yine NMP' ye paralel özelliklere sahip solvent içeren melez yada üretan polimerler kullanılmaktadır.

Buna karşın geliştirilen solventsiz ürün çalışmalarında elde edilen sonuçlarda solventli kaplama ürünleri kadar etkili nüfuz etme özelliği (ıslatma) ve uygun camısı geçiş sıcaklıkları sağlanabilmektedir. Buna karşın NMP'siz ürünler uygun film oluşturmak için belirli miktarda solvent içeriğine ihtiyaç duymaktadır.

NMP içermeyen ürünlere yapılan söz konusu solvent katkısı mükemmel esneklik yüksek kaplama performansı sağlamaktadır.

Solvent içeren ve NMP'siz versiyonlar benzer miktarda katı içeren formülasyonlar için benzer miktarda viskozite ortaya çıkarırlar. Ancak ilginç olan molekül çapı olarak bakıldığında NMP içermeyen polimerin NMP içerene göre daha küçük molekül çapına sahip olduğunun tespit edilmiş olmasıdır. Tüm dağılımlarda 200 nm üzerinde partikül çapı görülmemiştir. Ortalama partikül büyüklüğü ise 75-80 nm arası tespit edilmiştir. Farklı polimer türlerine göre partikül çapları ise aşağıdaki gibidir. (¹)

Hibrit A	Hibrit B	Hibrit A solventsiz	Hibrit B solventsiz
81 nm	77 nm	79 nm	78 nm

Tüm bunlarla birlikte tüm hibritler benzer asit sayılarına ve nötralizasyon derecelerine sahiptir. Partikül sayılarının benzerliği NMP miktarı ne olursa olsun (ağırlıkça %6'nın üzerinde olmak kaydıyla) ortalama molekül çapının zeta potansiyeliyle belirlendiğini gösterir. Ek olarak HPD partikül boyutu dağılımı muhtemelen benzer viskozite ve katı madde oranı ile açıklanabilir. NMP eksikliği ve düşük oranda atık monomer içeriği nedeniyle NMP içermeyen HPD'ler solventli HPD'lere kıyasla oldukça düşük oranda koku içerir.

Termoplastik poliüretanlar özellikle; gösterdikleri mükemmel fiziksel dayanıklılık ve kimyasal dayanımları ile bilinirler. Ancak solvent bazlı poliüretan kaplama ürünleri geleneksel kaplama yöntemleri ile uygulanabilmesi açısından yüksek oranda uçucu organik madde içerirler. Solventsiz Üretan-akrilik hibrit polimerleri (HPD) yada poliüretan dispersiyonları (PUD) ise önemli oranda düşük miktarda VOC (Volatile organic compounds)' e ihtiyaç duyar. Bu nedenle tek komponentli kaplama ürünü olarak; ahşap (zemin ve mobilya), plastik, deri, metal ve beton yüzeylerde tercih edilmektedir. Söz konusu kaplamaların üstün fiziksel özelliklerinin kaynağı olarak moleküler yapısı ve sert / esnek morfolojik yapısı görülmektedir. Bu yapı özellikle akrilik-üretan hibrit bazlı kaplama ürünlerinde çizilmeye karşı yüksek yüzey sertliği ve darbeye karşı esnek film yapısı olarakta açıklanabilir.

2.7. DOĞRU ÜRETAN VE AKRİLAT GRUPLARININ SEÇİLMESİ :

Poliüretan kaplamalar genellikle; üretan üzerine diizosiyonat ve poliöl karışımının fazlasının katılmasıyla üretilirler. (Madde 2.1) Su bazlı diamine katılmasıyla izosiyonat ve suyun fazlasının çıkmasıyla reaksiyon tamamlanır ve yüksek molekül ağırlıklı, yüksek zincirli poliüretan elde edilir. Dağılmış poliüretan dispersiyonu Karboksilik asit grubu poliöl ile birleşir ve son olarak amine grubuyla nötrale edilir.

Poliüretan aromatik yada alifatik yapıda seçilebilir. Önemli olan konu Aromatik Poliüretanın renk olarak düşük oranda sarı olması istenen uygulamalara da cevap vermemesi ve Alifatik Poliüretanın direkt yada indirekt güneş ışınına karşı zayıf karakter göstermesidir. Aynı zamanda Alifatik Poliüretanın yüksek fiyat yapısı en önemli dezavantajdır. Yapılan çalışmalarda özellikle bu maliyetin azaltılması ana amaç olmaktadır. Dünya üzerinde kullanım bulan en önemli yöntem Alifatik Poliüretanın akrilik polimer emülsiyon ile karıştırılarak kullanılması ve bu sayede maliyetin aşağı çekilmesidir. Ancak söz konusu karışım nedeniyle elde edilen kaplama malzemesinin genel özelliklerinde Poliüretanın bilinen özelliklerine göre düşüş gözlemlenir. Kullanılan Akrilik emülsiyonu oranına bağlı olarak tespit edilen performans düşüşü ileriki bölümlerde tartışılmıştır. Oluşabilecek muhtemel sonuç; genellikle moleküler

seviyede Akrilik emülsiyonun poliüretan polimer içerisinde çözülmesi şeklinde olacaktır. Bunun sonucu olarak polimer film boyunca ayrılmış 2 faz şeklinde görülebilir. Alınan sonucun morfolojik anlamda yapısı ile performansı tartışılmalıdır.

Sonuçta yukarıda sözü geçen şekilde elde edilen ekonomik avantaja (üretilebilir maliyetlere ve pazar şansına) ve poliüretanın yüksek özelliklerine sahip Akrilik-poliüretan polimer hibrit sistem olarakta adlandırılır.

Hibrit sistemler, Akrilik ve poliüretan polimerlerin özelliklerini tek bir yapıda birleştirir. Ana hatlarıyla proses akış diyagramı basitleşmiş olur.

Üretan-akrilik hibrit polimerleri genel olarak iki ayrı yöntem ile hazırlanır (Type1 ve Type2).

- Birinci türde önceden hazırlanmış poliüretan dispersiyonu içerisine akrilik monomer katılır.
- İkinci türde ise poliüretan pre-polimerin içerisine katılır. Karışım su ortamında karıştırılır, üretan ve akrilik polimerizasyonu aynı zamanda sağlanır.

Üretan ve akrilik polimerler hibrit içerisinde küçük bir karıştırma ile iyi bir uyum ve birleşebilirlik gösterirler. Mekanik dayanım testlerinden elde edilen hibrit oldukça iyi sonuçlar alır. (²)

2.8. HİBRİT HAZIRLAMA YÖNTEMİNİN PERFORMANSA ETKİSİ

Daha önce bahsedilen temel hibrit hazırlamada performansa etki basit karışımla açıklanmaktaydı. Bu bölümde izlenen ise film tabakasının gerilme dayanımı tek tek kullanılan polimerlerin dayanımına ve kullanılan hibrit türlerinin oranında doğrusal oranda bağlıdır. Karışım ve hibrit eşit oranlarda üretan ve akrilik polimer içerir. Genel anlamda poliüretan polimerlerin akrilik polimerlere göre daha iyi gerilme dayanımına sahip olduğu bilinmektedir. Tek tek poliüretan ve akrilik reçinenin basit karışımı ile oluşan polyesterin gerilme dayanımının sıradan polimerlere oranla bile düşük olduğu bilinmektedir. Ancak hibrit polimerin gerilme dayanımı hem karışım ürüne hem de poliüretan ve akrilik polyesterlere göre oldukça yüksektir.

