



İSKENDERUN TEKNİK

ÜNİVERSİTESİ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK
LİSANS
TEZİ**

**ASİT GERİ DÖNÜŞÜM TESİSİ YAN
ÜRÜNÜ HEMATİTİN DOLGU MALZEMESİ
OLARAK HİNT YAĞI TABANLI
POLİÜRETAN YAPIŞTIRICILARDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Fatmanur Kübra BAKIR

MAKİNE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

NİSAN 2020



**ASİT GERİ DÖNÜŞÜM TESİSİ YAN ÜRÜNÜ HEMATİTİN DOLGU
MALZEMESİ OLARAK HİNT YAĞI TABANLI POLİÜRETAN
YAPIŞTIRICILARDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI**

Fatmanur Kübra BAKIR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
MAKİNA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

NİSAN 2020

Fatmanur Kübra BAKIR tarafından hazırlanan "ASİT GERİ DÖNÜŞÜM TESİSİ YAN ÜRÜNÜ HEMATİTİN DOLGU MALZEMESİ OLARAK HİNT YAĞI TABANLI POLİÜRETAN YAPIŞTIRICILARDA KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile İskenderun Teknik Üniversitesi Makina Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Erdoğan KANCA

Makina Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Başkan: Prof. Dr. Tolga DEPCİ

Mühendislik Temel Bilimleri, İskenderun Teknik Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Prof. Dr. Bilgehan GÜZEL

Kimya Bölümü Anabilim Dalı, Çukurova Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Cuma KARAKUŞ

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Üye: Doç. Dr. Suha Orçun MERT

Makine Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi
Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum.

Tez Savunma Tarihi: 24/04/2020

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

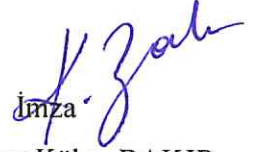
Prof. Dr. Tolga DEPCİ
Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülediğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu,
- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.


İmza

Fatmanur Kübra BAKIR

24/04/2020

ASİT GERİ DÖNÜŞÜM TESİSİ YAN ÜRÜNÜ HEMATİTİN DOLGU MALZEMESİ
OLARAK HİNT YAĞI TABANLI POLİÜRETAN YAPIŞTIRICILARDA
KULLANILABİLİRLİĞİNİN ARAŞTIRILMASI
(Yüksek Lisans Tezi)

Fatmanur Kübra BAKIR

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Nisan 2020

ÖZET

Poliüretan yapıştırıcılar ayakkabı, tekstil, inşaat ve otomotiv endüstrilerinde ve daha birçok sektörde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Otomotiv sektöründe poliüretan yapıştırıcıların en fazla kullanıldığı yer filtrelerdir. Poliüretan yapıştırıcılara içerisine yapıştırıcı kabiliyetini iyileştirirken maliyeti düşürmesi ve yapıştırıcıya hacim kazandırması için dolgu maddeleri ilave edilmektedir. Genellikle kireç ve kalsit dolgu maddeleri olarak kullanılmaktadır. Kullanılan dolgu maddelerinin yerine maliyeti düşürecek alternatifler aranmaktadır. Bu çalışmadaki dolgu maddesi olan asit geri dönüşüm tesisi yan ürünü hematit, demir çelik sanayisinin yan ürününün başka bir sektörde değerlendirilmesi ve alternatiflerine göre maliyeti azaltacak olması nedeniyle seçilmiştir. Çalışmada farklı oranlarda kireç, kalsit ve hematit kullanılarak poliüretan yapıştırıcılar hazırlanmıştır. Filtre kağıdı ve metal numuneler 25x100 mm ebatlarında deney numunesi olarak hazırlanmıştır. İlk olarak hazırlanan karışımlar, filtre kağıdı ve metal plaka arasına 21x25 mm yapışma yüzeyi olacak şekilde uygulanmıştır. Yapıştırıcıların uygulandığı numunelerin bazılarında yapışma olmamış ancak, yapışmanın olduğu durumlarda ise kopmanın filtre kağıdından olduğu görülmüştür. Yapışma kabiliyetinin daha detaylı olarak incelenebilmesi için yapıştırma yüzey alanı azaltılarak, 5x25 mm ye düşürülmüştür. Bu durumda, yapılan çekme testinde numunelerin yine filtre kağıdından koptuğu gözlemlenmiştir. İkinci olarak ise, değişik oranlarda dolgu maddesi içeren yapıştırıcılar iki metal plaka arasına yapışma yüzeyi 21x25 mm olarak uygulanmış ve numunelere çekme testi yapılmıştır. Kireç ile hematitin birlikte kullanılarak hazırlandığı yapıştırıcılar ile yapıştırılan numunelerin yalnızca kalsit kullanılarak hazırlananlara göre kayma performansında %68,70 oranında iyileşmenin olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler : Yapıştırma ile bağlantı, hint yağı, poliüretan, filtre, hematit

Sayfa Adedi : 74

Danışman : Doç. Dr. Erdoğan KANCA

INVESTIGATION OF THE USABILITY OF ACID REGENERATION PLANT BY
PRODUCT HEMATITE IN CASTOR OIL BASED POLYURETHANE ADHESIVES AS
FILLING MATERIAL
(M. Sc. Thesis)

Fatmanur Kübra BAKIR

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY
ENGINEERING AND SCIENCE INSTITUTE

April 2020

ABSTRACT

Polyurethane adhesives are widely used in various industries such as textile, construction and automotive. Fillers are added to polyurethane adhesives to reduce costs while improving the volume and bonding ability of the adhesives. Instead of lime and calcite, which are commonly used fillers, more economical alternatives are sought. In this study, acid regeneration plant by product hematite was chosen as a filler material because it can be reused in another sector as a by-product of iron and steel industry and also it would reduce costs compared to alternatives. Polyurethane adhesives were prepared using different amounts of lime, calcite and hematite. The adhesive mixtures were applied through a 21x25 mm bonding surface between a filter paper and metal plate already prepared with a size of 25x100 mm. Adhesion was not always observed in the samples where the adhesives were applied but it was broken off from the filter paper when it occurs. In order to examine the adhesion capability in more detail, the bonding surface area was reduced to 5x25 mm. Tensile test showed that the samples were again broken off from the filter paper. Secondly, the adhesives containing different amounts of fillers were applied through a 21x25 mm bonding surface between two metal plates and tensile tests were applied to these samples. The slippage performance of the adhesives glued with lime and hematite was 68.70% better than those glued with only calcite.

Key Words : Adhesive bonding, castor oil, polyurethane, filter, hematite
Page Number : 74
Supervisor : Assoc. Prof. Erdoğan KANCA

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında kıymetli bilgi birikimi ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve destek olan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Erdoğan KANCA'ya, tez çalışmam sırasında görüş ve önerilerini benimle paylaşmaktan kaçınmayan Sayın Arş. Gör. Mehmet DEMİR ve Handan GÜRSOY DEMİR'e, çalışmam sırasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Özgür KARAKAŞ'a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Çalışmalarımı Şampiyon Filtre Ar-Ge Merkezi SF.DE.AR.2019.2 nolu proje ile destekleyerek yardımlarını esirgemeyen tüm Şampiyon Filtre A.Ş. ailesine teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan, bugünlere gelmemde üzerimde büyük emeği olan kıymetli babam Ali BUDAN ve biricik annem Bediha BUDAN'a teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak hayat arkadaşım, değerli eşim Yasin BAKIR'a hayatımdaki her karar aşamasında yanımda olduğu, bana olan inancı ve desteği için sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1.GİRİŞ.....	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	24
2.1. Yapıştırma Bağlantısına İlave Edilen Parçacıkların Etkisi ile İlgili Çalışmalar..	24
2.2. Yapıştırma Bağlantısı İçerisine Karbon Nanotüp İlavesi Etkisinin Araştırılması İle İlgili Çalışmalar	26
2.3. Yapıştırma Bağlantısı İçerisine Karbon Nanotüpün Hibrit Olarak İlavesi ile İlgili Çalışmalar	27
2.4. Tek veya Çift Bindirmeli Yapıştırma Bağlantı Geometrileri Analizleri ile İlgili Çalışmalar	28
2.5. Yapıştırıcı İçerisine İlave Edilen Parçacığın Hazırlanma Yöntemleri ile İlgili Çalışmalar	29
2.6. Hint Yağı Tabanlı Poliüretan Yapıştırıcılara İlave Edilen Poliüretan Parçacıkları Etkisi İle İlgili Çalışmalar	30
3. MATERYAL VE YÖNTEM	32
3.1. Materyal	33
3.1.1. Hint yağı	33

	Sayfa
3.1.2. Kalsiyum Karbonat (Kalsit) (CaCO_3)	36
3.1.3. Kireç (CaO)	38
3.1.4. İzosiyanat	40
3.1.5. Filtre Kağıdı	41
3.1.6. Metal Plaka	41
3.1.7. Hematit (Fe_2O_3)	42
3.1.8. Çalışmada kullanılan hematitin morfolojisi	43
3.1.9. Çalışmada kullanılan hematitin kimyasal karakterizasyonu	45
3.2. Yöntem	46
3.2.1. Hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcısının hazırlanması	48
3.2.2. Yapıştırıcının filtre kağıdı-metal plakaya uygulanması	50
3.2.3. Yapıştırıcının metal-metal plakaya uygulanması	51
3.2.4. Tek bindirmeli bağlantı numunelerinin uç kısımlarına plakaların yapıştırılması	51
3.2.5. Tek bindirme bağlantı numunelerine çekme testi uygulanması	52
3.2.6. Filtre kağıdı ve metal plaka ile hazırlanan tek bindirmeli bağlantı parçalarına uygulanan çekme testinin yapılışı	53
3.2.7. Metal ve metal plaka ile hazırlanan tek bindirmeli bağlantı parçalarına uygulanan çekme testinin yapılışı	53
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	54
4.1. Filtre kağıdı ve Metal Plaka ile Hazırlanan Tek Bindirmeli Bağlantı Parçalarına Uygulanan Çekme Testi Sonuçları	54
4.2. Metal ve Metal Plaka ile Hazırlanan Tek Bindirmeli Bağlantı Parçalarına Uygulanan Çekme Testi Sonuçları	55
4.3. Maliyet Analizi	60
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	62
KAYNAKLAR	65

Sayfa

ÖZGEÇMİŞ	73
DİZİN.....	74



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 1.1. Bazı yaygın poliesterlerin kimyasal yapılarının gösterimi	10
Çizelge 1.2. Poliöl özelliklerinin karşılaştırılması.....	12
Çizelge 1.3. Tek komponentli poliüretan yapıştırıcıların avantaj ve dezavantajları.....	15
Çizelge 3.1. Kullanılan dolgu malzemeleri oranları	32
Çizelge 3.2. Spesifik fonksiyonel gruplara sahip yağ asitleri.....	34
Çizelge 3.3. Hint yağı kompozisyonu.....	35
Çizelge 3.4. Hint yağının aktif taraflarının muhtemel reaksiyonları	35
Çizelge 3.5. Modifiye hint yağı uygulama alanları.....	36
Çizelge 3.6. Tez çalışmasında kullanılan kalsit özellikleri.....	37
Çizelge 3.7. Tez çalışmasında kullanılan kirecin özellikleri.....	40
Çizelge 3.8. Tez çalışmasında kullanılan izosiyanatın özellikleri	41
Çizelge 3.9. Tez çalışmasında kullanılan filtre kağıdının özellikleri.....	41
Çizelge 3.10. Tez çalışmasında kullanılan metal plakanın özellikleri.....	42
Çizelge 3.11. Tez çalışmasında kullanılan hematit özellikleri	43
Çizelge 3.12. α -Fe ₂ O ₃ kırmızı hematitin fiziksel ve kimyasal özellikleri	46
Çizelge 4.1. Çekme deney sonuçlarından elde edilen sonuçlar	55
Çizelge 4.2. Dolgu malzemelerinin maliyetleri	60
Çizelge 4.3. Kullanılan dolgu malzemesine göre toplam maliyet hesaplaması.....	61

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Polimerlerin gruplandırılması.....	3
Şekil 1.2. 2,4-TDI ve 2,6-TDI.....	7
Şekil 1.3. 2,4-MDI	7
Şekil 1.4. 4,4- MDI	7
Şekil 1.5. Polimerik MDI.....	8
Şekil 1.6. Alkilen oksit ve başlatıcının reaksiyonu ile hidroksi sonlu polieter poliöl oluşumu.....	9
Şekil 1.7. Polikaprolakton.....	11
Şekil 1.8. Polikarbonat.....	11
Şekil 1.9. Prepolimer sentezi	14
Şekil 1.10. Poliüretan prepolimerinin kürleşme mekanizması.....	14
Şekil 1.11. Yapıştırma bölgesinde adhezyon ve kohezyon kuvvetleri	16
Şekil 1.12. Bağlantılardaki gerilim dağılımı.....	17
Şekil 1.13. Yapıştırma bağlantı tipleri örnekleri.....	19
Şekil 1.14. Tek bindirme bağlantılı numune konfigürasyonu.....	20
Şekil 1.15. Yapıştırma bağlantılarında oluşan gerilme türleri	22
Şekil 3.1. Bitkisel bazlı polimerlerin yaşam döngüsü.....	33
Şekil 3.2. Trigliseritlerin genel yapısı.....	34
Şekil 3.3. Hematitin XRD analiz grafiği.....	46
Şekil 3.4. Uç bölmelerdeki ekstra yapıştırmanın numune üzerinde gösterilmesi.....	51
Şekil 4.1. Yapıştırıcı dolgu oranlarına göre ortalama kayma gerilmeleri.....	56

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Asit geri dönüşüm tesisinde üretilen öğütülmemiş hematit SEM görüntüsü	44
Resim 3.2. Çalışmada kullanılan öğütülmüş hematitin SEM görüntüsü.	44
Resim 3.3. Hematit parçacıklarını oluşturan primer partiküllerin SEM görüntüsü.	45
Resim 3.4. 25x100 mm boyutlarında kesilmiş filtre kağıtları	47
Resim 3.5. 25x100 mm boyutlarında kesilmiş metal plakalar.....	47
Resim 3.6. 25x25 mm boyutlarında kesilmiş metal plakalar.....	48
Resim 3.7. Yapıştırma işleminde kullanılan kalıp	48
Resim 3.8. Karışımın mikser ile karıştırılarak homojen haline getirilmesi işlemi	49
Resim 3.9. Dolgu malzemeleri eklenerek hazırlanan karışımın kabarma oranlarının gösterimi	50
Resim 3.10. Yapıştırıcı uygulanan kalıp içerisindeki filtre kağıdı-metal numuneleri ...	50
Resim 3.11. Yapıştırıcı uygulanan kalıp içerisindeki metal-metal numuneleri.....	51
Resim 3.12. Numunelere uygulanan çekme testi	52
Resim 4.1. Filtre kağıdı ve metal plakaların yapışmadığı numuneler	54
Resim 4.2. Filtre kağıdı-metal numunelerin çekme testinde filtre kağıdından kopması..	55
Resim 4.3. Çekme testi sonrasında içerisinde %100 oranında tek bir dolgu maddesi bulunan numuneler	57
Resim 4.4. Çekme testi sonrasında içerisinde %50 kireç kullanılan numuneler	57
Resim 4.5. Çekme testi sonrasında içerisinde %25 kireç kullanılan numuneler	58
Resim 4.6. Çekme testi sonrasında içerisinde %75 kireç kullanılan numuneler	59
Resim 4.7. Çekme testi sonrasında en yüksek ve en düşük kayma gerilmesi değerine sahip numuneler	60

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
m²	Metrekare
cm²	Santimetrekare
cm³	Santimetreküp
g	Gram
s	Saniye
mbar	Milibar
MPa	Megapaskal
N	Newton
Re	Akma dayanımı
Rm	Çekme dayanımı
°C	Santigrat derece
%	Yüzde
µm	Mikrometre
N	Azot
C	Karbon
O	Oksijen
Fe	Demir
Si	Silisyum
Mn	Magnezyum
P	Fosfor
S	Kalay
Ti	Titanyum
Σ	Toplam
F	Kuvvet
CaCO₃	Kalsit
CaO	Kireç
Fe₂O₃	Hematit

Kısaltmalar**Açıklamalar**

AO	Alkilen oksit
ASTM	American Society for Testing and Materials
CNT	Karbon nanotüp
EO	Etilen oksit
HDI	Hekzametilen diizosiyanat
IPDI	İzofron diizosiyanat
MDI	Difenilmetan diizosiyanat
MWKNT	Çok duvarlı karbon nanotüp
PA	Poliamid
PO	Propilen oksit
PU	Poliüretan
TDI	Toluen diizosiyanat
THF	Tetrahidrofuran
TPES	Termoplastik
SEM	Scanning Electron Microscope
XRD	X-Ray Diffraction
ICP	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry

1.GİRİŞ

Yapıştırıcı, yapıştırılan iki maddenin her iki yüzeye de yapışmasını sağlayarak birleştirip kalıcı olarak bir arada tutabilen bir malzeme olarak tanımlanabilir [1]. Tabakalar arasına uygulanmış bir yapıştırıcının, yapışkan bir bağ oluşturmak üzere katıldığı birleşimlere ise “yapıştırıcı ile bağlantı” adı verilir.

Farklı kimyasal reaksiyonlar ile gerçekleşen birçok polimer çeşidi mevcuttur. Yapıştırıcı ile bağlantıların son yıllarda dolgu polimerler ile oluşturulan yapılarda uygulaması önemli ölçüde artmıştır [2].

Günümüzde kullandığımız pek çok polimer çeşidi 1900'lü yıllarda keşfedilmeye başlanmış, polimerler keşfedildikten sonra otomotivden havacılığa, sağlıktan ambalajlamaya kadar birçok alanda kullanılmaya başlanmıştır. Polimerlerden 1913 yılında polivinil klorür, 1933 yılında polietilen ve poliviniliden klorür, 1934 yılında poliamidler ve 1938 yıllarında politetrafloroetilen keşfedilmiştir. Buna ek olarak 1930'larda, poliüretanlar olarak bilinen polimer ailesi icat edilmiştir ve poliüretanlarla ilgili ilk patent başvurusu 1937 yılında yapılmıştır [3]. Poliüretan (PU) performansının çok yönlülüğü, farklı uygulamalar için onları iyi bir seçenek haline getirmiştir [3,4]. Ayakkabılar, koltuk minderleri, üzerinde yürüdüğümüz halılar, duvarlar ve çatı yalıtımları, buzdolapları, bulaşık makineleri, su ısıtıcıları, otomotivler, otomotiv boya ve kaplamaları, mobilya kaplamaları, yataklar, yapıştırıcılar poliüretanlara örnek olarak verilebilir [3].

Poliüretanları hazırlamanın en yaygını ve ticari olarak en çok kullanılan poliizosiyanatların poliollerle reaksiyonu şeklindedir [5]. Poliüretan malzemeleri üretmek için hammadde olarak kullanılan çok sayıda izosiyanat, farklı fonksiyonelliklere ve molekül ağırlıklarına sahip birçok sayıda polioller mevcuttur [4]. İlerleyen bölümlerde izosiyanat ve polioller çeşitlerinden daha detaylı olarak bahsedilecektir.

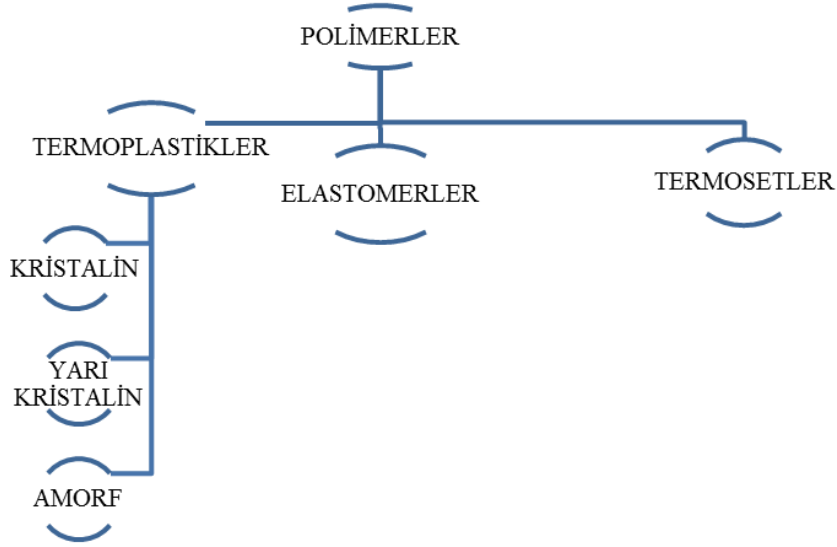
Son yıllarda poliüretan üretiminde kimyasal reaksiyonlarda kullanılacak hammaddelerin seçimi doğa ile dost oluşu, sürdürülebilirliği, çevreye daha az zarar verebilirliğine dikkat edilerek yapılmaktadır. Aynı zamanda petrolün yakın zamanda tükenme tehlikesinin bulunması da kimyasal sentezler için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimleri

arttırmıştır [6]. Bitkisel yağlar PU sentezinde çevreye dost oluşu, sürdürülebilirliği, geniş kullanım alanlarının oluşu ve yüksek işlevselliğinden dolayı kullanılmaktadır [6-8].

Bu çalışmada kullanılması için seçilen hint yağının yapılan araştırmalarda doğal olarak oluşan bir poliöl olduğu, poliüretan sentezleri için daha çok tercih edilen yenilenebilir hammaddelerden biri olduğu görülmüştür [9, 10]. Hint yağları diğer bitkisel yağların aksine, yağ asidi profili mahsulün nerede veya ne zaman toplandığına bakılmaksızın, imalat amaçları için istenen bir homojenliktedir [9]. Hint yağı kullanılarak sentezlenen PU'lar düşük hidroksil ve düşük çapraz bağlama yoğunluğuna bağlı olarak yumuşaktır. Bu problemin üstesinden gelmek için etkili ve doğrudan uygulanabilecek yaklaşım inorganik dolgu maddelerinin PU matrisine dahil edilmesidir [11]. Bunun için bu çalışmada dolgu malzemesi olarak kireç, kalsit ve asit geri dönüşüm tesisi yan ürünü olan hematit kullanılmıştır. Bu malzemenin kullanılması ile demir çelik üretimi sırasında yan ürün olan hematitin değerlendirilmesi, yan ürün olarak oluşan bir malzemenin başka bir sektörde üretime kazandırılması ve yapıstırıcı içerisinde alternatiflerine göre maliyeti azaltarak kullanıma uygunluğu sağlaması amaçlanmıştır. Aynı zamanda bu alanda yapılacak olan akademik çalışmaların literatüre katkı sağlaması hedeflenmiştir.

Öncelikle çalışmada kullanılan poliüretanın bir polimer çeşidi olduğunu söylemek gerekir. Polimer kelimesi Yunanca poly; birçok ve meros; parça kelimelerinden türetilmiştir [12]. Polimer terimi birbirine bağlı uzun bir molekül veya molekül dizisine sahip olan makro molekülü ifade etmektedir [13]. Polimer kelimesi yerine bazı bilim adamlarının makro molekül kelimesini kullandığı görülmüştür. Polimerin büyüklüğü ve şekli, polimeri oluşturan çeşitli birimlerin boyutu, polimer zinciri içerisinde ve zincirler arasında bulunan birincil ve ikincil kuvvetlere bağlı olarak polimer içeriği ve özellikleri değişmektedir [12].

Polimer molekül zincirleri doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı yapılarda olabilirler. Zincirlerdeki çapraz bağ oranının fazla olması ağ yapılı polimere yol açar. Doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip bir polimer eritebilir veya uygun çözücülerde çözünebilir ancak ağ yapılı bir polimerin eritilmesi ya da çözülme olasılığı yoktur. Zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre polimerler kendi içlerinde üç ana grupta toplanabilirler. Bunlar Şekil 1.1'de görüldüğü gibi; termoplastikler, elastomerler ve termosetlerdir.



Şekil 1.1. Polimerlerin gruplandırılması

Termoplastikler

Termoplastikler, günlük hayatta kullanılan polimerler arasında en fazla paya sahiptirler. Termoplastikler doğrusal ya da dallanmış zincirler içerirler. Isı etkisi ile yumuşayarak erirler ve yeniden şekillendirilebilirler. Uygun çözücülerde kolayca çözünebilirler. Termoplastikler kristalin ya da amorf olarak adlandırılan yapılarda olabilirler. Amorf yapılı bir polimerde, zincirler arasındaki ilişki rastgeledir ve belli bir düzen göstermez. Kristalin yapılı polimerler ise daha düzenli zincirlere sahiptir. İçerisinde kristalin ve amorf bölgeleri barındıran polimerler ise yarı kristalin olarak adlandırılırlar. Polimerdeki kristalite oranları çeşitlilik gösterebilir. Bir polimerin kristaliazasyon yeteneği; dallanma, moleküler düzen, molekül içi ve moleküller arası etkileşimler gibi birçok faktöre bağlıdır [12-14].

Elastomerler

Elastomerler (kauçuklar), esnek özelliğe sahiptirler ve elastik malzemelerdir. Malzemelere çekme uygulandığında yüksek oranda uzama gösterirler ve çekme kuvveti kalktığında hızla ilk boyutlarına dönerler. Bu özellikleri elastomer zincirleri arasında bulunan az orandaki çapraz bağdan kaynaklanır. Uygulanan çekme etkisi ile polimer zincirleri birbirleri üzerinden kayarken çapraz bağlar kalıcı akışı önlerler. Malzeme üzerindeki kuvvetin kaldırılmasıyla moleküller ilk pozisyonlarına geri dönerler. Elastomerlerin erimesi çapraz bağ oluşumundan sonra söz konusu olamaz [12-15].

Termosetler

Termosetler yoğun çapraz bağlara sahip (ağsı yapı), sert yapılı ve üç boyutlu polimerlerdir. Termoset malzemeler elastomerler gibi ısı ile eritilemez ve yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda ise termoset zincirleri ve bağların kırılmaları neticesiyle parçalanarak bozunurlar. Bu malzemeler şekillendirilmeden önce viskoz sıvı haldedir. Reçine olarak bilinen bu sıvı, ön polimer ile çeşitli katkı ve dolgu maddeleri içeren ve kalıplama işleminden sonra kullanılabilir bir termoset malzemeye dönüşür. Bu nedenle termoset polimerler yerine termoset reçineler tanımlaması daha sık kullanılır.

Akma özelliğini koruyan ve kısmen polimerize edilmiş yapılara ön polimerler denilmektedir. Ön polimerle birlikte çeşitli katkı ve dolgu maddeleri içeren reçine ısı, ışın gibi etkiler sonucu çapraz bağlı yapıya dönüştürülerek termoset ürün elde edilmektedir.

Polimerler birçok molekülünün bir araya gelerek uygun koşullar altında reaksiyona girmesiyle oluşurlar ve bu polimerleşme işlemine “polimerizasyon” adı verilir [14]. Polimerler sentezlerinde kullanılan mekanizmaları göz önüne alınarak basamaklı polimerizasyon (kondensasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonu (zincir polimerizasyonu) adı altında ikiye ayrılırlar [15].

Katılma polimerizasyonu ayrıca kendi içerisinde iki alt gruba ayrılır. Zincir büyümesini sağlayan aktif merkezler radikalik karakterlerde ise radikalik zincir polimerizasyonu (radikalik polimerizasyon), iyonik karakterde ise iyonik zincir polimerizasyonu (iyonik polimerizasyon) tanımlamaları kullanılır. İyonik zincir polimerizasyonu, aktif merkezin karakterine bağlı olarak katyonik zincir polimerizasyonu (katyonik polimerizasyon) ve anyonik zincir polimerizasyonu (anyonik polimerizasyon) şeklinde iki ayrı başlık altında incelenir. Zincir büyümesi katyonik polimerizasyonda katyonik merkezler, anyonik polimerizasyon da ise anyonik merkezler üzerinden sağlanır [15].

Koordinasyon katalizörleri kullanılarak yürütülen koordinasyon polimerizasyonu temelde katılma polimerizasyonudur. Bu polimerizasyon yöntemiyle monomerlerin polimer zinciri boyunca diziliş düzenini (stereokimyası) kontrol etmek olasıdır. Halka açılması polimerizasyonu, arayüzey polimerizasyonu, elektropolimerizasyon bunlardan birkaçıdır. Uygulama tekniği açısından farklılık gösteren bu polimerizasyon yöntemleri ilerleyiş

biçimi açısından basamaklı ya da katılma polimerizasyonu yöntemine uygun olarak gelişir. Örneğin elektrokimyasal polimerizasyon, elektrolizle başlatılan ve radikalik veya iyonik karakterde yürüyen katılma polimerizasyonudur. Ara yüzey polimerizasyonu ise basamaklı polimerizasyondur [15].

Günümüzde değişik kimyasal reaksiyonlar ile gerçekleşen çeşitli polimerler mevcuttur. Bunlar kimyasal yapılarına ve özelliklerine göre; polietilen, polipropilen, polistiren, polikarbonat, poliüretan gibi farklı isimler almaktadırlar.

Bu çalışmada da kullanılan poliüretanlar, keşfedilen alternatif üretim yöntemlerine rağmen ekzotermik poliadisyon reaksiyonu ile üretilmektedir. Poliadisyon yöntemi farklı cinsteki çok sayıda monomerin herhangi bir yeni ürün çıkarmadan direkt bir molekül oluşturmasıdır. Poliüretanları hazırlamanın en yaygın yolu ve ticari olarak en çok kullanılan poliizosiyanatların poliollerle reaksiyonu şeklindedir [5]. Poliüretan üretim yöntemleri ilerleyen bölümlerde daha detaylı olarak incelenecektir.

Poliüretan malzemeleri üretmek için kullanılan iki hammadde poliöl ve izosiyanattır. Çok sayıda izosiyanat, farklı fonksiyonelliklere ve molekül ağırlıklarına sahip birçok sayıda poliöl mevcuttur. Poliüretanların özelliklerini değiştirmek ve üretim verimliliğini artırmak için kullanılabilir başka kimyasallar da mevcuttur [4].

İzosiyanatlar

1848'de izosiyanatlar ilk defa Wurtz tarafından sentezlenmiştir [16]. Wurtz çalışmalarında önce izosiyanat grubunu sırasıyla bir birincil alkol ve bir ikincil amin ile reaksiyona sokarak monoizosiyanatların hazırlanmasını sağlamış daha sonrasında üretanların ve ikame edilmiş üre bağlantılarının varlığını göstermiştir.

Hofmann, Curtius ve Hentschel'in çalışmaları alternatif sentetik yaklaşımlara öncülük etmiştir [17]. Bu çalışmalar fosgen-amin yaklaşımını vurgulamıştır. Staudinger de izosiyanatlar ve ketenler arasındaki yapısal benzerlikleri açıklamıştır [18].

İzosiyanatlarla yapılan sentetikler 1945 yılından sonra doğal kauçuğa alternatif olmuş bu nedenle ticari açıdan önem kazandığı görülmüştür ve kimyasal literatürde farklı organik

izosiyanat reaksiyonları araştırılmıştır. Bunların çoğu, polimerik malzemelerin sentezi için deneysel olarak kullanılmış olsa da çok az bir kısmı endüstriyel öneme sahip olmuştur. İzosiyanatların reaksiyonları aktif hidrojen bağışçuları ve aktif olmayan hidrojen reaksiyonları şeklinde iki geniş kategoriye ayrılmaktadır.

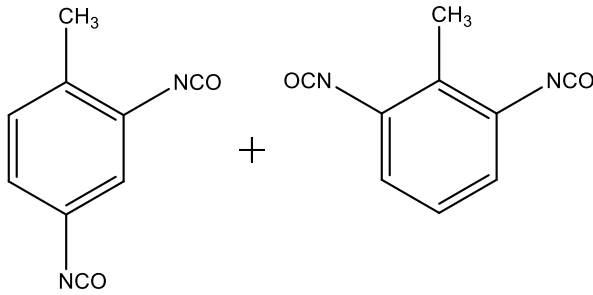
İzosiyanatlar, poliüretanların tanımlanmasını aktif hidrojenlerle yüksek reaktiviteleri ve çok yönlülükleri ile sağlayan kilit materyallerden biridir. N = C = O grubuna nitrojen aracılığıyla bağlanırlar. İzosiyanatlar alifatik ve aromatik olarak adlandırılan çeşitlere sahiptir. Aromatik izosiyanat halkasında bulunan elektron çeken substitüentler reaktiviteyi artırma eğilimindedirler. Bu nedenle aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatlardan genellikle daha fazla reaktiftir. Aromatik izosiyanatlar düşük toksisiteye sahiptirler bu nedenle geniş uygulama alanında kullanılırlar. Polimerizasyonun gerçekleşmesi için en az iki işlevselliğe sahip izosiyanatların bulunması gerekir. İzosiyanatlar nispeten makul maliyetlerle üretilebilir ve poliüretan kimyasının geliştirilmesinde önemli faktörlerden biridir. En yüksek iki hacimli izosiyanat 2,4- ve 2,6-tolüen diizosiyanat (genellikle TDI olarak adlandırılır) ve 2,4- ve 4,4-difenilmetan diizosiyanattır (genellikle MDI olarak adlandırılır). Alifatik izosiyanatlar pahalıdır ve aromatik izosiyanatlara göre daha az tüketilirler. En çok kullanılan alifatik izosiyanatlardan ikisi, heksametilen diizosiyanat (genellikle HDI olarak adlandırılır) ve izoforon diizosiyanattır (genellikle IPDI olarak adlandırılır) [19].

Aromatik izosiyanatlar

Poliüretan endüstrisinde yaygın olarak kullanılan iki izosiyanattan biri olan TDI aromatik bir izosiyanattır. TDI kaplamalarda ve diğer küçük uygulamalarda ve esnek köpüklerde kullanımı tercih edilmektedir. TDI üretimi, toplam toluen tüketiminin % 10'undan daha azdır. TDI için ikinci önemli hammadde fosgenidir. Fosgen, ciddi sağlık ve güvenlik sorunları içerir bu nedenle neredeyse hiçbir yere gönderilmemektedirler. Bu nedenle TDI üreticileri fosgeni tesislerinde üreterek gerekli mühendislik optimizasyonları için yüksek maliyet ayırmaktadırlar.