Poliüretan polimerlerin akriliklere göre oldukça yüksek gerilme dayanımına sahip olduğu bilinmektedir. Ancak hibrit olmayan basit karışım polimerlerin gerilme dayanımı bilinen vasat polimerlerin dahi altında tespit edilmektedir. Diğer yandan hibrit polimerler oldukça yüksek gerilme dayanımı göstermektedirler.

Dikkate değer olan bir diğer sonuçta özellikle 2.tür hibrit polimerlerin gerilme dayanımının yapılan testler sonucu hemen hemen poliüretan gerilme dayanımına eşit olarak tespit edilmiş olmasıdır. Benzer sonuçlar hibrit polimerlerin diğer özelliklerinin incelenmesinde de elde edilmiştir. Özellikle akrilik/üretan polimer sistemlerin mükemmel şekilde yüzey düzgünlüğü elde edilmiştir.

Tipik poliüretan ve Üretan-akrilik hibrit polimer reçinelerde genelde aprotic solvent olarak N-Metilprolidon kullanılır. NMP poliüretan pre-polimerlerinin aşamasında

DMPP (Dimetilolpropionik asit)'nın çözülmesinde önemlidir. Karboksilik asit-poliol, poliol-diizosiyanate karışımında hemen hemen hiç çözünmez. Nispeten yüksek kaynama noktasına sahip olan NMP proseten kolaylıkla uzaklaştırılmaz. Bu nedenle son üründe elde edilen polimerde bulunur.

Son üründe bulunan NMP miktarı üretilen polimere göre farklılık gösterir. Genelde NMP oranı poliüretan da %10 ila %15; hibritlerde %3 ila %8 arası değişir. Son ürünün film yapısında NMP coalescing solvent davranışı gösterir. Ancak NMP ve yüksek oranda artık akrilik monomerler istenmeyen koku oluşumuna ve yerel düzenlemelere çevre ve sağlık açısından uyumsuzluğa neden olur. Bu nedenle üretilen son ürün piyasa kaygıları açısından NMP içermeyen ve mümkün oldukça az atık akrilik monomer içeren yapıya ve NMP içeren polimerler kadar iyi performansa sahip olmalıdır.

Konunun önemi nedeniyle özellikle bu aşamada NMP içermeyen ikinci tip üretan/akrilik polimerlerin özelliklerinin ve performansını tartışmak gerekir.

Bu amaçla yapılacak kaplama formüllerinde ve elde edilecek kaplama ürünlerinde özellikle solventsiz akrilik/poliüretan reçinelerinin performanslarının değerlendirilmesi önemlidir. Gerek Pazar kaygıları gerekse yasal düzenlemeler nedeniyle solventsiz kaplama formüllerinin ekonomi ve performans kriterleri dikkate alınmalı, elde edilen kaplama formülleri hem ekonomik maliyetler ve ticari olarak hammaddelerinin temin edilebilirlik durumu, hemde fiziksel ve kimyasal özellikleri ve performansları açısından bir kıyaslamaya tabi tutulmalıdır.

3.MALZEME VE YÖNTEM

3.1 KİMYASAL MADDELER

Üretan-akrilik hibrit polimerler (Hibrit A, Hybridur 570; Air Products, Hibrit B, Hybridur 580; Air Products, Solventsiz Hibrit A, Hybridur 870; Air Products, ve Solventsiz Hibrit B, Hybridur 878; Air Products,), NMP, DMM, Yüzey aktif (BYK-346; BYK Chemie), Köpük kesici (Surfynol DF-58; Air Products, BYK-024; BYK Chemie) DPNB (Dowanol DPnB, DOW Chemicals), Texanol Alkol ester, (2,4-Trimetil-1,3-pentanediol; Eastman), TiO₂ pigment (TI-Pure R706; DuPont), pigment seyreltici (Disperbyk-190; BYK-Chemie), NaOH, Klorat, Etil alkol, İPA, MEK, Deterjan¹, Toluen.

3.2 DENEYSEL METODLAR

3.2.1 Farklı hibritlere ait kaplama nihai ürünlerinin hazırlanması :

Reaksiyonlar Tablo 3.1 - 3.2 - 3.3 ve 3.4 de verilen formüller eşliğinde 250 ml lik 3 boyunlu cam reaktörde yapılmıştır. Boyunlardan birine termometre takılarak sıcaklık kontrolü sağlanmıştır. Diğer boyunlardan biri hammadde şarjı, diğeri numune almak

için kullanılmıştır. Karıştırma için devir ayarlı mekanik karıştırıcı kullanılmış ve Tablolarda belirtilen karıştırma oranlarına uyulmuştur.

Oluşturulan film kalınlığının ölçülmesinde kalem tipi mikron metre kullanılmıştır.

Kaplama formülleri standart tekniklerle denenmiştir. Sadece yağı alınan metal yüzey hazırlığı ya da herhangi bir kaplama yapılmamış paslanmaz çelik (316-T) yüzeylere ayrı ayrı her bir kaplama formülü Draw-Down yöntemi ile uygulanmıştır. Ardından kaplamalı metal plakalar oda sıcaklığında 7 gün boyunca kurumaya bırakılmıştır. Formülasyona bağlı olarak 30 ila 76 mikron arası kalınlıkta kuru film tabakası elde edilmiştir. Kaplama kalınlıkları arasındaki farkın temel nedeni özellikle solvent içermeyen hibrit polimer formüllerinin sahip olduğu yüksek viskozitedir.

Pigmentli ve pigmentsiz kaplamaların performansının kıyaslanabilmesi için ise Tablo.3.5 ve Tablo.3.6 da verilen karışım oranları kullanılarak pigment kaplama ürünleri hazırlanmıştır.

3.2.2 Kaplama Formülasyonları

Tablo 3.1 : Hibrit A Kaplama Formülü

Yarı ürün karışımı:	Çözelti aşağıdaki gibi hazırlanır.
Ürün adı	Ağırlıkça yüzde (%w)
Solvent (a)	5.98
Yüzey aktif (b)	0.40
Köpük kesici (c)	0.21
Reçine Karışımı:	Uygun karıştırma sağlanarak katılmalıdır.
Hibrit A	79.76
Seyreltme:	Düz fırça yada rulo ya uygun akışkanlık sağlanmalıdır.
Su	13.65
TOPLAM:	100.00

Solvent (a) : DPNB , Yüzey aktif (b) : BYK-346 , Köpük kesici (c) : Surfynol DF-58 , Hibrit A : Hybridur 570

Tablo 3.2 : Hibrit B Kaplama Formülü

Yarı ürün karışımı:	Çözelti aşağıdaki gibi hazırlanır.	
Ürün adı	Ağırlıkça yüzde (%w)	
Solvent (a)		11.93
Yüzey aktif (b)		0.40
Köpük kesici (c)		0.21
Reçine Karışımı:	Uygun karıştırma sağlanarak katılmalıdır.	
Hibrit B		79.51
Seyreltme:	Düz fırça yada rulo ya uygun akışkanlık sağlanmalıdır.	
Su		7.95
TOPLAM:		100.00

Solvent (a) : DPNB , Yüzey aktif (b) : BYK-346 , Köpük kesici (c) : Surfynol DF-58 , Hibrit A : Hybridur 570

Tablo 3.3 : Hibrit A (solventsiz) Kaplama Formülü

Yarı ürün karışımı:	Çözelti aşağıdaki gibi hazırlanır.	
Ürün adı	Ağırlıkça yüzde (%w)	
Solvent (d)		2.15
Solvent (e)		5.49
Solvent (f)		1.93
Yüzey aktif (b)		0.05
Köpük kesici (g)		0.10
Reçine Karışımı:	Uygun karıştırma sağlanarak katılmalıdır.	
Hibrit A (solventsiz)		90,28
TOPLAM:		100.00

Solvent (d) : DPNB , Solvent (e) : DMM , Solvent (f) : Alkol ester, (2,4-Trimetil-1,3-pentanediol) , Yüzey aktif (b) : BYK-346 , Köpük kesici (g) : BYK-024 , Hibrit A (solventsiz) : Hybridur 870

Tablo 3.4 : Hibrit B (solventsiz) Kaplama Formülü

Yarı ürün karışımı:	Çözelti aşağıdaki gibi hazırlanır.	
Ürün adı	Ağırlıkça yüzde (%w)	
Solvent	(d)	4.13
Solvent	(e)	5.27
Solvent	(f)	3.71
Yüzey aktif	(b)	0.05
Köpük kesici	(g)	0.10
Reçine Karışımı:	Uygun karıştırma sağlanarak katılmalıdır.	
Hibrit B (solventsiz)		86.74
TOPLAM:		100.00

Solvent (d) : DPNB , Solvent (e) : DMM , Solvent (f) : Alkol ester, (2,4-Trimetil-1,3-pentenediol), Yüzey aktif (b) : BYK-346 , Köpük kesici (g) : BYK-024 , Hibrit B (solventsiz) : Hybridur 878

Tablo 3.5 : Pigment Kaplama Formülü (Hibrit A)

Malzeme Adı	Ağırlıkça Yüzde %
Reçinesiz karışım: Çözünme sağlanana kadar hafifçe çalkalanarak karıştırılır.	
Deiyonize Su	2.31
Pigment seyreltici (h)	2.74
Köpük kesici (g)	0.06
Karıştırmaya devam edilerek aşağıda belirtilen pigment katılır.	
TiO ₂ pigment (i)	22.85
Tam karışım sağlanana dek karışım hızı artırılabilir.	
60 ° C aşılmamalıdır.	
Hız düşürülür ve belirtilen miktarda Deiyonize su tam karışım sağlanana kadar çalkalanarak katılır.	
Deiyonize Su	2.03
Oluşan faz dağılına kadar karıştırılır	
Hybrid A	66.68
Hibrit'e aşağıda belirtilen 5 madde katılmadan önce yarı karışım iyi bir şekilde karıştırılır.	
Yüzey aktif (b)	0.13
Solvent (d)	1.67
Solvent (f)	1.50
Köpük kesici (c)	0.03
Son karışım : karışıma yavaşça reçinesiz karışım katılır ve homojen olana dek yavaş hızda karıştırılır.	
Toplam	100.00
Teorik Özellikler:	
Ağırlıkça katı oranı	% 52.4
Hacmen Katı oranı	% 41.2
Viskozite,	cP 500
PVC,	% 17.1
VOC,	lb/gal (g/l) 1.66 (199)
Yoğunluk	lb/gal (g/ml) 10.3 (1.23)

Pigment seyreltici (h) : Disperbyk-190, Köpük kesici (g) : BYK-024 , Pigment TiO₂ : TI-Pure R706 , Hibrit A : Hybridur 570
 Yüzey aktif (b) : BYK-346 , Solvent (d) : DPNB , Solvent (f) : Alkol ester, (2,4-Trimetil-1,3-pentenediol), Köpük kesici (c) : Surfynol DF-58 ,

Tablo 3.6: Pigment Kaplama Formülü (solventsiz Hibrit A)

Malzeme Adı	Ağırlıkça Yüzde %
Reçinesiz karışım: Çözünme sağlanana kadar hafifçe çalkalanarak karıştırılır.	
Deiyonize Su	2.15
Pigment seyreltici (h)	2.55
Köpük kesici (g)	0.06
Karıştırmaya devam edilerek aşağıda belirtilen pigment katılır.	
TiO ₂ pigment (i)	21.24
Tam karışım sağlanana dek karışım hızı artırılabilir.	
60 ° C aşılmamalıdır.	
Hız düşürülür ve belirtilen miktarda Deiyonize su tam karışım sağlanana kadar çalkalanarak katılır.	
Deiyonize Su	1.89
Oluşan faz dağılına kadar karıştırılır.	
Hibrit A (solventsiz)	65.12
Hibrit'e aşağıda belirtilen 5 madde katılmadan önce yarı karışım iyi bir şekilde karıştırılır.	
Yüzey aktif (b)	0.06
Solvent (e)	3.96
Solvent (d)	1.55
Solvent (f)	1.39
Köpük kesici (c)	0.04
Son karışım : karışıma yavaşça reçinesiz karışım katılır ve homojen olana dek yavaş hızda karıştırılır.	
Toplam	100.00
Teorik Özellikler:	
Ağırlıkça katı oranı	% 48.5
Hacmen katı oranı	% 36.9
PVC,	% 7.4
VOC,	lb/gal (g/l) 1.65 (184)
Yoğunluk,	lb/gal (g/ml) 10.1 (1.21)

Pigment seyreltici (h) : Disperbyk-190, Köpük kesici (g) : BYK-024 , Pigment TiO₂ : TI-Pure R706 , Hibrit A : Hybridur 570
Yüzey aktif (b) : BYK-346 , Solvent (d) : DPNB , Solvent (f) : Alkol ester, (2,4-Trimetil-1,3-pentenediol), Köpük kesici (c) :
Surfynol DF-58 , Solvent (e) : DMM

3.3 ANALİZDE KULLANILAN YÖNTEM VE CİHAZLAR

3.3.1 Film Oluşturma Özelliği

Madde (3.2.1) de belirtilen oranlara sadık kalarak üretilen kaplama ürünleri yine aynı maddede belirtilen paslanmaz çelik yüzeylere çekme (Drawdown) yöntemi ile uygulanmıştır. Çekme işleminde cam baget kullanılmıştır. Oluşan film tabakaları belirtilen kuruma süresi sonunda film tabakasının homojenliği, faz ayrımı, çatlak ve kanal oluşumu, yüzey pullanması / yüzey pürüzlülüğü, şeffaflık / opaklık açısından değerlendirilmiştir.