2,4-TDI farklı reaktif izosiyanat gruplarına sahip olmakla beraber (Şekil 1.2.) 4 pozisyonu, 2 pozisyonundan yaklaşık 4 kat daha fazla reaktiftir. 2,6-TDI izosiyanat gruplarında 2,6 pozisyonları aynı reaktifliğe sahiptir. Fakat izosiyanat gruplarından biri reaksiyona

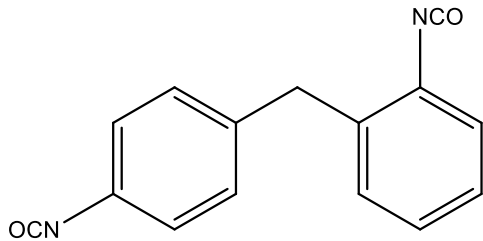
girdiğinde, kalan izosiyanat grubunun reaktivitesi düşer.



Şekil 1.2. 2,4-TDI ve 2,6-TDI [20]

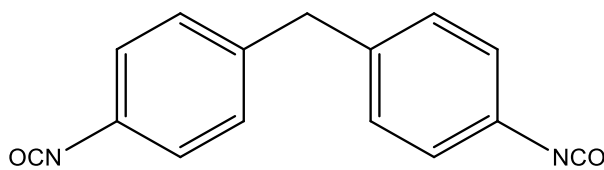
Poliüretan endüstrisinde yaygın olarak kullanılan diğer izosiyanattan biri olan MDI, birçok kullanım alanına sahiptir. Sert köpüklerde, yapıştırıcılarda, sızdırmazlık malzemelerinde, kaplamalarda, elastomerlerde ve esnek poliüretan köpüklerde kullanılırlar. Anilin ve formaldehit, MDI üretiminde kullanılan iki hammaddedir.

Formaldehit bir ürün olduğundan imalatçılar üretmek yerine satın alırlar [3, 4, 21-23]. 2,4-MDI, asimetrik molekülü nedeniyle farklı reaktivliğe sahip iki aromatik izosiyanat içerir (Şekil 1.3). 4 pozisyonu 2 pozisyonundan 4 kat daha fazla reaktiftir.



Şekil 1.3. 2,4-MDI [20]

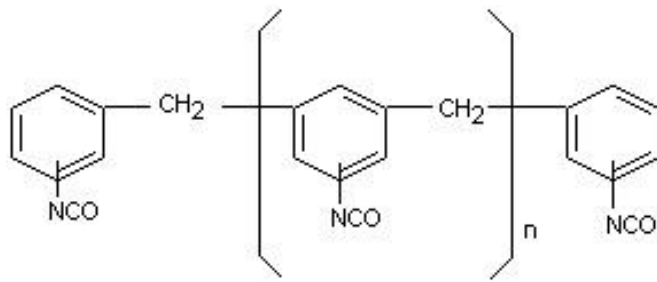
4,4-MDI izosiyanatlarla 4,4 pozisyonları neredeyse aynı reaktivliğe sahiptir. 4,4-MDI ayrıca iki aromatik izosiyanat içerir ve yapı simetriktir, bu nedenle her iki izosiyanatın reaktivitesi aynıdır (Şekil 1.4.) [22-24].



Şekil 1.4. 4,4- MDI [20].

Polimerik MDI (p-MDI) izosiyanatlar

Poliizosiyanatlar sadece yüksek işlevselliği nedeniyle değil aynı zamanda iş sağlığı açısından da tercih edilmektedir. Polimerik MDI'yi analitik olarak ayrı bileşenlerine ayırmak oldukça zor olduğundan terimlerle tarif etmek kolay değildir (Şekil 1.5.) [21-23, 25-27].



Şekil 1.5. Polimerik MDI [28]

Polimerik MDI'nin homologları, farklı ve daha yüksek fonksiyonelliğe sahiptir, bu nedenle ortalama işlevsellikleri vardır. Polimerik MDI, çoğunlukla kaplamalarda, yapıştırıcılarda, sızdırmazlık malzemelerinde ve köpüklerde kullanılırlar [4, 29].

Alifatik izosiyanatlar

Alifatik izosiyanatlara talep olsa da aromatik izosiyanatlara kıyasla kullanımları düşüktür. Alifatik izosiyanatlar çoğunlukla çevre koşullarının etki ettiği alanlardaki renk azalması olan ürünlerdeki kaplamalarda kullanılırlar. Aynı zamanda renklendirme özelliklerini geliştirmek için poliüretan filmlere az miktarda alifatik izosiyanat verilebilir. Alifatik izosiyanatlar aromatik izosiyanatlara kıyasla, daha yüksek fiyatlarının oluşu, reaktivitelerinin düşüklüğü ve üstün hava geçirgenliği ile farklılık gösterirler [3, 30-32].

Polioller

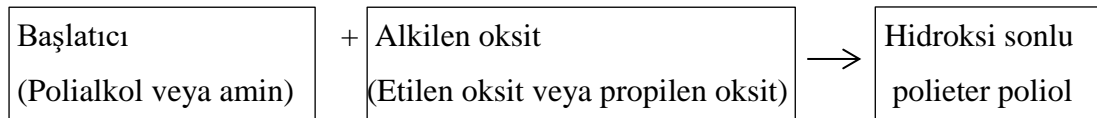
Nihai ürün olan poliüretan özelliklerini belirlemede önemli rol oynayan izosiyanatlar kadar ana hammaddelerden biri olan polioller de çeşitli seçeneklere sahiptirler [4, 31, 33]. Polioller terimi, polimer omurgalarını ya da iki veya daha fazla hidroksil grubuna sahip bileşiklerini tarif eder.

Poliüretan formülasyonundaki polioller ve yüksek molekül ağırlıklı lineer yapılar polimer yapısına yumuşaklık ve esneklik sağlarken, izosiyanatlar ve düşük zincir uzatıcılar polimer yapısına sertlik ve katılık sağlarlar [4]. Nihai poliüretan üretimi için polioller önemli bir maliyete sahip olmaları nedeniyle de polioller seçimi sırasında bu durum göz önüne alınmaktadır.

İki ana polioller tipi polieter ve poliesterdir. Polieter polioller, poliester poliollere göre 3-4 kat daha fazla kullanılmaktadırlar. Aynı zamanda karbonat, akrilik ve tetrahidrofuran (THF) 'den türetilen eterler de dahil olmak üzere başka tür polioller de mevcuttur. Poliüretanları hazırlamak için gerekli olan polioller polieter polioller, amin sonlu polieterler, poliester polioller, polikarbonatlar şeklinde 4 sınıfa ayrılırlar.

Polieter polioller

Başlatıcı moleküller (etilen glikol, propilen glikol, gliserin, pentaeritol, trimetilolpropan vb.) ve siklik eter (etilen oksit (EO), propilen oksit (PO) veya tetrahidrofuran gibi) maddeler arasındaki reaksiyon ile oluşurlar. Hidroksi sonlu polieter poliollerin üretimi Şekil 1.6'da bir başlatıcı ve bir alkilen oksit (AO) ile oluşulması gösterilmiştir.



Şekil 1.6. Alkilen oksit ve başlatıcının reaksiyonu ile hidroksi sonlu polieter poliollerin oluşumu

Amin sonlu polieterler

Hidroksil gruplarının birincil veya ikincil amino fonksiyonlarıyla yer değiştirdiği polieter poliollerine dayanmaktadır.

Poliester polioller

Polibütilen terafitalat veya adipat gibi polialkilen glikol veya kaprolaktan poliesterleridir. Polialkilen glikol adipatlar, alkilen glikolün ve karşılık gelen diesterin veya diasidin yoğunlaşma polimerizasyonu ile hazırlanırlar. Örnek olarak; 1,4-butandiol ve adipik asit ile

polibütandiöl adipat oluşturulur. Poliester poliöl üretiminde önemli ve en çok kullanılan polioller aşağıda belirtilmiştir.

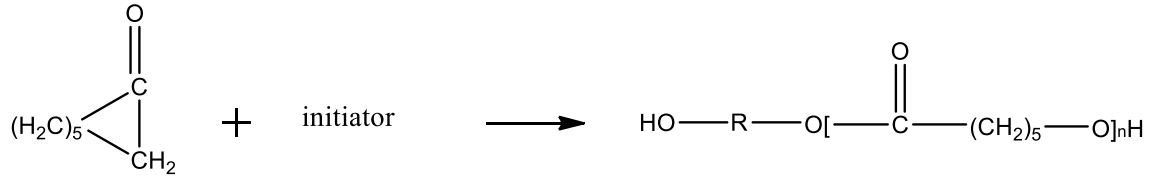
- Glikoller
 - 1,6 Hekzandiöl
 - Neopentil glikol
 - Bütandiöl (1,4 ve 1,3)
 - Etilen ve propilen glikoller
- Polioller
 - Trimetilolpropan
 - Gliserin
 - Hidroksietil izosiyanat
- Asitler
 - Adipik asit
 - Azelaik asit
 - Fitalik anhidrit
 - Dimetilol propionik asit

Poliester poliöl üretiminde kullanılan en yaygın asitler adipik, glutarik ve azeloik asitlerdir ve Çizelge 1.1’de bazı genel poliesterlerin kimyasal yapıları gösterilmektedir.

Çizelge 1.1. Bazı yaygın poliesterlerin kimyasal yapılarının gösterimi

Hidroksi sonlu polimer	Tekrarlanan Birim
Polietilen glutarat	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COO}-]$
Polietilen adipat	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}-]$
Polietilen azelat	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_7\text{COO}-]$
Politrimetilen glutarat	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COO}-]$
Politetrametilen glutarat	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COO}-]$
Polipentametilen glutarat	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COO}-]$
Polidietilen glutarat	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_3\text{COO}-]$
Polidietilen adipat	$[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}-]$
Politrietilen adipat	$[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_2)_4\text{COO}-]$

Kaprolakton poliesterler, kaprolakton monomerin halka açma polimerizasyonu ile, Şekil 1.7’de gösterildiği gibi dietilen glikol veya etilen glikol gibi glikol ile hazırlanır. Kaprolakton polioller, hidrolitik kararlılığın önemli olduğu uygulamalarda kullanılır.



Şekil 1.7. Polikaprolakton

Hint yağı, hidrolitik kararlılığı iyi olan poliester bazlı bir polioldür. Hint yağı bazlı poliüretanlar, döküm bileşiklerinin üretiminde sıklıkla kullanılmaktadır.

Polikarbonatlar

Polikarbonatlar (1,6-heksandiol gibi), fosgen veya alkilen glikol karbonatların, örneğin dimetil karbonatın, 1,6-heksandiol gibi alkilen glikollerle yoğunlaştırılmasıyla hazırlanır. Bir heksandiol/etil karbonat bazlı polikarbonat diolün kimyasal yapısı, Şekil 1.8’de gösterilmektedir.



Şekil 1.8. Polikarbonat

Poliüretan çeşitliliği poliollerin de çeşitliliğine bağlı olarak değişmektedir. Çizelge 1.2’de farklı poliollerin kullanılmalarının poliüretan içerisinde gösterdiği avantaj ve dezavantaj özellikleri gösterilmektedir.

Çizelge 1.2. Poliöl özelliklerinin karşılaştırılması [29, 30, 34]

Poliöl Çeşidi	Avantajları	Dezavantajları
Polieter poliöl	Hidrolik kararlılık, maliyet, vizkozite, esneklik	Oksidatif kararlılık, Termal kararsızlık, tutuşma
Alifatik poliester poliöl	Oksidatif kararlılık	Vizkozite, hidrolik kararlılık
Aromatik poliester poliöl	Alev geciktiricilik	Vizkozite, düşük esneklik
Polikarbonat poliöl	Hidrolik kararlılık, oksidatif kararlılık	Vizkozite, maliyet
Akrilik poliöl	Hidrolik kararlılık, oksidatif kararlılık, sertlik	Vizkozite, düşük esneklik

Yapıştırıcıların Ayar Mekanizmalarına Göre Sınıflandırılması

Yapıştırıcılar; temel olarak kimyasal bileşimi, ayar mekanizması ve yapışma mekanizması gibi farklı terimlerle sınıflandırılabilirler. Yapıştırıcılar ayar mekanizmasına göre sınıflandırılacak olursa, fiziksel, kimyasal ve poliüretan yapıştırıcılar olarak sınıflandırılırlar.

Fiziksel Ayar ile Yapışma

Termoplastik yapıştırıcılar yeterince ısıtıldıktan sonra yumuşar ve yüzeye kolayca uygulanabilir, oda sıcaklığında soğutulduklarında ise sertleşirler. Bu tip yapıştırıcılar hotmelt olarak adlandırılabilir. Hotmelt yapılar, solvent veya su bazlı yapıştırıcılardan daha çabuk ayarlanırlar çünkü soğutma solvent veya su buharlaşmasından daha hızlı gerçekleşir. %100 katıdır, çözücü kaybı olmaz. Hotmelt yapıların aktivasyonu için yüksek ısıya ihtiyaç duyduklarından ısıya duyarlı malzemelerde kullanılamazlar. Hotmelt yapıların bu özellikleri, onları sıcak iklimlerde başarısızlığa yatkın hale getirir. Ayrıca kimyasal yapılarında çapraz bağ bulunmamasından dolayı çoğu çözücüye ve suya dayanıklı değildirler.

Kimyasal Ayar ile Yapışma

Reaktif yapıştırıcılar da olarak adlandırılan bu yapıştırıcı grubu en hızlı teknolojik ilerlemeyi gösterirler. Bu yapıştırıcılar, yüzeylere kimyasal olarak veya başka bir deyişle kürlenerek yapıştırılır. Bu tip yapıştırıcılar, çözücü olmaması ve daha yüksek performansları nedeniyle tercih edilir. Çözücü elimine edildiğinde daha hızlı üretim, daha düşük maliyet ve daha güçlü bağlara ulaşılabilir. Kimyasal yapıştırıcılar, yoğunlaşma veya katılma polimerizasyonu yoluyla sertleştirilebilirler. Kimyasal yapıştırıcıların neredeyse tamamı, hava ile temas ettiklerinde (nemli küre ile) kürenirler ancak anaerobik yapıştırıcılar, oksijen mevcut olduğu sürece sıvı kalır ve oksijen kesildiğinde hızla kürenirler.

Poliüretan Yapıştırıcılar

Poliüretan yapıştırıcılar reaktif olmayan (fiziksel) veya reaktif (kimyasal) olarak iki farklı kategoriye ayrılabilir [20, 34-38].

Reaktif olmayan (fiziksel) poliüretan yapıştırıcılar

Hazır ve ticari olarak temin edilebilir bir poliüretan polimerleri çözücü içinde çözünerek veya izosiyanat ile polioller arasındaki polimerizasyonun uygun bir çözücü içinde gerçekleştirilmesi şeklinde reaktif olmayan poliüretanlar iki farklı şekilde üretilebilirler.

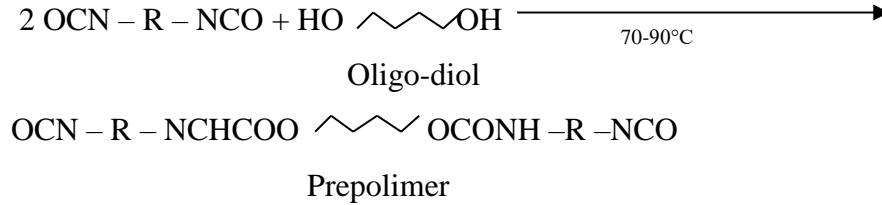
Reaktif olmayan yapıştırıcılarda kullanılan poliüretan polimerler, hidroksi sonlandırılmış yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Reaktif olmayan polimeri üretmek için fazla miktarda polioller kullanılır [38].

Poliüretan hotmelt'ler reaktif olmayan yapıştırıcı kategorisinde ele alınabilir. Çünkü reaktif uç grupları yoktur ve ısı ile eritebilirler.

Reaktif - tek bileşenli (kimyasal) poliüretan yapıştırıcılar

Reaktif tek bileşenli poliüretan yapıştırıcılar ısı ve nem ile kürenirler, bu nedenle kürlenme şekline göre iki gruba ayrılırlar.

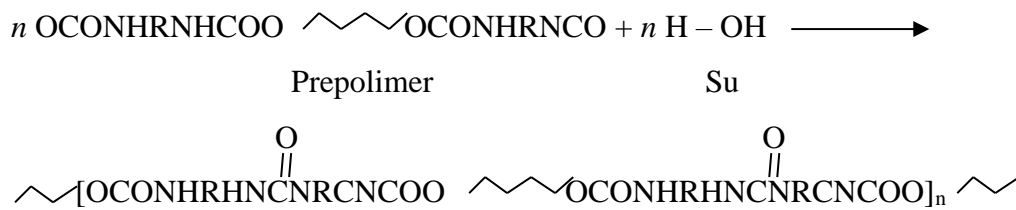
Isıyla aktifleşen poliüretanlar iki aşamada üretilirler. İlk aşamada izosiyanat fonksiyonel gruplarla prepolimer adı verilen ön polimer sentezlenir. Prepolimerler diizosiyanatın Şekil 1.9'da görüldüğü gibi poliol ile tepkimeye girmesi ile oluşturulur [31]. Polimer üzerinde hala reaktif grupların bulunması nedeniyle ürün prepolimer olarak adlandırılmıştır.



Şekil 1.9. Prepolimer sentezi [21]

İkinci aşamada, reaktif izosiyanatların bloke edici ajanlarla birleştirilmesi sağlanır. Bloke edici ajanlar yüksek sıcaklıklarda salınır ve izosiyanat gruplarının neme veya sisteme eklenen başka bir poliolla reaksiyona girmesini sağlar.

Nemle sertleşen yapıştırıcılar, nispeten yüksek bir moleküler ağırlığa sahip herhangi bir bloke edici madde içermeyen izosiyanatla sonlandırılmış prepolimerlerdir. Prepolimerler, ortamdaki nem ile temas ettiğinde, Şekil 1.10'da görüldüğü gibi üre bağlantılarını oluşturduğundan, atıl atmosfer altında mümkünse sıkı kaplarda tutulmalıdır. Ön polimerin işlevselliği, polimerin doğrusal mı yoksa çapraz bağlı mı olduğunu belirler. Eğer işlevsellik yüksekse, kürlenmiş film çapraz bağlanır [28, 39-41].



Şekil 1.10. Poliüretan prepolimerinin kürlenme mekanizması [21]

Reaktif tek bileşenli yapıştırıcılar, diğer mevcut sistemlere kıyasla bazı avantajlara ve dezavantajlara sahiptir. Çizelge 1.3'te tek bileşenli poliüretan yapıştırıcıların bazı avantaj ve dezavantajları gösterilmektedir.

Çizelge 1.3. Tek komponentli poliüretan yapıştırıcıların avantaj ve dezavantajları [42]

Avantajları	Dezavantajları
Çoğu yüzeyde iyi yapışma	Yavaş kürlenme
İyi hidrolitik stabilite	Kürleşme sırasında köpük oluşumu
İyi düşük sıcaklık özellikleri	Bazı durumlarda nem geçirgenliği
	Proses parametrelerinin yakından gözlemlenmesi
İyi ısı direnci	gerekliliği

Reaktif – iki bileşenli poliüretan yapıştırıcılar

Reaktif yapıştırıcı olarak adlandırılan yapıştırıcılar iki kısımdan oluşurlar. İlk kısım, tek veya birden fazla katkı maddeleri, dolgu maddeleri içeren bir poliöl karışımıdır. İkinci kısım tek veya karışım şeklindeki diizosiyanattır. Bu iki bileşen karıştırıldıktan sonra bir reaksiyon meydana gelir ve bir poliüretan polimeri üretilir. İki bileşenli poliüretan yapıştırıcılar, tek bileşenli yapıştırıcılardan daha hızlı tepki verirler [20, 38, 43, 44].

Malzeme Birleştirme Yöntemleri

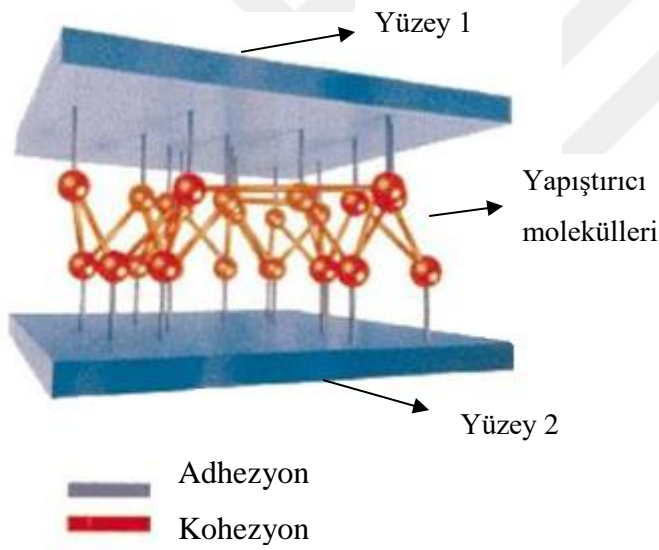
Sentetik polimerler birçok malzemeyi yapıştırma yeteneğine sahiptirler ve kayda değer büyüklükteki yüklerin transferini sağlarlar. Yapıştırıcıların en eski tanımı, yapıştırıcıları birleşen ve yapıştırıcıların sökülmesine karşı dirençli bir malzeme olarak tanımlayan Kinloch'a atfedilir [45]. Yapıştırıcılar, poliüretandan epoksiye kadar çeşitli malzemelerde mevcuttur. Yapıştırıcı uygulanmadan önce; yapıştırıcı uygulanacak yüzeylere substratlar denir; Yapıştırma işleminden sonra yapışkan olarak adlandırılır.

Yapışma ise yapıştırıcı ve yapıştırılan malzemenin arasında iyonlar, moleküller ve atomlar arası etkileşimden kaynaklanan adhezyon ve kohezyon kuvvetleriyle bir arada tutturulmasına denir [46, 47]. Yapıştırıcının yapıştırılacak malzeme ile temas etmesiyle oluşan sistem yapıştırıcı ile birleştirilmiş sistemdir. Yapıştırıcı ile birleştirilen bağlantı sisteminin daha iyi anlaşılabilmesi için adhezyon ve kohezyon kuvvetlerini daha iyi kavramak gerekir.

Farklı iki maddenin birbirine yapışmasını sağlayan ve farklı iki madde arasında var olan çekim kuvvetine adhezyon denir. Adhezyon kuvvetine Van der Waals kuvveti adı da

verilebilir, bu çekim ve yüzeye tutunma kuvvetleri yapışma işlemi en önemli bir faktördür. Yapıştırıcının moleküller arasındaki kuvvetlerin güçlü olabilmesi için yapıştırılacak olan tüm yüzeyleri ıslatması, malzemeye temas yüzeyinin iyi derecede olması gerekmektedir.

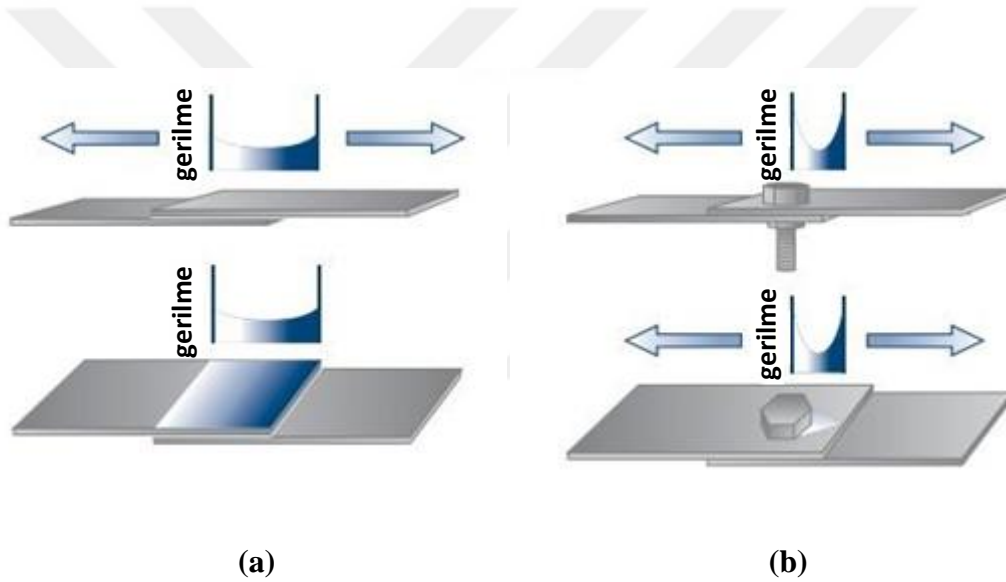
Yapıştırıcı içerisindeki moleküller arasında bulunan ve yapıştırıcıyı bir arada tutmayı sağlayan moleküler çekim kuvvetine ise kohezyon adı verilir. Moleküller arası çekim kuvveti olarak adlandırılan Van der Waals kuvvetleri ve polimer moleküllerinin kendi aralarında tutunmasını sağlayan kovalent bağ kuvvetleri kohezyona etki etmektedir. Yapıştırma işlemi adhezyon ve kohezyon kuvvetleri birbirine eşit olmalıdır. Kohezyon kuvveti ne kadar yüksek olursa, yapıştırıcının mukavemeti de o kadar yüksek olur [47, 48]. Şekil 1.11’de yapıştırma alanında meydana gelen adhezyon ve kohezyon kuvvetleri gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Yapıştırma bölgesinde adhezyon ve kohezyon kuvvetleri [47, 49]

Yapıştırıcı ile birleştirme yöntemi, diğer birleştirme tekniklerine kıyasla birçok avantaj sunar. Bu avantajlar arasında delinmiş deliklerden kaçınma, ince ve farklı tabakaları bağlama kabiliyeti, iyi sızdırmazlık, iyi titreşim ve sönümlenme özellikleri, düşük enerji ve düşük üretim maliyeti, düşük stres konsantrasyonları vardır. Şekil 1.12’de bağlantılardaki gerilim dağılımları gösterilmiştir. Bu özellikler, geleneksel birleştirme tekniklerine göre daha uzun yorulma ömrünün ve daha yüksek yorulma direncine neden olmaktadır [50-52].

Yapıştırıcılar, mekanik bağlantı elemanlarında gibi lokalize temas alanlarına göre sürekli bağlanma alanlarına sahiptir ve dolayısıyla mekanik bağlantı elemanlarına kıyasla daha iyi sertlik sunarlar [53]. Bununla birlikte, mekanik yükleme altında bağ hattında bir çatlak başlatıldığında, çatlak, yapışkan malzemenin yapısına bağlı olarak, kırılgen / yumuşak olup olmadığına bağlı olarak kolayca yayılabilir. Gevrek bir malzemede çatlak ilerlemesi çok hızlıdır ve bir çatlak başladıktan sonra tüm malzemenin ayrılması çok kısa bir zaman alacaktır. Sünek malzemelerde, çatlak ilerlemesi nispeten yavaştır ve uygulanan yüke bağlı olarak bozulmaması için kırılgen malzemedenden daha uzun sürebilir. Yapışkan tabakada bir çatlak başladığında, onu onarmak çok zordur. Daha sonra bütün yapı veya en azından yapışkanla yapıştırılmış bileşenlerin değiştirilmesi gerekecektir [42].



Şekil 1.12. Bağlantılardaki gerilim dağılımı, (a) Yapıştırıcı yapıştırmadaki gerilim dağılımı (b) Civatalı yapıştırmalarındaki gerilim dağılımı

Yapıştırıcı ile Bağlantı ile Mekanik Bağlantıların Karşılaştırılması

Birbirine benzemeyen veya benzer malzemeleri birleştirmek için bazı yollar vardır. Metalik yapılarda yaygın olarak kullanılan ilk yol perçin veya civata kullanılan mekanik bağlantıdır [54]. Metallerin veya kompozit malzemelerin birleştirilmesi için gerekli basitliği ve imha kolaylığı nedeniyle geleneksel mekanik bağlantılar tercih edilir [52]. Bununla birlikte, düşük sızdırmazlık performansının dezavantajlarına ve yapının ağırlığında bir artışa sahiptir [54]. Ayrıca, mekanik ek yerine yüksek bir yük verildiğinde, lokal hasar, gerilme konsantrasyonundan dolayı civata / perçin deliklerinde gerçekleşir. Bu

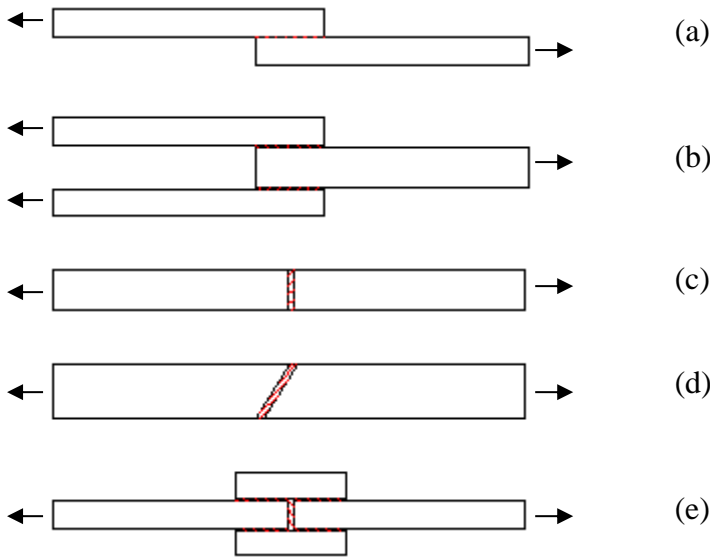
gerçek, eklemın yapısal bütünlüğüne zarar verir ve yapısal bağlantıların bozulmasına yol açar [52]. Ek olarak, mekanik bağlantıdaki cıvata / perçin deliklerinin varlığı yapısal bileşenlerin kesit alanını azaltır ve gerilme konsantrasyonunu artırır [54].

Genel olarak, büyük bir yapının arızası, bileşenlerin bağlandığı noktalarda küçük hasarlara döner. En popüler birleştirme yolu, hem metallerde hem de kompozit malzemelerde tutturulmuş, perçinlenmiş veya civatalı bağlantılar gibi mekanik birleştirmedir. Mekanik bağlantıların üretilmesi çok basittir ve yapının sökülmesinin gerekli olduğu yerlerde uygun seçimdir. Mekanik bağlantıların bağlantı delikleri, imalat işlemi sırasında kompozit laminatta mikro ve lokal hasara yol açar [55]. Bununla birlikte, sertliği ve kuvveti koruyan hafif yapılar üretmeye yönelik talepler, birçok tasarımcı ve araştırmacının alternatif bir birleştirme yolu aramaya teşvik etmesini sağlamıştır [52].

Bu bağlamda, yapıştırıcı ile birleştirilen bağlantılar, mühendislik uygulamalarındaki mekanik bağlantılar için alternatifleri arttırmakta ve geleneksel mekanik bağlantı elemanlarına göre birçok avantaj sağlamaktadır [2].

Yapıştırıcı Bağlantılar

Yapıştırma işleminde temel prensip, malzemeler arasında yükün emniyetli bir şekilde aktarılmasını sağlayarak yüksek mukavemet elde etmektir. Yapıştırıcı ile birleştirilmiş bağlantıların yüksek mukavemete sahip olması için özel bağlantı tipleri kullanılmaktadır. Bu yapıştırıcı bağlantıları, malzemelerin konfigürasyonuna ve yapıştırıcıya bağlı olarak birçok farklı şekilde olabilir. Mühendislikte kullanılan bağlantı tiplerinden en yaygın olanları Şekil 1.13'de gösterilmiştir [47, 56].



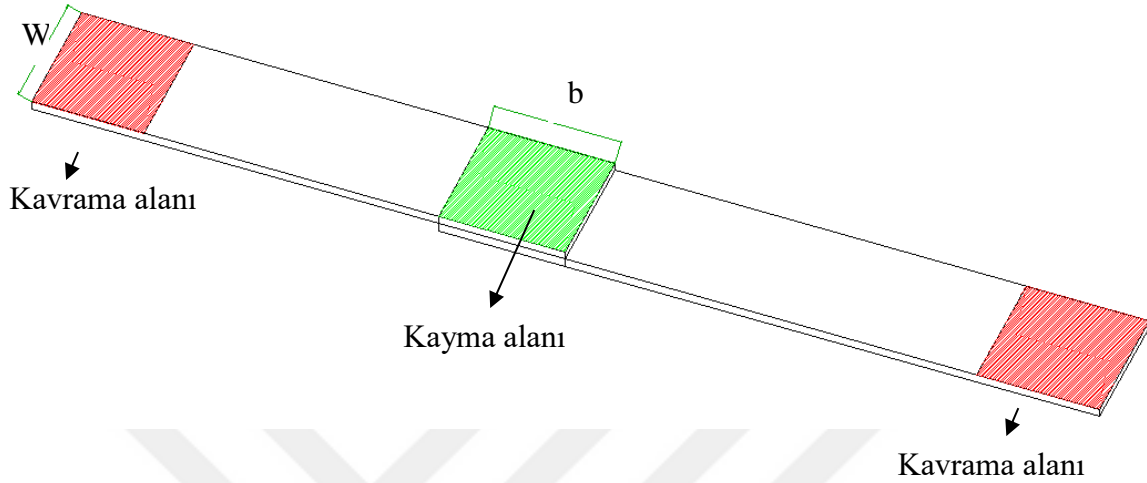
Şekil 1.13. Yapıştırma bağlantı tipleri örnekleri (a) Tek bindirmeli bağlantı, (b) Çift bindirmeli bağlantı, (c) Alın bağlantı, (d) Pah bağlantı, (e) Çift bindirmeli alın şerit bağlantısı

Bunlardan tek bindirmeli bağlantı, yapışkan ek yerlerinin araştırılmasında yaygın olarak kullanılır. Tek bindirmeli bağlantı sistemi oluşturabilmek için yapıştırıcı ile yapıştırılan iki materyalin üst üste bindirilmesi gerekir. Tek bindirmeli bağlantı sistemi ile oluşturulan sistemler, gerilme yük yolunun eksantrikliği nedeniyle karmaşık stres durumuna neden olurlar [57].