3.3.2 Kimyasal dayanımı

Kaplama performanslarını değerlendirmede kullanılan standart test yöntemleri Tablo.3.1.1'de belirtilmiştir. Leke testleri çekme yöntemi ile paslanmaz çelik plakalara kaplanmış olan kaplama ürününün üzerine uygulanmıştır. Kaplama oda sıcaklığında 24 saat boyunca kurumaya bırakılmıştır. 2-3 cm çapında lekeler ortaya çıktıktan sonra değerlendirme öncesi 1 saat beklenmiştir. Değerlendirmede lekelerin temiz kağıt havlu ile yapılan küçük bir silme işlemi ile yüzeyden alınıp alınmadığına ve kalıcı hasar yada iz bırakıp bırakmadığına bakılmıştır.

Dayanım testinde NaOH (% 10 w), Hipoklorit (% 5,25 w), Etil Alkol (% 50 w), IPA (% 98 v) ve Deterjan kullanılmıştır.

Selülozik ve sentetik tinerlere karşı dayanımı sınamak amacıyla ise kurumuş film tabakaları üzerine Toluen, Petrol eteri (White Sprits) uygulanmıştır.

Tablo 3.7: Kaplamanın performans karakteristiklerini geliştirmekte kullanılan test metodları

Özellikler	ASTM Test Yöntemi
Adezyon	D 3359
Dokunma Kuruma süresi	D 1640
Esneklik (mandrel bükmesi)	D 1737
Parlaklık	D 523
Sertlik	D 4366
Nem dayanımı (Cleveland)	D 2247
Daldırma dayanımı	D 870
Darbe dayanımı	D 2794
Solvent dayanımı (double rubs)	D 4752
Gerilme dayanımı	D 638
Min. film oluşturma sıcaklığı	D 2354

3.3.3 Minimum Film Oluşturma sıcaklığı (MFFT)

MFFT (Minimum film formasyon sıcaklığı) için 250 °C lik etüv kullanılmıştır. Solvent içeren akrilik/poliüretan Hibrit kaplamaların teorik MFFT değerleri 0 °C nin altında olduğundan (³) sadece solventsiz Hibrit kaplama formüllerinin MFFT değerleri üzerinde inceleme yapılmıştır. Teorik olarak verilen en yüksek hibrit MFFT si olan 62°C' ye (Solventsiz Hibrit B) etüv sabitlenmiş, her bir numune için kademeli olarak sıcaklık düşüşü sağlanarak minimum film oluşturma sıcaklıklarını tespit edilmiştir.

3.3.4 Sertlik Tayini

DIN 53 157' ye uygun sonuçlar veren König sayacı kullanılmıştır. Sarkacın iki parlatılmış Tungsten karbür bilyası, film üzerine 6° salınımı ile bırakılıp, 3° lik açığı aşamadığı ana kadar geçen süre saniye olarak belirlenmiştir. Sonuçlar König saniyesi cinsinden verilmiştir.

3.3.5 Adezyon Testi

Adezyon testi ASTM D3359-76 'ya uygun olarak geręekleřtirilmiřtir. Bu amaçla GS 10 tipi şebeke kesicisi ile film üzerinde kareler oluşturulmuş ve fırça ile süpürülmüştür. Kalan kareler sayılarak sonuç % adezyon olarak verilmiştir. (⁴)

3.3.6 Dokunma Kuruması Süresi

Dokunma kuruması testi ASTM D1640-69 'a uygun olarak geręekleřtirilmiřtir. Bu amaçla film tabakası üzerine temiz bir parmak ile dokunulmuş, ardından zaman geğirmeden temiz bir cam yüzeye aynı parmak ile dokunularaktan, cama dokunma yolu ile film tabakası bırakılıp bırakılmadığı kontrol edilmiştir. dokunma yolu ile taşınan film 3.2 ila 4.8 mm nin altında bir iz bıraktığında; o ana kadar geçen süre filme ait dokunma kuruması süresi olarak kaydedilmiştir.

3.3.7 Darbe dayanımı

Bu analizde filmin uygulandığı metal tabakanın çarpma etkisiyle ani deformasyona uğratıldığı durumda; film yüzeyinde çarpma bölgesinde geręekleřen kopma yada açılma izlenerek darbe dayanımı tespit edilmiştir.

Bu amaçla FTMS 6226 darbe esnekliği aparatı kullanılmıştır. (⁵) Metal plaka üzerine etki eden ağırlık üzerinde % 0,5-1,2,5,10,20,40,60 lık esneklik değerlerine karşılık gelen yarı küresel metal kürecikler vardır. Darbe sonrası filmin ayrılmasını sağlayan yarı kürenin sahip olduğu % esneklik değeri söz konusu filmin esneklik değeri olarak kaydedilmiştir.

4. BULGULAR :

4.1 FİLM OLUŞTURMA ÖZELLİĞİ

Paslanmaz çelik plaka yüzeyleri üzerinde oluşturulan kaplamalarda Solventsiz Hibrit A 'nın temiz ancak devamlılığı olmayan çatlaklar içeren bir film verdiği görülmüştür. Solventsiz Hibrit B ise beyaz, opak, pulsu, lapa yapıda bir film bırakmıştır. Gerekli kompozisyon bütünleşmesinin sağlanamadığı net olarak görülmektedir. Tablo.3.1 formülasyonunun uygulandığı kaplamada ise (% 5,98 solvent katkısı) nedeniyle filmin sürekli ve homojen olduğu görülmüştür, çatlaklar ve pullanmalar oluşmamıştır.

Hibrit B karışımında solvent katkısıyla film devamlılığında nispeten iyi sonuç alınsada opak görüntü ve pulsu yapıda net bir düzelme gözlemlenmemiştir.

Pigmentli kaplamalarda ise her iki kaplama ürünüde de bir faz ayrımı, çatlak yada kanal oluşumu tespit edilmemiştir. Ancak kaplama ürünlerinin hazırlanması sırasında oldukça iyi bir karıştırmaya ihtiyaç duyulmaktadır. Yeterli karıştırma gerek pigment ve dispersant karışımı aşamasında, gerekse akrilik/poliüretan reçine'nin pigment karışımına ilavesi sırasında yeterli ölçüde sağlanamadığında elde edilen film de de homojenlik sağlanamamaktadır.

4.2 KİMYASAL DAYANIMI

Hibrit polimerlerin performansı farklı kimyasallar kullanılarak leke testlerinde denenmiş ve karşılaştırılmıştır. Kullanılan kimyasallar ve kullanım oranları elde edilen sonuçlarla birlikte Tablo.4.1 ve Tablo.4.2 ' de verilmiştir.