Tek bindirmeli bağlantı

Tek bindirmeli bağlantılar kapsamlı bir şekilde çalışılmış, mühendislik uygulamalarında kullanılan en popüler konfigürasyondur. Tek bindirmeli bağlantı konfigürasyonları otomotiv, ahşap, plastik ve havacılık endüstrisinde giderek daha fazla kullanılmaktadır. Şekil 1.14'te tek bindirme bağlantılı numune konfigürasyonu gösterilmiştir. Tek bindirmeli bağlantı numuneleri pratik, ekonomik, üretilmesi kolaydır ve farklı malzemelerin birleştirme verimliliğini artırabilir. Tek bindirmeli bağlantılar büyük ölçüde kullanılmaktadır ve son yıllarda önemli araştırmalara konu olmuştur. Aynı zamanda, bağ kalınlığının kontrol edilmesini ve kolayca ölçülmesini sağlar. Tek bindirmeli bağlantısının basit ve verimli tasarımı çoğu zaman yapışkanla yapıştırılmış bağlantıların mekanik özelliklerinin değerlendirilmesine olanak sağlar [58]. Basit ve etkili dizayn edilmiş tek

bindirmeli bağlantılar yapıştırıcı ile yapıştırılmış bağlantıların mekanik özelliklerinin değerlendirilmesine olanak sağlar.



Şekil 1.14. Tek bindirme bağlantılı numune konfigürasyonu

Yüzey Hazırlama

Yapıştırıcı uygulanan malzemedeki ek yeri genellikle yapıştırıcıdan ve iki yüzeyden oluşur. Yapıştırıcı ile birleştirmeden önce yapıştırılacak yüzeyin hazırlığı yapıştırıcı ile birleştirilmiş bağlantıların güvenilirliğini sağlamak için çok önemli bir konudur. Yapıştırıcı ara yüzü, yapıştırıcı düzeneğindeki en zayıf bölge olarak kabul edilir. Yapıştırıcı bağlantı başarısızlıklarının yaklaşık % 70'inin yapıştırıcı tabakasında başladığı bildirilmiştir [59]. Yapıştırılan malzemeler üzerindeki çevresel etkilerin, yapıştırıcı üzerine uygulanan yüke verdikleri tepkinin önemli bir şekilde anlaşılması gerekir [60].

Üretim ve taşıma sırasında, yapıştırılan yüzeyler genellikle yağlar, çekme bileşikleri, pres yağlayıcılar, kalıp ayırıcı maddeler ve aşındırıcı olmayan kaplamalar ile kaplanır [55]. Bu kirlenici tabaka, yüzeyin kritik yüzey gerilimini azaltacak ve ayrıca yapışkan ile yapışan yüzey arasında yakın teması önleyecektir. Sonuç olarak, bağlanan eklemin sağlamlığı ve dayanıklılığı azalacaktır. Bu nedenle, bağlamadan önce kirleniciyi çıkarmak gerekir. Ek olarak, çoğu doğal yapıştırma yüzeyi, yapıştırma için uygun değildir. Bu, yapışkan malzemelerin kendisinin düşük bir kritik yüzey gerilimi nedeniyle veya atmosferik koşullar altında oluşturulan gevşek gözenekli oksit tabakalarının varlığından

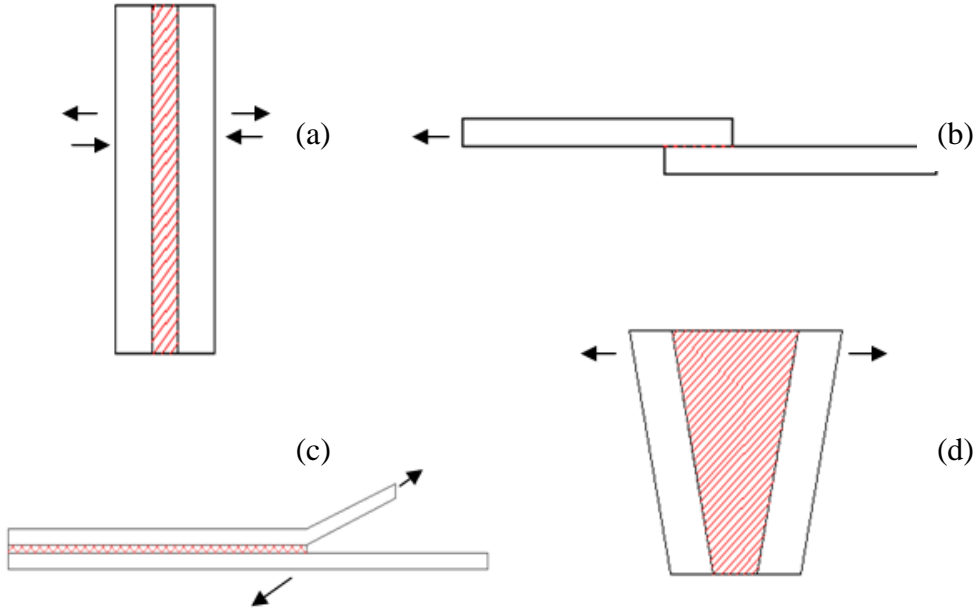
kaynaklanabilir. Güçlü ve dayanıklı bir bağ elde etmek için, yapışkanların doğal yüzey topografyasını değiştirmek genellikle önemlidir [61]. Kirleticileri çıkarma ve yapışma yüzeylerini değiştirme işlemi, "yüzey hazırlığı" adı altında gerçekleştirilir.

Yapıştırılması gereken substratların yüzey hazırlığı, numunenin hazırlanmasında, yapıştırıcının yapışma direncini doğrudan etkilediği ve dolaylı olarak başarısızlık modunu etkilediği için çok önemli bir adımdır. Yüzey hazırlığı ayrıca, substrat ve yapışkan ara yüzünde gerçekleşecek olan yapışma modunu da etkiler. Bağların daha iyi bağlanması ve daha uzun ömürlü olması için, daha sert yapışkan yüzeyler, kum püskürtme, soyma katmanı vb. Gibi çeşitli yöntemlerle hazırlanır. Aynı zamanda, kimyasal bağlanma veya elektrostatik yapışma durumunda, yapıştırıcı bağ kuvvetini zayıflatmak için herhangi bir oksit tabakası veya safsızlığın önlenmesi için yapıştırıcıya bakir bir katmanın yapıştırıcıya bağlanması tercih edilir. Spesifikasyonlara bir bağlanma yüzeyi hazırlayarak, bağlanma mukavemeti tam potansiyelinde olabilir ve bu nedenle daha uzun bir yapısal ömre neden olabilir. Numune hazırlamada yüzey hazırlığının ana rolü, ilk olarak, yapıştırıcının yüzeyinden makro ve mikroskobik safsızlıkları çıkarmak, yapıştırıcının yüzey alanını arttırmak ve ana faktör olan yüzey pürüzlülüğünü arttırmaktır [62].

Yüzey hazırlığının amacı, yapıştırıcıların yapıştırıcı ile tamamen ıslanmasını sağlamak ve arayüzey arası bağlantı kuvvetini arttırmaktır. Yüzey hazırlığı genellikle yüzey kirleticilerin uzaklaştırılmasını ve doğal yüzey katmanlarının yapıştırıcıya daha iyi yapışan yeni, sürekli, katı bir katmanla değiştirilmesini içerir [63]. Gereken yüzey hazırlıkları türleri yapıştırıcıların tipine ve özel yapıştırıcıya, yapıştırmadan önce yapıştırıcıların tarihine ve servis koşullarına bağlıdır [64, 65].

Yapıştırma Bağlantılarında Oluşan Gerilmeler ve Analizi

Yapıştırma bağlantıları, genellikle çekme veya basma, kayma, soyulma ve ayrılma gibi yüklere maruz kalır. Bağlantıdan yüksek dayanım ve performans sağlayabilmek için, bu yükleme türleri göz önünde bulundurulmalıdır. Yapıştırıcıyla birleştirilmiş bağlantılarda, maksimum performans hangi yükleme durumunda oluşuyorsa, o yükleme durumuna uygun bağlantı türü seçilmelidir. Yapıştırma bağlantıları; çekme, basma ve kayma yüklerinin oluşturduğu gerilmelere karşı, soyulma yükünün oluşturduğu gerilmeye karşı daha dayanıklıdır. Şekil 1.15'te yapışma bağlantılarında oluşan gerilme türleri gösterilmiştir.



Şekil 1.15. Yapıştırma bağlantılarında oluşan gerilme türleri (a) Çekme veya basma, (b) Kayma, (c) Soyulma, (d) Ayrılma [66]

Yapıştırıcıyla birleştirilmiş bağlantılarda, genellikle kayma (kesme), ayrılma ve soyulma, çekme ve basma yükleriyle karşılaşmaktadır. Kağıt, kumaş vb. malzemelerde genellikle ayrılma ve soyulma, metal gibi malzemelerde çekme yüklerinin uygulandığı görülür. Bağlantının birleşme yerindeki gerilme dağılımı değişkendir ve hesaplaması zordur. Yapışma bölgesinin serbest uçları, orta kısma göre daha yüksek gerilmelere maruz kalır [47, 56].

Ayrılma tipi yükleme, eksenden kaçık çekme kuvvetinin veya momentin sonucu oluşmaktadır. Ayrılma tipi yüklemelerde, gerilme bağlantının bir tarafında yoğunlaşarak yapışma alanına eşit bir şekilde etki etmez [67]. Yapıştırma bağlantıları soyulma ve ayrılma yüklerine maruz kaldığında, gerilme dağılımı bağlantının serbest uçları arasında çok büyük farklılıklar göstermektedir.

Çekme veya basma kuvveti uygulandığında, kuvvet yapıştırıcı tabakasına dik olarak etki eder ve bu yükleme durumunda gerilme üniform halde olur ancak bağlantıya kuvvetim farklı eksenlerden etki ettiği durumlarda gerilmeler yapışma alanında eşit olmaz ve dolayısıyla bağlantının bozulma ihtimali artar. Aynı zamanda bağlantıya etki eden kuvvet etkisinde bir eğilme oluşuyorsa, gerilmeler düzgün bir şekilde dağılmaz.

Kayma (kesme) yükleri, yapıştırılan alanın tamamına üniform bir şekilde etki eder. Kayma yükü altında yapışma bağlantıları yüksek mukavemet gösterirler. Bağlantı kaymaya zorlandığında, gerilmeler uç kısımlarda yoğunlaşmaktadır. Yapıştırma bağlantıları kayma yüküne maruz kalacak şekilde tasarlanmalıdır [66].

Malzemelerde iyi bir yapışmanın elde edilebilmesi için; uygun yapıştırıcı uygun yüzey için seçilmeli, yapıştırılacak yüzey temiz olmalı ve yapıştırıcı yapıştırılacak yüzeyi iyi ıslatabilmelidir[68].



2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yapıştırma bağlantısı olarak kullanılan yapıştırıcılar ayakkabı, tekstil, inşaat ve otomotiv endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar [69, 70]. Son yıllarda mekanik özellikleri etkileyen parçacıklar polimer malzemelerin ve yapıştırıcıların mukavemetini arttırmak için cazip seçenek haline gelmiştir. Bu anlamda yapılan literatür araştırmalarında yapıştırıcı içerisine farklı dolgu malzemesi ilavesi ile yapıştırıcı özelliklerinin değişiminin incelendiği çalışmaların yapıldığı görülmüştür.

Bu bölümde genel olarak yapıştırma bağlantıları ile ilgili daha önce yapılan çalışmalardan, yapıştırıcılar içerisine eklenen parçacıkların malzeme özelliklerinin değiştirilmesi ve etkilerinin incelenmesinden bahsedilecektir.

2.1.Yapıştırma Bağlantısına İlave Edilen Parçacıkların Etkisi ile İlgili Çalışmalar

Lee ve ark, Gilbert ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan diğer bir çalışmada nano boyutlarda kullanılan Al_2O_3 parçacıklarının, yapıştırıcı bağlantılarının mekanik özelliklerinde iyileşmelere ve yapıştırıcının termal genleşme katsayısında düşüşe neden olduklarını kaydetmişlerdir [71, 72].

Nano SiO_2 modifiyeli epoksi yapıştırıcıların mekanik ve termal özellikleri Kinloch vd. tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda modifiyeli yapıştırıcı bağlantısının, yapıştırıcının mekanik dayanımında artış meydana getirdiğini, aynı zamanda yapıştırıcının yapısal özelliklerinde de iyileşmelere neden olduğunu gösterilmiştir [73].

Dodiuk vd. %1, %3 ve %5 oranlarında fonksiyonize edilmiş nanokil ile termoset yapıştırıcılar üretmişler ve ürettikleri bu yapıştırıcıların mekanik, kimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Nanokil yapısının yapıştırıcı üzerinde termomekanik ve yapışma özelliklerine etkilerinin olduğunu görmüşlerdir. Bağlantılardaki kayma mukavemeti yapıştırıcı içerisindeki modifiye edilme şekline göre sırasıyla (hidroksil, amino silan, hiper bağlı) %170, %160 ve 195% arttığı görülmüştür. Aynı zamanda yapıştırıcı içerisine üç farklı oranda nanokil katkısının camsı geçiş sıcaklığını arttırdığı belirtilmiştir [74].

Zhai vd. tarafından yapılan çalışmada yapıştırıcı içerisine nanopartikül olarak 80 nm çapında Al_2O_3 , 40-80 nm çapında $CaCO_3$ ve 10-20 nm çapında SiO_2 katılmıştır. İçerisinde katkı bulunan yapıştırıcıların katkı olmayan yapıştırıcılara göre bağlantı dayanımlarında artış olduğu görülmüştür. Oluşturulan yapıştırıcılar ile yapıştırıcı ile birleştirilmiş bağlantılar için mekanik özellikleri yanı sıra yüzey pürüzlülüğün etkisi de incelenmiştir. Katkılı bağlantıların katkısız bağlantılara göre 150'lik zımpara ile zımparalama işlemi yapıldığında 5 katına kadar, 60'luk zımpara ile zımparalama yapıldığında ise 2 katına kadar bağlantı mukavemetinde artış sağladığı görülmüştür [75].

Zhai vd. tarafından yapılan bir çalışmada Al_2O_3 partikülleri nano boyutlarda epoksi yapıştırma bağlantılarında kullanılmış, ağırlıkça %2 nano Al_2O_3 katkı oranı kullanıldığında bağlantıların mekanik dayanımda iyileşme tespit edilmiştir. Aynı zamanda bağlantı arayüzeyinde karboksil gruplarının oluştuğu gözlenmiştir. Yapılan çalışmadaki sonuçlar fonksiyonel grupların yapışma derecesini artırdığını göstermiştir [76].

Cam/epoksi kompozit bağlantılarında kullanılan epoksi yapıştırıcının karbon siyahı ile modifiye edilmesi durumu Park vd. tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiş, termal genişleme katsayısının karbon siyahı takviyesi ile azaldığı ve yapıştırma bağlantısındaki yük taşıma kapasitesini arttığı görülmüştür [77].

Robaidi vd. tarafından yapılan bir çalışmada, SiO_2 partikülleri nano boyutlarda kullanılarak yapıştırma bağlantılarının mekanik özelliklerini incelenmiştir. Aynı zamanda bağlantıdaki ara yüzey mekanizmasının iyileştirilmesi için farklı yüzey işlemlerinin yapılabileceği de görülmüştür [78].

Tüzün ve Tunalıoğlu, farklı çaplarda kalsitin iki farklı yapıştırıcı üzerine etkisini araştırmak amacıyla, kayma ve soyulma testlerini yapmışlardır. Eklenen kalsitin çapının azalmasıyla, en yüksek soyulma ve kayma gerilmesi değerleri elde edildiğini kaydetmişlerdir [79].

Guadagno vd. grafen katkıli nanokompozit yapıştırıcılar ile yapıştırılan bağlantıların mekanik özelliklerini incelemiş, içerisine ağırlıkça %1 oranında grafen katkısı olan yapıştırıcıların mekanik özelliklerini iyileştirdiğini görmüş, %4 oranında grafen katkısının ise önemli bir etki yaratmadığını kaydetmişlerdir [80].

Akpınar tarafından yapılan bir çalışmada; alüminyum oksit ve titanyum dioksit epoksi yapıştırıcılara katılarak yapıştırma bağlantılarının mekanik özellikleri, çekme yükü altında deneysel olarak incelenmiştir. Yapılan çalışma sonucunda nanopartikül katkılı yapıştırıcıların kullanılmasıyla elde edilen bağlantılarda; hasar yükü ve yer değiştirme kapasitelerinde artış olduğunu ifade etmiştir [81].

2.2. Yapıştırma Bağlantısı İçerisine Karbon Nanotüp İlavesi Etkisinin Araştırılması İle İlgili Çalışmalar

Yapılan literatür incelemelerinde yapıştırıcı bağlantıları içerisinde karbon nanotüp ilavesinin etkilerinin araştırıldığı görülmüştür. Bu kapsamda grafit/epoksi bağlantılarında kullanılan epoksi yapıştırıcının karbon nanotüp (KNT) ile modifiye edilmesi durumu ise Hsiao tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiş, inceleme sonucunda karbon nanotüp katkı oranı artışı ile bağlantı dayanımının arttığını kaydetmiştir. Aynı zamanda karbon nanotüp katkı oranı ile bağlantı dayanımı arasında doğru orantının var olduğunu aktarmışlardır. Yapılan bu çalışma, katkı oranının da önemli bir parametre olduğu vurgulanmıştır [82].

Sihn vd. yapıştırma bağlantıları içerisine karbon nanotüp ilave etmişler ve yapıştırma bağlantılarının termal iletkenliği arttırdığını görmüşlerdir. Burkholder vd. tarafından yapılan çalışmada ise karbon nanotüp katkısı ile kırılma tokluğu performanslarındaki iyileştirmeleri kaydetmişlerdir [83, 84]

May vd. tarafından yapılan bir çalışmada, yapıştırıcı içerisine çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) ve alüminyum oksit eklenmiş, bağlantıların kayma ve çekme dayanımları incelenmiştir. Yapılan çalışmada; yapıştırıcıya eklenen nano partiküllerin bağlantının kayma dayanımını %140, orta sertlikte çelik kullanılarak elde edilen bağlantının kayma dayanımını ise %150 oranında artırmıştır [85].

Çelik-kompozit ve kompozit-kompozit yapıştırma bağlantısı uygulamalarında epoksi yapıştırıcıda karbon nanotüp katkısı kullanımı Burkholder vd. tarafından yapılan bir çalışmada incelenmiştir [86].

Srivastava tarafından yürütülen bir çalışmada yapıştırıcı olarak çok duvarlı karbon nanotüp (ÇDKNT) %3 oranında kullanılmış, karbon/karbon ve karbon/karbon-silisyum karbür kompozit malzemeler yapıştırılmıştır. Elde edilen tek tesirli bindirme bağlantısının kayma özellikleri, reçine sertliği ve dayanımı incelenmiştir. Yapılan çalışmada reçine sertliği ve dayanımının artmış olduğu bu sayede bağlantıların kayma deformasyonu ve çatlak oluşumu direncini arttırdığı tespit edilmiştir [87].

Gkikas vd. karbon nanotüp ile havacılık sektöründeki yapı elemanlarının tamir uygulamalarında kullanılan yapıştırıcıların modifiye edilmesi konusu üzerine çalışmışlardır. Yapı üzerindeki korozyon dayanımlarını tamir uygulaması sonrasında incelenmişler, içerisinde karbon nanotüp katkısı bulunan film yapıştırıcıların yapının korozyon dayanımını artırdığını görmüşlerdir [88].

Ayatollahi vd. farklı oranlarda (%0,2, %0,5 ve %0,8) silika nanopartikülleri ve çok duvarlı karbon nanotüp partiküllerinin yapıştırma bağlantıları üzerine etkisini incelemiştir. Kayma mukavemetinin ağırlıkça %0,8 oranında nanopartikül katkısı ile arttığını bildirmişlerdir [89].

Akpınar vd. yapıştırıcıyla birleştirilmiş bağlantılarda hasar yükünü artırmak için yapıştırıcıya %0,5, %1, %2 ve %3 oranlarında grafen-COOH, karbon nanotüp-COOH ve fulleren nanopartikülleri ilave etmişlerdir. Bağlantıların hasar yükleri incelendiğinde hasar yükünün yapıştırıcı özelliğine, nanopartikül türüne ve ağırlıkça katkı oranına bağlı olarak değiştiğini belirtmişlerdir. Hazırlanan yapıştırıcılar içerisinde %1 olarak kullanılan nanoyapı katkı oranı ile en iyi sonuçlar alındığı görülmüştür [90].

2.3. Yapıştırma Bağlantısı İçerisine Karbon Nanotüpün Hibrit Olarak İlavesi ile İlgili Çalışmalar

Yapılan literatür incelemelerinde, karbon nanotüpün yalnız başına yapıştırıcı bağlantılarında katkı olarak kullanılmasının dışında aynı zamanda hibrit olarak da takviye olarak kullanıldığı görülmüştür.

Karbon nanotüp ve SP1 proteini hibrit olarak oluşturulmuş ve yapıştırıcı bağlantısı üzerindeki etkileri Wolf vd. tarafından incelenmiştir. Yapıştırıcının mekanik özelliklerinde

iyileşmenin KNT/SP1 hibrit katkısı ile karbon nanotüp dispersiyonunun artırılması sayesinde topaklanmanın önüne geçilmesi ile oluştuğunu belirtmişlerdir [91].

2.4. Tek veya Çift Bindirmeli Yapıştırma Bağlantı Geometrileri Analizleri ile İlgili Çalışmalar

Yapılan literatür araştırmalarında yapıştırıcı içerisine katkı malzemesi konulmayan katkısız yapısal yapıştırıcılarla birleştirilmiş tek veya çift bindirmeli bağlantı geometrilerinin deneysel ve nümerik olarak analiz edildiği görülmüştür.

Yapıştırıcıyla birleştirilmiş bağlantılarda yapışma bölgesinin serbest uçlarında gerilme yığılması ve soyulma gerilmeleri oluşmaktadır. Bu durumları azaltarak hasarı önlemek, bağlantının dayanımını artırmak için birçok yöntem bulunmaktadır. Bunlardan birisi bağlantının serbest uçlarına yapıştırıcı ile dolgu yaparak, serbest uçlarda oluşan gerilme yığılmalarını azaltmak ve bağlantının dayanımını artırmaktır. Diğer bir yöntem ise ikili yapıştırıcı kullanmaktır

Sancaktar ve Kumar, yaptığı çalışmalarda epoksi yapıştırıcı içerisine karboksil vinil siyanür bütadin kauçuk ilave etmiş ve elde edilen farklı yapışma bölgesine sahip tek bindirme bağlantılarını incelemişlerdir. Yapıştırıcı içerisine kauçuk eklentisinin bağlantının yük taşıma kapasitesini artırdığını görmüşlerdir [92].

Temiz ve arkadaşları tek bindirme bağlantı geometrisi hazırlamış, yapışma bölgesinin serbest uçlarına esnek, orta kısmında ise sert özellikli yapıştırıcı kullanmıştır. Hazırladığı bu sistemde gerilme analizini sonlu elemanlar yöntemiyle yapmış, uç kısımlardaki esnek yapıştırıcının yükü bindirme bölgesinin orta kısmına ileterek gerilme yığılmalarını azalttığını ve bağlantının mukavemetini artırdığını kaydetmiştir [93].

Yapışma bölgesi kavislendirilerek tek bindirmeli bağlantı numuneleri üretildiği, kürleşme esnasında basınç uygulanmasıyla bağlantının düzleşmesinin sağlandığı bir çalışma Temiz vd. tarafından yapılmıştır. Kürleşme işlemi sonrasında ise kavislendirilmiş numuneyi eski haline getirmek için yapışma bölgesinin serbest uçlarında basma artık gerilmesi oluşturulmuş, bu durum soyulma gerilmesinin etkisi azaltarak yük taşıma kapasitesini artırmıştır [94].

Akpınar vd. farklı oranlarda nanokil katkısı farklı karakterdeki (güçlendirilmiş, yumuşak, macun tipi ve sert) yapıştırıcılar oluşturarak elde ettiği tek bindirmeli yapıştırma bağlantılarının ve bulk numunelerinin mekanik özellikleri üzerine bir çalışma yapmıştır. Bu çalışmanın sonucunda hem yapıştırıcı güçlendirilmiş hemde yapıştırıcıya ilave edilen killerin farklı olmasının bağlantının hasar yükünü önemli derecede etkilediğini görmüşlerdir. Aynı zamanda yapıştırıcıya eklenen kil oranının artması veya azalması bağlantının hasar yükünü etkileyerek, en iyi sonucun %1 katkı oranında olduğunu tespit edilmişlerdir [95].

2.5. Yapıştırıcı İçerisine İlave Edilen Parçacığın Hazırlanma Yöntemleri ile İlgili Çalışmalar

Yapılan literatür incelemesinde yapıştırıcı içerisine nanoyapının yüksek hız kayma mikseri yöntemi ve üç merdaneli hadde yöntemi ile yapıldığı görülmüştür.

Park vd. tarafından yapılan çalışmada üç merdaneli hadde yöntemi kullanılmış, yapıştırıcı içerisine %1,5 oranında karbon partikülleri eklenerek çift tesirli bağlantı numuneleri hazırlanmıştır. Çalışmada bağlantının çekme mukavemetinde yaklaşık %22 oranında, kayma mukavemetinde ise yaklaşık %48 artış olduğu görülmüştür [77].

Gkikas vd. yapmış olduğu çalışmada, yapıştırıcı içerisine %0,5 ve %1 oranında çok duvarlı karbon nanotüp (MWKNT) yüksek hız kayma mikseri yöntemi ile ilave edilerek 2250 devir/dk hız ile 2 saat karıştırılmıştır. Hazırlanan yapıştırıcı ile birleştirilmiş bağlantıların kayma gerilmelerinde yaklaşık %5 ile %10 arasında artışın olduğu belirtilmiştir [88].

Neto vd. tarafından yürütülen bir çalışmada ise grafen %1 ve %2 oranında kullanılmış, yüksek hız kayma mikseri ile homojen bir dağılım için 2 saat karıştırılmıştır. Elde edilen partikül katkılı yapıştırıcı ile karbon fiber kompozitler yapıştırılmıştır. Grafen katkısının bağlantıdaki hasar yükünde artışa neden olduğu görülmüştür. %1 grafen katkısı hasar yükünü %21, %2 grafen katkısı ise hasar yükünü %57 oranında artırmıştır [96].

Kang vd. yine üç merdaneli hadde yöntemi kullanarak ağırlıkça %2 oranında karbon nanotüp eklentisi ile yapıştırıcı oluşturarak çekme yüklerini incelenmişlerdir. Karbon nanotüpün, tutunma kuvvetini azalttığı görülmüştür [97]. Çekme yükünün içerisinde %2

oranında karbon nanotüp katkısı bulunan yapıştırıcıyla oluşturulan bağlantılara göre katkısız bağlantılarda yaklaşık % 36 oranında daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Yapıştırıcıların yorulma direnci karşılaştırılması için nanopartikül katkılı ve içerisinde katkı bulunmayan yapıştırıcılar incelenmiş, içerisinde %2 karbon nanotüp katkılı yapıştırıcının katkısız olana göre %12,8 daha yüksek yorulma direnci olduğu görülmüştür.

2.6. Hint Yağı Tabanlı Poliüretan Yapıştırıcılara İlave Edilen Parçacıkların Etkisi ile İlgili Çalışmalar

Bitkisel yağların kullanımıyla poliüretan (PU) üretimi, düşük maliyetleri, kolay bulunabilirlikleri ve toksik olmayan yapıları nedeniyle araştırmacılar tarafından ilgi çekmektedir. Literatür incelendiğinde PU yapıştırıcı bağlantıların hint yağı tabanlı olarak üretilmesi ile ilgili yapılan çalışmaların olduğu görülmüştür. Bu kapsamda S. Das ve ark.'nın yapmış olduğu çalışmada hint yağı tabanlı poliüretan içerisine nano silika parçacıkları eklenmiş nanosilika katkılı poliüretan, ham hint yağı tabanlı poliüretan ile karşılaştırıldığında daha yüksek termal, mekanik, fizikokimyasal ve kaplama özelliklerinin sergilediği görülmüştür [98].

Somani vd. hint yağı türevi diolleri kullanarak üç farklı poliüretan yapıştırıcı sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu yapıştırıcıları ahşap malzemeleri birbirine yapıştırmak için kullanmışlardır. Yaptıkları çalışmada NCO / OH oranlarının, izosiyanat eklenti tiplerinin ve glikollerin zincir uzunluğunun etkisini incelemişlerdir. Bu kriterlerin ahşap-ahşap yapışma mukavemetini değiştirdiğini görmüşlerdir [99].

Malik vd. yaptıkları çalışmada Hint yağı bazlı PU yapıştırıcıya TiO_2 ekleyerek malzemenin mekanik ve kimyasal direncini incelemişlerdir. Yaptıkları çalışma sonucunda malzemenin camsı geçiş sıcaklıklarında, mekanik ve kimyasal direnç değerlerinde ve yapışmada kayda değer bir artış olduğunu kaydetmişlerdir [100].

Gayki vd. yaptıkları çalışmada hint yağı tabanlı poliüretan sentezinin diğer petrokimyasal kaynaklardan üretilenlere göre sosyal, çevresel ve ekonomik açılarıyla karşılaştırmışlardır. Çalışmada hint yağı tabanlı poliüretanlar, polioller, toluen diizosiyanat ve amin ile sentezlenmiş hazırlanan poliüretanın şişme derecesi, mekanik özelliklerinin diizosiyanatın yapısından kaynaklı olarak büyük ölçüde etkilendiğini görmüşlerdir [101].

Yapılan literatür çalışmasından da anlaşılacağı üzere yapıştırıcı içerisine çok çeşitli dolgu malzemesi kullanarak yapıştırıcılardan beklenen özellikleri karşılaması ve daha düşük maliyetlerde ürün sağlamak amaçlanır. Bu nedenle farklı dolgu malzemeleri kullanımının araştırılması, endüstriyel uygulamalarının artmasına neden olmaktadır.



3. MATERYAL VE YÖNTEM

Tezin bu bölümünde, çalışmada kullanılan malzemelerin özellikleri, yapıştırıcı malzemeyi hazırlama aşamaları, yapıştırılacak malzemelerin hazırlanması, yapıştırıcının yapıştırılacak malzemelere uygulanarak tek bindirme bağlantılarının oluşturulması ve çekme testi yapılacak numunelerin hazırlanması konusu incelenmiştir. Aynı zamanda alternatif malzeme olarak seçilerek poliüretan yapıştırıcı içerisinde dolgu malzemesi olarak kullanılacak asit geri dönüşüm tesisi yan ürünü olan hematitin morfolojisi incelenmiştir.

Öncelikle 3 farklı dolgu maddesi kullanılarak hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcı hazırlanmıştır. Yapıştırma dayanımında dolguların etkilerini görebilmek için yapıştırıcı içerisine eklenen parçacıklar farklı oranlarda kullanılmıştır. Yapıştırıcı hazırlanırken kullanılan parçacıkların dolgu oranları Çizelge 3.1’de görülmektedir.

Bu çalışmada, akrilik reçine bazlı filtre kağıdı ve EN 10346:2015 standartlarına uygun DX56D+Z kalite metal plakalar kullanılarak yapılan tek taraflı bindirme bağlantıları şeklinde hazırlanan çekme numunelerinin mekanik özellikleri incelenmiştir.

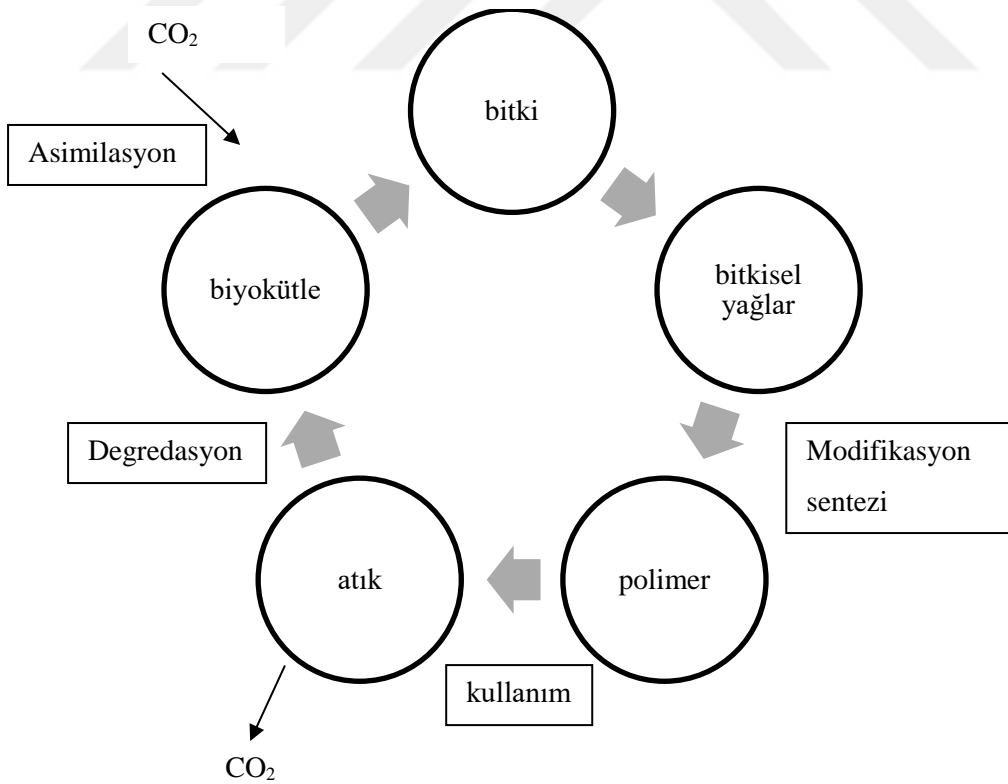
Çizelge 3.1. Kullanılan dolgu malzemeleri oranları

Deney No	Kireç (%)	Kalsit (%)	Hematit (%)
1	30	70	0
2	100	0	0
3	75	0	25
4	75	25	0
5	50	0	50
6	50	25	25
7	50	50	0
8	25	0	75
9	25	25	50
10	25	50	25
11	25	75	0
12	0	0	100
13	0	25	75
14	0	50	50
15	0	75	25
16	0	100	0

3.1. Materyal

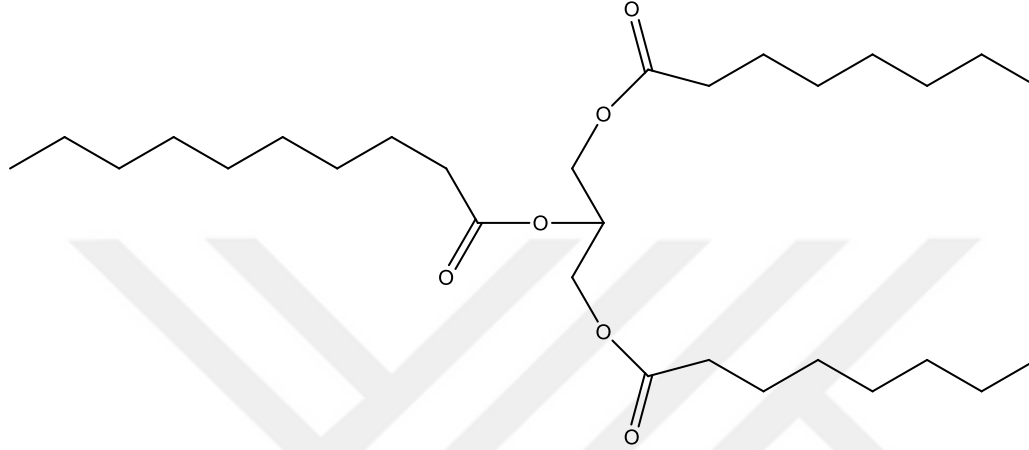
3.1.1. Hint yağı

Petrol fiyatlarındaki çarpıcı dalgalanmalar, yenilenebilir kaynak ihtiyacı polimer endüstrisi için alternatif yenilenebilir kaynaklar bulmaya zorlamaktadır. Aynı zamanda küresel ısınma tehdidi, CO₂ emisyonu sorunu da çevre dostu kaynakların aranmasına iten diğer güçlerdendir. Bu nedenle bitkisel yağlar sürdürülebilirlik için uygun seçimlerdir [102]. Bitkisel yağlar 19. yüzyıldan beri boya formülasyonlarında kullanılmıştır ancak günümüzde muhtemel kullanım alanları yenilenebilir doğası, düşük fiyatı ve kolay bulunabilirliği nedenleriyle artmıştır. Monomerlerin “yeşil” bir şekilde üretilmesi çevreye yararının yanında, bitki bazlı polimerler üretimi tarımsal canlanmaya da neden olmaktadır. Bitkisel yağ bazlı polimerlerin çoğu biyolojik olarak bozunmaya uğrar, çevre dostudur, doğal ayrışması sırasında oluşan CO₂ ise bitkilerin fotosentezi sırasında kullanılabilir. Şekil 3.1’de, bitkisel bazlı polimerlerin yaşam döngüsünü göstermektedir.