Tablo 4.1: Hibrit A ve Solventsiz Hibrit A için Kimyasal dayanım testi sonuçları

Kimyasal		Hibrit A	Solventsiz Hibrit A
NaoH	(% 10 w.)	10	10
Klorat	(% 5,25 w.)	10	10
Etanol	(% 50 w.)	10	9
IPA		7	7
Toluen		7	7
Petrol eteri		8	8
Deterjan		9	8

Tablo 4.2: Hibrit B ve Solventsiz Hibrit B için Kimyasal dayanım testi sonuçları

Kimyasal		Hibrit B	Solventsiz Hibrit B
NaoH	(% 10 w.)	10	10
Klorat	(% 5,25 w.)	10	9
Etanol	(% 50 w.)	9	9
IPA		7	7
Toluen		6	6
Petrol eteri		7	7
Deterjan		9	8

**değerlendirme parametreleri:

10 = Herhangi bir efekt görülmemiştir.
 5 = Orta Derece dayanıklı
 0 = Tamamen çözülen

Özellikle IPA ve Toluende atılan film tabakası üzerinde gözle görülen tahribat oluşmuştur. Ancak 1 saatlik bekleme süresi sonunda oluşan lekeler yine de çok belirgin değildir. Bölgesel şeffaflık kaybı ve opaklaşma başlangıcı mevcuttur.

Tablolardanda net olarak görüldüğü üzere Hibrit A reçinelerinin, Hibrit B reçinelerine göre; solventli kaplama formüllerinin ise solvent içermeyen kaplama formüllerine oranla daha iyi bir kimyasal dayanımına sahip oldukları görülmektedir.

4.3 MİNİMUM FİLM OLUŞTURMA SICAKLIĞI (MFFT)

Tüm solvent içeren numuneler 0°C'nin altında MFFT sıcaklığına sahip iken solventsiz uygulamaların daha yüksek MFFT sıcaklığına ihtiyaç duyduğu tespit edilmiştir. Örneğin hibrit B (Solventsiz) teorik MFFT sıcaklığı 62 °C'dir. Analiz sonucu elde edilen sıcaklık 60 °C' bulunmuştur.

Ticari anlamda kullanılacak bir yüzey koruyucu kaplama ürünü için en önemli özelliklerden biri oda sıcaklığında film oluşturabilmesi olacaktır. Oda sıcaklığı üzerinde MFFT derecesine sahip olan kaplama ürünü Pazar aşamasında nihai kuruma öncesi bir kurutma işlemine ihtiyaç duyacağından ekstra bir işçilik, ekstra bir maliyet gerektirecek; buda ürünün oldukça büyük bir dezavantajı olarak ortaya çıkacaktır. Bu açıdan değerlendirildiğinde MFFT değerlerinin tespitinin yanında özellikle solventsiz kaplama formüllerinde katılacak kimyasal katkının MFFT değeri üzerindeki etkisinde incelenmiştir.

Katılan yardımcı solvent ile (Ağırlıkça %6 NMP ya da DMM-Dipropilen glikol dimetil eter) MFFT derecesi önemli ölçüde düşme sağlandığı teorik bilgilerden bilinmektedir. Tablo.4.3 de görüleceği üzere Solventsiz Hibrit A ya katılan solvent ile MFFT de 20°C ye varan bir düşme sağlanabilir. Bu düşüş solventsiz Hibrit B de (% 6 lık NMP ilavesi ile) 40 °C ye kadar çıkmıştır.

Yüzey aktif ilavesi ile özellikle solventsiz Hibrit A kaplama ürününde kullanılan yüzey aktifin etoksile sayısına bağlı olarak 16 ve 14 °C lik düşüşler sağlanmıştır. Yüzey aktif kullanımının solventsiz Hibrit B üzerinde kayda değer bir etkisi tespit edilememiştir.

Tablo. 4.3 – HPD’ler için minimum film oluşturma sıcaklıkları (MFFT)

Katkı malzemesi (% w.)	Hibrit A	Hibrit B	Solventsiz Hibrit A
Katkısız	< -4.6	< -4.6	19.0
NMP (6%)	*	*	<0.0
DMM (6%)	*	*	-1.0
S-1*(2%)	*	*	3.0
S-2*(2%)	*	*	5.0
Katkı malzemesi (% w.)	Solventsiz Hibrit B		
Katkısız	60.0		
NMP (6%)	18.0		
DMM (6%)	40.0		
S-1*(2%)	*		
S-2*(2%)	*		
*kesin olarak belirlenmemiştir.			
*S-1	:	yüzey aktif (np- 6)	
*S-2	:	yüzey aktif (np- 10)	

4.4 SERTLİK TAYİNİ

König sertlik cihazından; König saniyesi birimiyle her bir Hibrit kaplama formülü için alınan sonuçlar Tablo 4.4 de verilmiştir. Solvent içeren Hibrit A formülasyonunun sertlik değeri en iyi olmakla birlikte tüm kaplama ürünlerinden yaklaşık aynı sertlik değerleri alınmıştır.

Tablo. 4.4 – Hibrit Kaplama formülleri sertlik birimleri

Kullanılan Hibrit Türü	Sertlik (König saniyesi)
Hibrit A	55.39
Hibrit B	47.27
Hibrit A pigmentli	52.04
Hibrit A solventsiz	53.15

4.5 ADEZYON TESTİ

Yapılan uygulama sonucunda tüm kaplama formüllerine ait filmlerde yeterli oranda tutunma sağlandığı tespit edilmiştir. Her bir kaplama için % 100 oranında adezyon sağlandığı tespit edilmiştir. Cross-cut uygulaması sonucunda oluşan karelerden fırçalama işlemi sonrası hiç birinin yüzeyden ayrılmadığı tespit edilmiştir.

4.6 DOKUNMA KURUMASI SÜRESİ

Yapılan analiz sonucunda tablo.4.5 de belirtilen dokunma kuruması süreleri tespit edilmiştir.

Tablo. 4.5 – Kaplama formüllerine ait Dokunma kuruması süreleri

Kullanılan Hibrit Türü	Dokunma kuruması (dakika)
Hibrit A	31.05
Hibrit B	33.42
Hibrit A solventsiz	118.14
Hibrit B solventsiz	–
Hibrit A pigmentli	22.40
Hibrit B pigmentli	20.25

4.7 DARBE DAYANIMI

Tüm kaplama formüllerine ait filmlerde; darbe esnekliği aparatında yapılan uygulama sonucunda; % 60 esneklik tespit edilmiştir.

4.8 PİGMENTLİ VE PİGMENTSİZ KAPLAMALARIN KIYASLANMASI VE KURUMA ÖZELLİKLERİ

Tablo. 4.6 Fiziksel Özellikler

Özellik / formülasyon	1	2	3	4
Nihai kuruma süresi, (Dk.)	40	40	40	30
Parlaklık * (60 ° C)	75-80	84	53	NA
Darbe dayanımı * (in.-lb)	160	160	160	160
IPA (fiziksel etki kullanarak ikikez tekrarlanan muamele)	83	50	182	25
MEK (fiziksel etki kullanarak ikikez tekrarlanan muamele)	>200	>200	200	25
1000 saat QUV-B, [Δ]E	<2	<2	<2	-

- 1 : Hibrit A
2 : Hibrit A solventsiz
3 : PUD (Pigmentli beyaz kaplama)
4 : PUD (hammadde üretici firmaların tavsiye ettiği oranlarla hazırlanmış formülasyon)

- (a)* Teorik değer
(b)* Teorik değer

Tablo 4.7 Fiziksel özellikler

Özellik / formülasyon	5	6	7	8
Nihai kuruma süresi, (Dk.)	30	25	>60	60
Parlaklık* (60 ° C)	-	74	31	81
Darbe dayanımı* (in.-lb)	160	28	4	72
IPA (fiziksel etki kullanarak ikikez tekrarlanan muamele)	25	83	200	40
MEK (fiziksel etki kullanarak ikikez tekrarlanan muamele)	25	90	115	<10
1000 saat QUV-B, [Δ]E	-	2	1	3.5

5	:	HPD
6	:	PUD
7	:	PUD / Akriolik Karışımı
8	:	Akriolik

* IPA	:	İzo Propil Alkol
* MEK	:	Metil Etil Keton

* Teorik değer

4.9 EK BİLGİLER

Elde edilen kaplamalarla ilgili olarak karakterizasyon ve özelliklerin değerlendirilmesi açısından yapılan testler dışında aşağıdaki analizlerde uygulanabilir;

Partiküler boyutun incelenmesi ve partiküler boyuttaki kararlılığın irdelenebilmesi açısından Lazer partiküler saçılım analizörü kullanılabilir.

Teorik verilerde tüm hibritlerde 200nm den küçük partikül çapları tespit edildiği bilinmektedir. Ancak NMP içeren ürünler ile içermeyenlerin partikül büyüklüklerinin kıyaslanması her iki grup içinde benzer miktarda katı madde içeren karışımların benzer viskozite değerlerine sahip olmasının incelenmesi açısından yararlı olabilir.

Spektrofotometre kullanılarak üretilen ve uygulaması yapılan kaplama ürünlerinin karakterizasyonu yapılabilir.

5. TARTIŞMA VE SONUÇ :

Solvent içeren hibrit A ve hibrit B ile solventsiz hibrit A ve hibrit B daha önce ana hatlarıyla bir kıyaslamaya tabi tutulmuştu. (Bölüm 2.6) Burada A ve B benzer polimer karışımlarını olmak üzere HPD'nin tipik özellikleri Tablo.5.1 ve Tablo 5.2 de verilmiştir. Alifatik üretilen kısmı tüm hibritlerde benzer özellik göstermiş, Akriolik

polimer kompozisyonu ise kendi teorik özelliklerine yakın özellik göstermiştir. Her bir HPD’de akrilik ve ürean polimer yüzdesi %50’şer olarak ayarlanmıştır. Sadece kullanılan aminde istisna söz konusudur. DMEA (Dimetiletanolamin) yerine TEA (Trietanolamin) kullanılmıştır.

Tablo 5.1 2. Tür Hibrit Polimerlerin Özellikleri

Özellikler		Hibrit A	Hibrit B
Görünüm		Opak, hafif	Opak, süt görünümlü
Viskozite	cP, 25°C,	50-150	50-150
Uçucu olmayan bileşenler	% ağırlıkça	39-41	39-41
Solvent içeriği	% ağırlıkça	6	6
Solvent		NMP	NMP
VOC	g/L (lb/gal)(e)	160 (1.33)	164 (1.37)
Yoğunluk	g/ml (lb/gal)	1.03 (8.60)	1.04 (8.70)
pH		7.5-9.0	7.5-9.0
Asit noktası	mg KOH/g (f)	14.5	14.5
Camsı geçiş sıcaklığı (T _g)	°C (g)	-35 ; 35	-35 ; 100
Nötralizasyon amini	(h)	TEA	TEA
Partikül çapı	(wt. avg.), nm	75-85 (i)	75-85 (i)
Atık akrilik monomer miktarı	ppm	500 (i)	500 (i)
Yapı		Anyonik	Anyonik

Tablo 5.2 2. Tür Hibrit Polimerlerin Özellikleri

Özellikler		Hibrit A solventsiz	Hibrit B solventsiz
Görünüm		Opak, süt görünümlü	Opak, süt görünümlü
Viskozite	cP, 25°C,	50-150	50-150
Uçucu olmayan bileşenler	% ağırlıkça	39-41	39-41
Solvent içeriği	% ağırlıkça	< 0,2	< 0.1
Solvent		Aseton	Aseton
VOC	g/L (lb/gal)(e)	30 (0.25)	24 (0.20)
Yoğunluk	g/ml (lb/gal)	1.05 (8.76)	1.07 (8.93)
pH		7.5-9.0	7.5-9.0
Asit noktası	mg KOH/g (f)	16.0	14.5
Camsı geçiş sıcaklığı (T _g)	°C (g)	-35 ; 35	-35 ; 100
Nötralizasyon amini	(h)	TEA	DMEA
Partikül çapı	(wt. avg.), nm	75-85 (i)	75-85 (i)
Atık akrilik monomer miktarı	ppm	50 – 200 (i)	500 (i)
Yapı		Anyonik	anyonik

- (e) VOC ağırlıkça yaklaşık % 1 nötralizasyonda kullanılan aminden kaynaklanan artış olur.
(f) katı madde temel alınarak hesaplanmıştır..
(g) (T_g)s DMA etkisi sonrası olduğu tahmin edilen
(h) TEA = Trietanol amin; DMEA = dimetilethanolamine.
(i) Karakteristik teorik değer

En önemli verilerden biri özellikle solventsiz sistemlerde tespit edilen VOC (uçucu organik komponent) ve atık monomer miktarının solventli sistemlere oranla oldukça düşük olmasıdır.(tablo.5.1 ve tablo 5.2). Bu durum özellikle ürünün nihai tüketiciye yönelik pazarlama stratejilerinde düşük koku çıkarması ve genel sağlık, çevre şartları açısından önemli bir avantajdır.

Film özellikleri konusunda genel anlamda Hibrit A ve Hibrit B ile yapılan tüm çalışmalarda özellikle üzerinde durulan konu mükemmel film performansı sağlamak için tamamen partiküllerin birbiri içerisinde kusursuz dağılımını elde etmektir. Söz konusu dağılım ise tamamen kullanılan polimer türü ile yardımcı solventin miktarına bağlıdır.

Örneğin NMP içeren hibrit A ve hibrit B oda sıcaklığında temiz ve homojen bir film oluşturmuştur. Solventsiz Hibrit A temiz ancak devamlılığı olmayan çatlaklar içeren bir film vermiştir. Solventsiz Hibrit B ise beyaz, opak, pulsu, lapa yapıda bir film bırakmıştır. Bu da gerekli kompozisyon bütünleşmesinin sağlanamadığını göstermektedir. Problemi çözmek amacıyla Tablo.3.1 de verildiği üzere yardımcı solvent girildiğinde problem ortadan kalmıştır.

Bu bağlamda hibrit filmin sürekliliği ve homojenliğini sağlamak, çatlaklar ve pullanmaları gidermek amacıyla solventsiz hibrit formüllerine de NMP dışında düşük miktarlarda solvent girmek gerekir.