Şekil 3.1. Bitkisel bazlı polimerlerin yaşam döngüsü [103]

Bitkisel yağlar, trigliseritler veya triasilgliseroller olarak adlandırılabilirler. Gliserolün üç yağ asidi ile esterleşme reaksiyonunun ürünleridir. Yağ asitleri uzun alkil karboksilik asitlerdir. Şekil 3.2’de trigliseritlerin genel yapısı gösterilmiştir. Bazı doğal yağ asitleri ve fonksiyonel grupları Çizelge 3.2’de verilmiştir.



Şekil 3.2. Trigliseritlerin genel yapısı

Çizelge 3.2. Spesifik fonksiyonel gruplara sahip yağ asitleri

Fonksiyonel grup	Yağ
Flor	Balık yağı
Dikarboksil	Bitki kütükülleri yağı
İzometrik epitio	Kanola yağı
Nitrat	İnsan plazmasındaki yağ
Hidroksil	Hint yağı
Keton	Oiticica yağı
Epoksi	Vernonia yağı

Bitkisel yağlar; yüzey aktif madde, bağlayıcı, boya ve polimer katkı maddesi, ilaç endüstrisi, deterjan endüstrisi, paketlenme ve plastik endüstrisi gibi alanlarda kullanılmaktadır [103].

Bu çalışmada da bir bitkisel yağ olan hint yağı seçilmiş, yapılan araştırmalarda hint yağının doğal olarak oluşan bir poliöl olduğu, poliüretan sentezleri için daha çok tercih edilen yenilenebilir hammaddelerden biri olduğu görülmüştür.

Hint yağı, ricinus communis bitki tohumlarının çıkarılmasından sonra elde edilir. Hint yağı, karakteristik kokusu olan saman sarısı, viskoz bir yağdır. En büyük hint yağı üreticisi Hindistan, Çin ve Brezilya'dır [104]. Hint yağı, diğer bitkisel yağlar gibi farklı yağ asitlerinden oluşan bir trigliserittir. Bununla birlikte, hint yağı içindeki en bol bulunan yağ asidi, ricinoleik asittir. Çizelge 3.3'de hint yağı kompozisyonları gösterilmektedir.

Çizelge 3.3. Hint yağı kompozisyonu [105]

Yağ asidi	Moleküler formül	Yüzde (%)
Palmitik	C ₆ H ₃₂ O ₂	0,8-1,1
Stearik	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	0,7-1,0
Oleik	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	2,2-3,3
Linoleik	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	4,1-4,7
Linolenik	C ₁₈ H ₃₀ O ₂	0,5-0,7
Risinoleik	C ₁₈ H ₃₄ O ₃	87,7-90,4

Ricinoleik asit, hint yağı için ayırt edici özellikler veren doymamış bir çift bağ ve konjuge olmayan hidroksil fonksiyonel bir grup içerir. Örneğin, yapısındaki hidroksil grubundan ötürü, hidrojen bağının diğer bitki yağlarından daha yüksek viskoziteye ulaşması için yol açtığı gözlenmektedir. Ek olarak, hidroksil grubu hint yağını, bitki yağlarının çoğundan daha polar yapar. Polar olmanın bir sonucu olarak alkollerde çözünürler. Hint yağında bulunan aktif kısımların olası değişik reaksiyonları bulunmaktadır. Çizelge 3.4'de bu reaktif merkezlerin olası reaksiyonları gösterilmektedir [106].

Çizelge 3.4. Hint yağı yağının aktif taraflarının muhtemel reaksiyonları

	Doğal Reaksiyon	Eklenen Reaktan	Ürün Tipi
Ester bağı	Hidroliz	Asit, enzim	Yağ asitleri, gliserol
	Alkoliz	Gliserol, glikol, pentaritrol	Mono ve digliseritler, monoglikoller
	İndirgenme	İndirgenme yok	Alkol
	Amidasyon	Alkilamin, alkanolaminler	Amin tuzları, amidler
Çift bağ	Oksidasyon	Isı, oksijen, çapraz bağ ajanları	Polimerize yağlar
	Polimerizasyon	Hidrojen	Hidroksistearat
	Hidrojenasyon	Hidrojen peroksit	Epoksitlenmiş yağlar
	Epoksidasyon	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂	Halojenlenmiş yağlar
	Halojenlenme	S, maleik asit	Polimerize yağlar
	Katılma reaksiyonu		

Çizelge 3.4. (Devam) Hint yağı yağının aktif taraflarının muhtemel reaksiyonları

Hidroksil grup	Dehidrasyon, hidroliz	Katalizör	Dehidrasyonlanmış hint yağı, oktadekadienoik asit
	Kostik füzyon	NaOH	Sebasik asit, kapril alkol
	Piroliz	Yüksek sıcaklık	Undesilenik asit, heptaldehit
	Halojenlenme	PCl ₅ , POCl ₃	Halojenlenmiş hint yağları
	Alkoksilasyon	Etilen ve propilen oksit	Alkoksilenmiş hint yağları
	Esterleşme	Asetik, fosforik, maleik, fitalik anhidritler	Alkil ve alkilaril esterler, fosfat esterler
	Üretan	İzosiyanat	Üretan polimerler
Kükürtleme	H ₂ SO ₄	Sülfatlanmış hint yağı	

Hint yağı bazı formülasyonlar yağlayıcılar, kaplamalar, yüzey aktif cisimleri, köpükler, yapıştırıcılar vs. olarak kullanılır. Çizelge 3.5’de modifiye hint yağı bazı uygulama alanlarını göstermektedir [105].

Çizelge 3.5. Modifiye hint yağı uygulama alanları

Hint yağı türü	Uygulama Alanları
Oksitlenmiş hint yağı	Lake plastikleştirici, suni deri, hidrolik sıvı yapıştırıcılar
Hidrojenlenmiş hint yağı	Kozmetik, kremler, parlaticılar
Sülfatlanmış hint yağı	Pigmentler ve boyalar için ıslatıcı
Dehidrasyonlanmış hint yağı	Alkid reçinelerinin hazırlanmasında, boyalarda, lake, verniklerde
Çeşitli tıbbi uygulamalarda	Kathartics formülasyonu, kontraseptif kremlerin formülasyonu

Tez çalışmasında bir firmadan temin edilen hint yağı kullanılmıştır. Kullanılan hint yağı görünüş rengi sarı olan vikoze sıvı şeklindedir. İçeriğindeki asetilen değeri 146,73 (mgKOH/g), asit değeri 0,54 (mgKOH/g) ve hidroksil değeri 164,88 (mgKOH/g) dir.

3.1.2. Kalsiyum Karbonat (Kalsit) (CaCO₃)

Plastik endüstrisinde kalsiyum karbonat (kalsit) dolgu malzemelerinin taş ocağından çıkarılması, malzemenin saflığı ve çeşitliliği, işleme metodları gibi özelliklerinden dolayı fazlaca kullanılmaktadırlar. Günümüzde genel olarak üretilen ürünün performanslarını

etkilemeden maliyeti düşürmek amacıyla da kullanımı görülmektedir. Aynı zamanda kalsiyum karbonat uygun yüzey işlemlerinden geçirilirse lipofilik (yağı seven) bir özelliğe kavuşabilir. Bu özellikleri ile de plastik sanayisinde tercih edilebilirliği sağlanabilir.

Kalsit doğada kireç taşı, tebeşir ve mermer şeklinde bulunur ve az miktarda başka mineralleri de içerebilmektedir. Birçok polimer içerisinde epoksi, polyester reçineleri, poliüretan ve PVC vb. maddeler dolgu malzemesi olarak kullanılırlar. Kalsiyum karbonat maliyet düşürmenin yanı sıra malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerini de iyileştirme amacıyla da kullanılabilirler [107].

Kalsit dolgu maddeleri; zararsız, tatsız, kokusuz bir dolgu maddesidir. Topaklanma eğilimi olmayan saflığı yüksek maddelerdir. Beyazlığı yüksek olduğundan daha yüksek maliyetli olan renk pigmentlerinin yerine kullanılabilirler. Renklerde kalıcılık sağlarlar. Yüksek geçirgenliğe sahiptir ancak son üründe mekanik ve elektriksel özelliklerinin değişiminde küçük bir etki oluşturabilir. Kolay işlenebilir özelliktedir. Malzemenin tokluğunu artırıp, yüksek elastisite modülü oluşturabilir. Boyutsal kararlılık sağlarlar. Malzemelerin yüzey düzgünlüğüne etkileri bulunmaktadır. Kaplama yapılan bölgelerinde malzemenin darbe mukavemetini arttırıcı ve yaşlanma direncini yükseltici etkileri bulunmaktadır. Düşük yüzey enerjisine sahip olması ve kararlı yapısının oluşu nedeniyle diğer eklentiler üzerinde çok etkisi görülmez. Malzemenin ağırlığında ve hacminde artış sağlarlar [108, 109].

Tez çalışmasında kullanılan kalsitin teknik özellikleri Çizelge 3.6. da verilmiştir.

Çizelge 3.6. Tez çalışmasında kullanılan kalsit özellikleri

Kimyasal ve Fiziksel Özellikler	
Partikül boyutu (d50)	4,21 µm
Partikül boyutu (d97)	14,6 µm
Renk değeri (L*)	98,17
Renk değeri (RY)	96,12
Renk değeri (E-313)	91,2
Ph değeri	9
Nem değeri	0,10%

3.1.3. Kireç (CaO)

Kireçtaşı ve kalker kirecin hammaddesidir ve genellikle kalsiyum karbonattan oluşur. Kireç içerisinde bulunan kalsiyum karbonat oranına göre kireç taşı farklı isimler almaktadır. Bunlar; çok yüksek kalsiyumlu kireçtaşı, yüksek kalsiyumlu kireç taşı, yüksek karbonatlı kireç taşı, kalsitik kireç taşı, magnezyumlu kireç taşı, dolomitik kireç taşı, yüksek magnezyumlu dolomit gibi.

İçeriğinde en az %90 CaCO₃ bulunan kireç taşının kireç fırınlarında 900-1000°C' in üzerinde kalsinasyon işlemi sonucunda kalsiyum oksite (CaO) dönüştürülmesi sonucu kireç elde edilir. Kalsiyum oksite ticari adı ile sönmemiş kireç de denilmektedir. Kalsiyum oksitin suyla reaksiyonu sonucu kalsiyum hidroksit oluşur ve bu maddeye ticari olarak sönmüş kireç adı verilmektedir. Sönmemiş ve sönmüş kireç ürünlerine genel olarak kireç ürünleri adı verilmektedir.

Kireçtaşları, karbonatlı tortul kayaç ve fosiller için kullanılan genel bir terim olup, yapısında kalsiyum karbonat veya kalsiyum karbonat/magnezyum karbonat bileşiklerini (CaCO₃/ MgCO₃) içerir halde bulunurlar. Bunun yanı sıra içinde değişik oranlarda demir, alüminyum, silisyum, kükürt gibi maddelerde bulunabilir.)

Kireç dolgu malzemeleri; kimyasallarla çabuk reaksiyona girerek istenmeyen maddeleri bünyeden uzaklaştırırlar. Ucuzdurlar ve kolay bulunması gibi nedenleri ile beton yapımında hammadde komponenti şeklinde, inşaat harç ve sıvalarında bağlayıcı olarak, demir-çelik endüstrisinde safsızlaştırıcı şeklinde, gaz beton endüstrilerinde bağlayıcı olarak, çeşitli kimyasal maddelerin elde edilmesinde ara reaksiyon kimyasalı veya nihai ürün komponenti şeklinde gibi birçok alanda kullanım alanı bulunmaktadır.

Kağıt sektöründe kireç kullanımı

Mikronize kalsitler selüloza %10-30 oranında katılarak duvar kağıtları, yazı kağıtları ve kartonların üretiminde kullanılmaktadır. Kaolinin yerini beyazlık oranının yükseliği, ucuz olması ve kağıda kazandırdığı teknik özelliklerinden dolayı almıştır. Kaolinin dolguda kullanıldığı asit sistemiyle üretim yapan kağıt sektörü, hızla nötr tutkallama veya alkali sistem diye tanımlanan yöntemle dönmüştür. Bu sayede, bu yöntemle üretilen kağıtların

zaman içerisinde sararmaları önlenerek kaoline göre daha fazla kalsit dolgusu girme olasılığı olmuştur. Bu da daha az selüloz tüketimi ve daha az optik beyazlatıcı kullanımı demektir. Kalsit kullanımı sayesinde böylece çevre korunmasına ciddi katkılar sağlanmıştır.

Boya sektöründe kireç kullanımı

Boya sektöründe 1, 3, 5, 20, 40 mikron gibi çeşitli boyutlarda öğütülmüş kalsit kullanılmaktadır. Boya sektöründe en fazla talep edilen ürün boyutu ise 5 mikrondur. İç ve dış kaplamada kullanılan su bazlı inşaat boyalarında %25-35 oranında kalsit boyaya eklenmektedir. Kalsit boyada extender olarak kullanılır ve yüzeyi kaplamayı sağlar, titanyum dioksit tüketimini azaltır. Kimyasal maddelerdeki fiyat artışları boya sektöründe ekonomik boyalara talebi arttırmaktadır.

Plastik sektöründe kireç kullanımı

Kalsit, plastik boru, plastik mobilya, otomotiv plastik aksamları vb. ürün üretiminde öğütülmüş olarak doğal halde veya kaplanmış halde kullanılmaktadır. Kaplama çoğunlukla stearik asitle bazen kalsiyum stearatla yapılmaktadır. Kalsitler rengi, saflığı, ucuzluğu gibi birçok nedenle plastik sektöründe yoğun olarak da, Polipropilen (PP), Poliamid (PA) ve Termoplastik (TPES) gibi malzemelerde kullanılmaktadır. Başta kalsit olmak üzere plastik sektöründe kalsit benzeri dolgu maddelerinin kullanımı her yıl giderek artmaktadır.

İnşaat sektöründe sıva, macun, yer dolgusu, alçı üretiminde kireç kullanımı

Kalsitler, inşaat sektöründe beyaz renkli, çimento esaslı sıva ve macunlar toz polimerlerle karıştırılıp duvara tatbik edilerek kullanılırlar. Kaba sıva, ince sıva, macun ve hatta boya işlemi bir kalemde çözülmektedirler. Farklı boyutlarda öğütülen kalsitler alçı, çimento, toz polimer bağlayıcılarla karıştırılıp inşaat alanında yoğun olarak kullanılmaya başlanmıştır. İnşaat sektörü tonaj olarak en yüksek miktarda kalsit tüketen sektördür. Kalsitin alçı sanayiinde kullanımı ve tüketimi son yıllarda çok büyük bir artış göstermektedir.

Gıda ve yem sektöründe kireç kullanımı

Mikronize kalsit saflığı ve rengi nedeniyle maliyeti düşürücü, dolaylı kalsiyum kaynağı olarak ekmek, bisküvi, ciklet, çikolata vb. gıda maddelerinde katkı olarak kullanılmaktadır.

Seramik sektöründe kireç kullanımı

Seramik sektöründe kalsit (CaCO_3), 40-100 mikron boyutlarında öğütüldükten sonra reçetelere katılarak ürün hazırlanmaktadır. Maliyeti düşürme ve teknik özelliklerde iyileştirmelere neden olduğundan giderek artan oranlarda kullanılmaktadırlar.