NMP yerine girilen DPnB den alınan sonuç tatmin edicidir. Özellikle DPnB nin sağlık açısından değerlendirildiğinde dünya çapında her hangi bir yerel yasa ile kullanımının sınırlandırılmamış olması ve ticari anlamda tedarik kolaylığı önemli avantajları arasındadır. Nihai ticari ürün formülasyonunda DPnB kullanımı mutlaka göz önüne alınmalıdır. Oluşan filmlerin fiziksel durumları değerlendirildiğinde DPnB kullanımı ile birlikte Hibrit A ve B formülasyonlarında sağlanan homojenlik ve pulsu, kanalsız yapı söz konusu formüllerin kullanılmasını ön plana çıkartmaktadır. Solventsiz formüllerde oluşan opak ve kararsız film yapısı Pazar endişesi açısından en büyük problemi teşkil eder. Pigmentli kaplama formülleri ile elde edilen kaplama ürünleri ise genelde karıştırma işleminin yetersizliği nedeniyle istenilen oranda stabil ve homojen bir film oluşturulamamasının temel nedenidir. Ürünün yüksek miktarlı üretimlerinde yatırım maliyeti ve kurulacak tesis açısından değerlendirildiğinde pigment kaplama formüllerinin maliyeti açısından problem yaşanabilir. Oysa solvent içeren Hibrit reçinelerin hazırlanması basit bir mikser yardımıyla dahi sağlanabilecek yapıdadır.

Kullanılan katkılar ve yardımcı solventlerin film karakterizasyonuna etkisini anlamakta kullanılan bir diğer parametre minimum film formasyon sıcaklığıdır.(MFFT). Söz konusu parametrenin oluşturulacak ürünün nihai tüketiciye sunulması durumunda da oldukça önem kazanması söz konusudur. Oluşturulacak nihai ürün formülasyonunun oda sıcaklığında kullanılabilir olması önemlidir. Bu açıdan yapılan değerlendirmelerde son kullanıcı oda sıcaklığında uygulayabileceği ürünleri (solventli Hibrit ve pigment kaplama formülasyonlarını), kurutma yada fırın gibi ikinci bir işlem ile uygulayabileceği ürünlere oranla (solventsiz kaplama formülasyonları) daha çok tercih edecektir. Kullanacağı ürünün hava kurumalı olması kilit öneme sahip olacaktır.

NMP içermeyen HPD polimerleri için MFFT değerleri Tablo3'te belirtilmiştir.Çekme yöntemi ile uygulanan filmlerde tüm solvent içeren numuneler 0°C'nin altında MFFT sıcaklığına sahip iken solventsiz uygulamalar daha yüksek MFFT sıcaklığına ihtiyaç duyulmuştur.Örneğin solventsiz hibrit B. için teorik MFFT sıcaklığı 62°C'dır. Analiz sonucu bu değer yapılan kaplama için 60°C' bulunmuştur. Katılan yardımcı solvent ile (Ağırlıkça %6 NMP ya da DMM-Dipropilen glikol dimetil eter) MFFT derecesi önemli ölçüde düşürmüştür. Göreceli olarak NMP özellikle solventsiz hibrit B. için MFFT'nin düşürülmesinde oldukça etkilidir. Ancak yardımcı solvent katılmasına rağmen solventsiz hibrit B.'nin MFFT'si hibrit B'ye göre beklenmedik şekilde yüksek kalır. Bu nedenle muhtemelen polimer ürüne yardımcı solvent katılımının ana amacı filmde komponent dağılımının kusursuz sağlanması amacı ile olmalıdır.

Kullanılan hibritin türüne bağlı olarak MFFT değerini düşürmekte yüzey aktifte kullanılabilir. solventsiz Hibrit A. da Yüzey aktif kullanımı MFFT derecesinin düşürülmesinde oldukça başarılı sonuçlar vermiştir. Bu yüzey aktifler düşük uçuculuğa sahiptirler. Bu sayede ürünün VOC sininde düşürülmesine katkıda bulunurlar. Uygulama ve kullanım kalitesi yüksek nihai ürün üretiminde rantabl olarak kullanılabilirler.

Yapılan uygulamalarda özellikle alkilester bazlı ürünler MFFT'i de düşürmekte son derece etkili sonuçlar verdiği bilinmektedir. Tablo 4,3 de ki veriler değerlendirildiğinde katılan yüzey aktifi doğrusunu söylemek gerekirse ciddi oranda düşürdüğü görülmektedir. Toplam emülsiyon baz alındığında ağırlıkça %2 oranında katılan Yüzey aktifin MFFT sıcaklığını 8 ila 16 °C düşürdüğü görülmektedir. Sonuç olarak söz konusu yüzey aktiflerin kullanımıyla daha düşük VOC ve MFFT'e sahip formülasyonlar geliştirilebilir.

Genel olarak solvent içeren polimerler ve NMP içermeyen polimerler beklenen mekanik dayanımları; ürean ve akrilik komponentleri moleküler anlamda iyi karışımına bağlı olarak gösterirler.

Teorik anlamda bahsi geçen ürünler için gerilme özellikleri kıyaslanabilir. Beklendiği üzere A serisi hibritler düşük T.g akrilik polimere sahip olarak düşük gerilme dayanımını ve gerilme modülüne ancak yüksek gerilim uzamasına sahiptirler. A serisi hibritler diğerlerine oranla daha iyi mekanik özelliklere, yüksek elegansyona (uzama) (yaklaşık %230) ve ortalama bir gerilme dayanımına sahiptirler.

Hibrit reçinelerinin performansı farklı kimyasallar kullanılarak leke testlerinde denenmiş ve karşılaştırılmıştır. Kullanılan kimyasallar ve kullanım oranları elde edilen sonuçlarla birlikte Tablo.4.1 ve Tablo 4.2'te verilmiştir. Hibrit A ya ait her iki kaplama formülünün de dayanım özelliklerinin diğerlerine göre oldukça iyi olduğu tabloda da net olarak görülmektedir. Kimyasal olarak en büyük etki IPA ile alınmıştır.Ancak formülde oynama yapılarak bu konuda iyileştirme yapılması sağlanabilir.

Tablo.5.1 ve Tablo 5.2 de A serisi hibritlerin performans özellikleri; ticari NMP içeren PUD ve HPD, PUD ve akrilik karışımı ve akrilik polimer kaplamalarla kıyaslanmıştır. NMP içermeyen solventsiz hibrit A.nın özellikleri hibrit A'nın özellikleri ile benzerdir. (Tablo.5.2)'de solventsiz hibrit A.'ya ait kuruma süresi, camsı geçiş özelliği, MEK

dayanımı, UV dayanımı uygun hibrit A ve kullanılan diğer ticari malzemelerle kıyaslanmıştır. IPA dayanımının ise diğer 3 hibrite göre daha iyi olduğu tespit edilmiştir. İlginç olan piyasaya hakim olan ticari boya ve kaplamaların tamamında A serisi hibritlere göre daha düşük oranda darbe dayanımı bulunmasıdır.

Sertlik tayini amacıyla yapılan testlerde tüm hibrit reçinelerinin sahip olduğu değerler yakın tespit edilmiştir. Buna rağmen en iyi sertlik değeri solvent içeren hibrit A kaplama ürününden elde edilmiştir. Bunun nedeni yine solvent katkısı sayesinde kazanılan yeterli film homojenliğidir.

Elde edilen uygulanabilir sertlik değerlerine karşın kaplama filmlerinin darbe dayanımı ve esnekliği önem kazanmaktadır. Kaplama filminin özellikle çizilme ve fiziksel etkilere dayanımı anlamına gelen sertlik değeri yeterli olduğunda en sık yaşanan problem filmin yeterli esnekliğe, dolayısıyla darbe dayanımına sahip olmamasıdır. Yapılan analizlerde her bir kaplama için esneklik değeri % 60 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuç uygulanan kaplama filmlerinin yeterli oranda yüzey sertliği yanında uygun darbe dayanımına da sahip olduğunu göstermektedir. Tez aşamasında Akrilik/poliüretan reçinelerinin seçilmesinin ana sebebi kaplama formülünün yeterli yüzey sertliği ve film esnekliğine sahip olmasıdır. Akrilik reçinelerin genel karakteri olan yüksek sertlik ve poliüretan reçinelerinin sahip olduğu üstün darbe dayanımı ve esneklik modülü yapılan uygulamalardan elde edilen sonuçlara göre istenilen oranda bir araya getirilmiştir. Bu durum söz konusu tüm hibrit reçineler için geçerlidir.

Yapılan adezyon tespit çalışmalarında ise tüm hibrit reçinelerinde % 100 tutunma sağlandığı görülmüştür. Uygulama yapılan paslanmaz çelik plakalara yağ sökme işlemi dışında herhangi bir metal yüzey hazırlığı yada kaplama yapılmadığı durumda elde edilen sonuç oldukça tatmin edicidir. Bu durum yapılacak metal koruyucu kaplama formülü için akrilik/poliüretan hibrit reçinelerinin kullanılmasının doğru bir seçim olduğunu göstermesi açısından önemlidir.

Dokunma kuruması süresi tayini yine ticari kaygılarla yapılan bir testtir. Oluşturulacak nihai ürünün MFFT sıcaklığında bahsi geçen şekilde uygulama alanında film oluşturma özellikleri önem kazanmaktadır. Ürünün pratik ve kolay uygulanabilir olması, N.Ş.A yüzeyde homojen ve kararlı bir film bırakması gerekir. Bu durum uygulama işleminin çabuk gerçekleşmesi, oluşan filmin dokunma kuruması ve nihai kurumaya çabuk ulaşması ile sağlanabilir. Bu açıdan elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde yine Solvent olarak DPnB içeren Hibrit A formülasyonu ön plana çıkmaktadır.

NMP içermeyen hibrit kaplamaların IPA dayanımının formülasyon da yapılacak değişiklikler ile geliştirilebileceğinden bahsedilmiştir. Bu amaçla HPD içerisindeki karboksilik asit grupları kullanılabilir. Söz konusu grupların çapraz bağ yapması ile dayanım sağlanabilir. Örneğin, asit fonksiyonel grubu içeren polimerler de epoksi-silan ile çapraz bağ kurularak dayanıklılık özellikleri artırılabilir. 3,4 epoksi sikloksil ile sikloalifatik epoksi silanlar elde edilebilir.

NMP içermeyen hibritlerde epoksi silan ve diğer çapraz bağ oluşturacak kimyasalların performansa etkisinin incelenmesi gerekir. Asıl olan yine piyasa gereklilikleri göz önüne alınarak elde edilen ürünün ekonomik birim maliyetleri sahip olması

durumudur.(Bu amaçla akrilik polimerlere sıkça NMP içermeyen HPD'lerde kullanılması gibi)

Su bazlı, yüksek performanslı üretilen/akrilik HPD ekonomi/performans kriterleri göz önüne alınarak PUD, akrilik emülsiyon ve bunların karışımından elde edilir. İkinci tür olarak adlandırılan hibrit polimerler mükemmel mekanik ve kimyasal dayanımı gibi birçok ayrıcalıklı özelliğinin yanında PUD'nin yüksek, akrilik polimerin düşük maliyetleri arasında ortalama bir maliyete sahip olması nedeniyle sıkça tercih edilirler.

İkinci tür hibritler polimer yapılarında olduğu gibi bir IPN'e sahiptirler. Polimerize olmuş akrilik üretilenin birlikte suda koloidal şekilde çözünen homojen karışım oluşturması gibi, IPN yapı maddenin kimyasal kompozisyonu partikül boyutta sonucudur.

Yeni NMP içermeyen HPD'ler gelişen piyasa ihtiyaçları dahilinde yasal ve çevresel kısıtlamalara uygun kimyasal içerik, düşük atık ve koku içermesi amacıyla geliştirilmişlerdir. NMP içermeyen ürünler NMP içeren ürünlere göre sadece kullanım kalitesi ve yasal sınırlamalara uygunluk açısından değil Dispersiyon ve kaplama özellikleri konusunda da üstünlükler sağlamıştır.

KAYNAKLAR

- HEGEDUS, C.R., KLOIBER, K.A., 1996, *Aqueous Acrylic-Polyurethane Hybrid Dispersions and Their Use in Industrial Coatings* Journal Of Coatings Technology, 68, No. 860, 39-48 (¹)
- KIM, B.K., 1996, *Aqueous Polyurethane Dispersions*, Colloid Polym. Sci., 274, 599-611 (³)
- KRIK-OTHMER., *Encyclopedia of Chemical technology* Jhon Wiley and Sons Inc Second Edition Vol.1
- MANOCK, H.L., 2000, *New Developments in Polyurethane and PU/Acrylic Dispersions*, Pigment & Resin Technology, 29, 143-151
- Organic Coatings: science and technology*. Film formation components and appearance Vol.1 (²)
- PADGET, J.C., 1994, *Polymers for Water-Based Coatings--A Systematic Overview*, Journal Of Coatings Technology, 66, No. 839, 89-105
- ROSTHAUSER, J.W., NACHTKAMP, K., 1987, *Waterborne Polyurethanes, Advances in Urethane Science and Technology*. Technomic Pub., Lancaster, PA, 10, 121-162.
- SWARD, G.G., 1972, *Paint testing manuel*, ASTM Special Technical publication 500, 286 (⁴)
- SWARD, G.G., 1972, *Paint testing manuel*, ASTM Special Technical publication 500, 319 (⁵)
- TIRPAK, R.E. MARKUSCH, P.H., 1986, *Aqueous Dispersions of Crosslinked Polyurethanes*, Journal Of Coatings Technology, 58, No. 738, 49

VI. ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Sivas'ın Suşehri ilçesinde doğdum. 1994 yılında Suşehri lisesinden 2002 yılında İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği bölümünden mezun oldum.

2003 yılında İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya mühendisliği Ana Bilim Dalı Proses ve Reaktör tasarımı programında yüksek lisans çalışmasına başladım.