Yapıştırıcı sektöründe kireç kullanımı

Kalsit polimerlerle karıştırılarak dolgu olarak inşaat ve otomotiv sektöründe yoğun olarak kullanılmaktadır. Yapıştırıcı sektöründe kullanım da aynı şekilde hızlanmış ve kalsit tüketim miktarı tahmin edilenin üzerlerine çıkmaktadır [110].

Tez çalışmasında kullanılan kirecin teknik özellikleri Çizelge 3.7'de verilmiştir.

Çizelge 3.7. Tez çalışmasında kullanılan kirecin özellikleri

Kimyasal ve Fiziksel Özellikler	
Aktif kalsiyum oksit	92357
Kızdırma kaybı	1,76
Reaktivite	1,5
Parçacık boyutu (d50)	3,46 μm

3.1.4. İzosiyanat

Bu tez çalışmasında kullanılan polimerik MDI'dır. Oda sıcaklığında sıvı haldedir. 2,7 ortalama organik fonksiyona sahip 4,4-difenilmetan diizosiyanat şeklindedir. Bir firmadan temin edilen izosiyanatın teknik özellikleri Çizelge 3.8'de verilmiştir.

Çizelge 3.8. Tez çalışmasında kullanılan izosiyanatın özellikleri

Kimyasal ve Fiziksel Özellikleri	
Görünüş	Koyu kahve rengi sıvı
Viskozite (25°C)	150-250 MPa
NCO	%30 ~ 32
Kaynama Noktası	200 ~ 208 °C
Donma Noktası	-20 °C altında
Asit (%)	maksimum 0,1

3.1.5. Filtre Kağıdı

Tez çalışmasında akrilik reçine bazlı filtre kağıdı kullanılmıştır. Bir firmadan temin edilen filtre kağıdının teknik özellikleri Çizelge 3.9’da verilmiştir.

Çizelge 3.9. Tez çalışmasında kullanılan filtre kağıdının teknik özellikleri

Teknik Özellikler	
Temel ağırlık	119 g/m ²
Reçine oranı	15,70%
Oluklu kalınlık; yük 2 N/cm ²	0,72 mm
Hava geçirgenliği (2 mbar'da)	302 l/m ² s
Maksimum gözenek büyüklüğü	60,6 µm

3.1.6. Metal Plaka

Çalışmada soğuk şekillendirmeye uygun düşük karbonlu “çinko ile kaplanmış” galvanize çeliklerden EN 10346:2015 standardına uygun DX56D+Z kalite malzeme seçilmiştir. Seçilen malzeme 1 mm kalınlığında metal plaka olarak hazırlanmıştır. Kullanılan malzemenin teknik özellikleri Çizelge 3.10’da verilmiştir.

Çizelge 3.10. Tez çalışmasında kullanılan metal plakanın özellikleri

Özellikler	
Standart	EN 10346
Kalite	DX56D+Z
Kimyasal bileşimi C	max.% 0,12
Kimyasal bileşimi Si	max.% 0,5
Kimyasal bileşimi Mn	max.% 0,6
Kimyasal bileşimi P	max.% 0,12
Kimyasal bileşimi S	max.% 0,045
Kimyasal bileşimi Ti	max.% 0,3
Re	120-180 N/mm ²
Rm	260-350 N/mm ²

3.1.7. Hematit (Fe₂O₃)

Çalışmada kullanılan hematit asit geri dönüşüm (rejenerasyon) tesislerinden elde edilen bir yan üründür. Geri dönüşüm tesislerinde (Acid Regeneration Plant, ARP), asitleme hatlarında oluşan kirli asitin yaklaşık ağırlıkça %18 lik HCl olarak yeniden elde edilmesi sağlanır. Bu sayede asitin, asitleme proseslerinde yeniden kullanılabilir hale getirilmesi ve çevresel etkileri azaltılması sağlanmış olur. Aynı zamanda de geri dönüşüm prosesinin yan ürünü katı demir oksit (Fe₂O₃) açığa çıkar. Katı demir oksit, demir cevherini işleyen tesislerin sinter proseslerine katılarak demir kaynağı olarak kullanılabilir ya da ferrit ve magnet üretim tesisleri için hammadde olarak satılabilir. Bu çalışmada kullanılan hematit asit geri dönüşümünün sağlanabilmesi için yaygın olarak kullanılan akışkan yataklı geri dönüşüm ve püskürtmeli tavlama (Ruthner metodu) yöntemlerinden püskürtmeli tavlama yöntemi ile elde edilmiştir.

Püskürtmeli tavlama (Ruthner metodu) prosesi demir klorür (FeCl₃) ve suyun pirohidrolitik olarak yaklaşık 450°C ve üzerindeki sıcaklıkta ayrılması ile başlar. Kullanılan asit, reaktöre gelen sıcak gazların soğutulduğu yerlerdeki venturi ısı değiştiricisine beslenir. Yoğunlaştırılmış asit yeniden yukarıdan ateşleme reaktörüne püskürtülür. FeCl₂ (demir klorür) buhar ve havadaki oksijen ile HCl gazı ve kırmızı toz demir okside ayrılır.

Kırmızı toz Fe₂O₃, reaktörün tabanından toplanır ve pnömatik olarak oksit tankına taşınır. HCl gazı; buhar ve yanma gazları ön buharlaştırıcı kanalıyla absorblayıcıya nakledilir.

Elde edilen demir oksit, kalitesine bağılı olarak farklı amaçlar için kullanılabilir. Üretilen HCl (yaklaşık %18) sıyırma prosesine döndürülür [111, 112]. Bu çalışmada kullanılan hematitin özellikleri Çizelge 3.11’de gösterildiği gibidir.

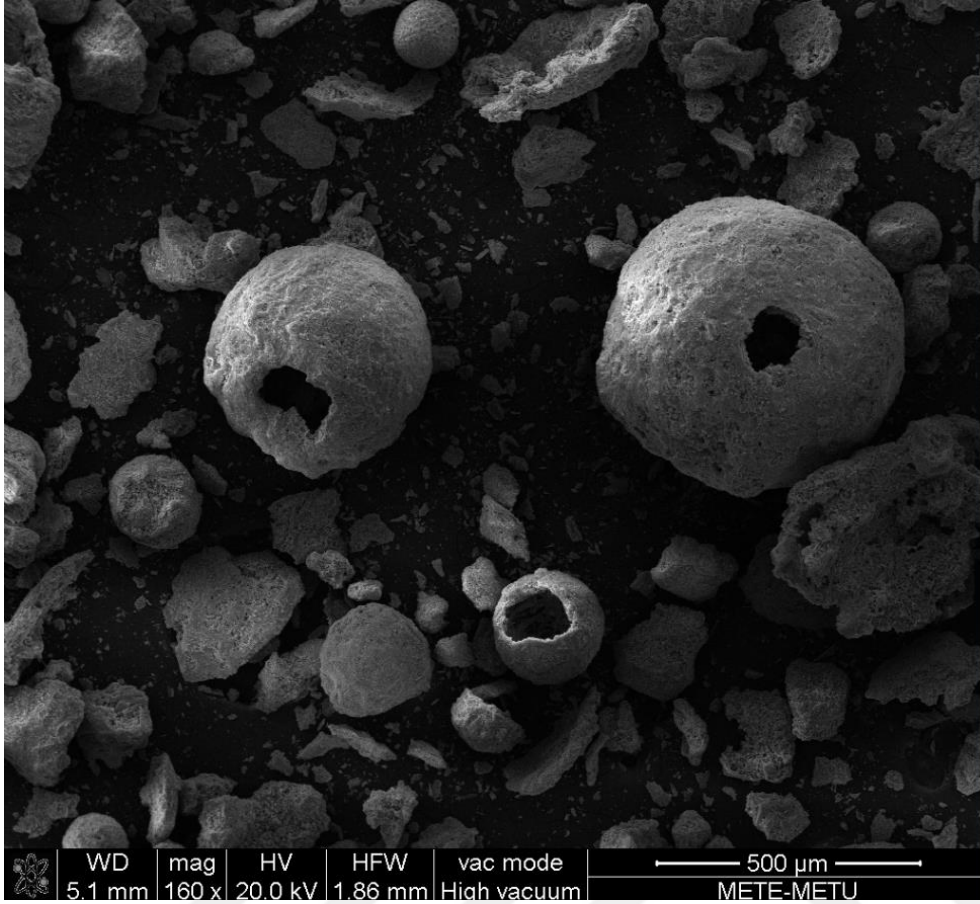
Çizelge 3.11. Tez çalışmasında kullanılan hematit özellikleri

Kimyasal ve Fiziksel Özellikler	
Parça boyutu (d50)	2,01 μm
Parça boyutu (d97)	9,22 μm
Renk değeri (L*)	41,94
Renk değeri (a)	7,91
Renk değeri (b)	2,66
Nem değeri	0,87%
Yoğunluk	1,08 g/cm^3
MnO	0,33%
SiO ₂	0,01%
ΣFe	68,98%
Fe ₂ O ₃	98,51%
FeO	0,09%

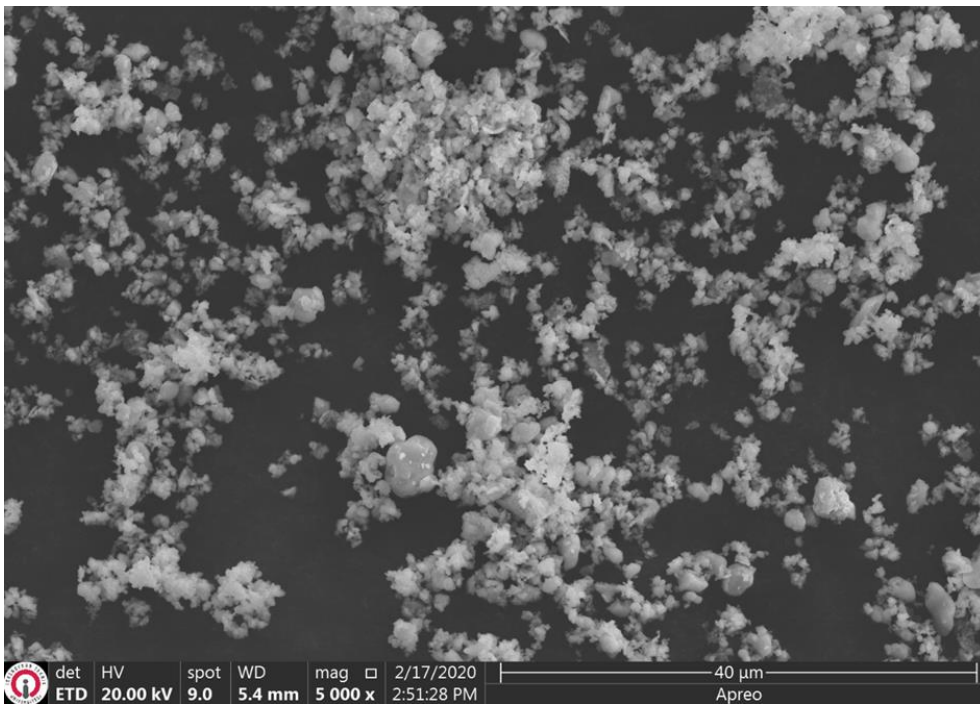
3.1.8. Çalışmada kullanılan hematitin morfolojisi

Asit geri dönüşüm tesisinde üretilen, öğütülmemiş hematit içi boş küreciklerden ve bu küreciklerin kırıklarından oluşan bir yapıdadır. Görüntüler QUANTA marka 400F model alan emisyonu taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile alınmıştır. Resim 3.1’de öğütülmemiş hematitin SEM görüntüsü verilmiştir. Bu çalışmada öğütülmüş hematit kullanılmıştır. Öğütülmüş hematitin SEM görüntüsü Resim 3.2’de verilmiştir.

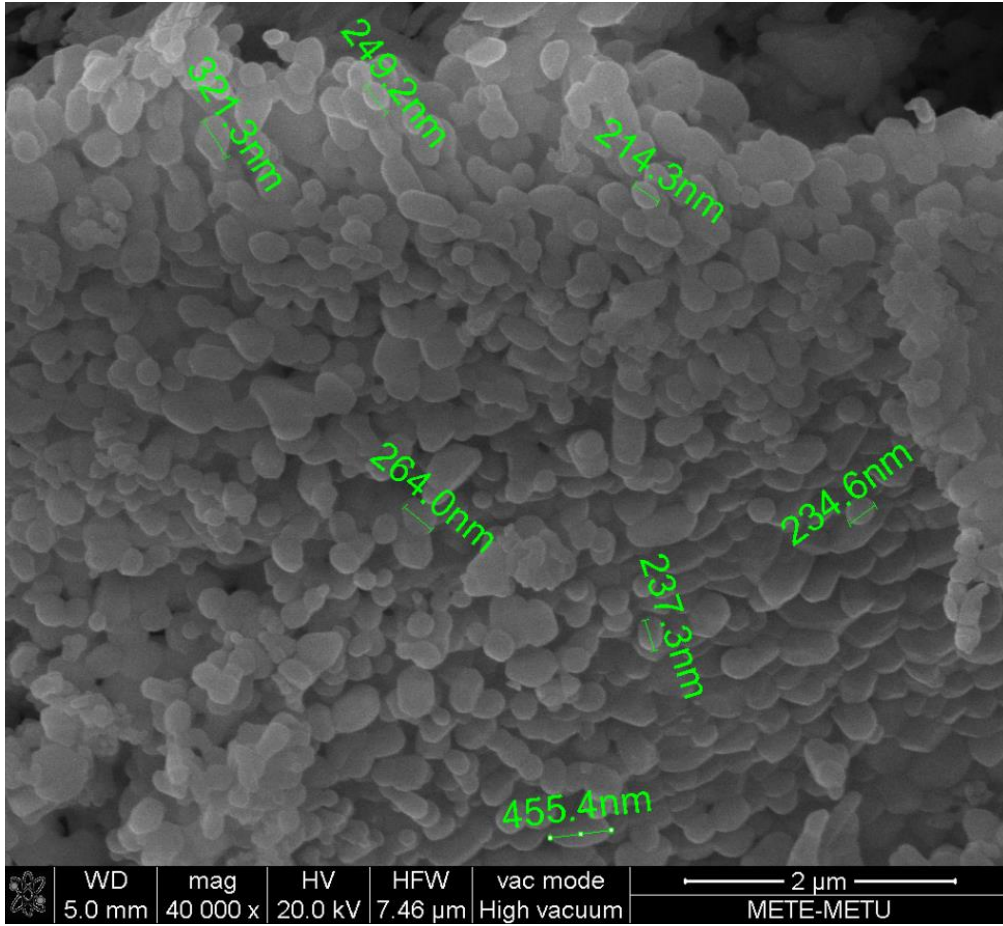
Hematit parçacıklarının Resim 3.3’de SEM görüntüsü verilen, mükemmel olmayan küresel yapıya sahip, çapı 300 nm civarında olan primer partiküllerden oluşmaktadır.



Resim 3.1. Asit geri dönüşüm tesisinde üretilen öğütülmemiş hematitin SEM görüntüsü



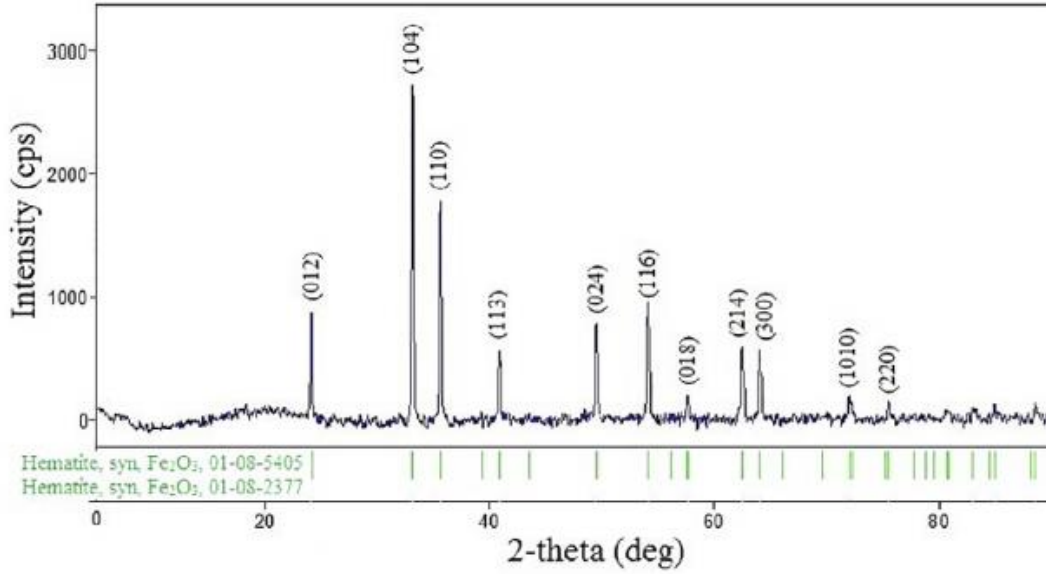
Resim 3.2. Çalışmada kullanılan öğütülmüş hematitin SEM görüntüsü



Resim 3.3. Hematit parçacıklarının oluşturan primer partiküllerin SEM görüntüsü

3.1.9. Çalışmada kullanılan hematinin kimyasal karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan hematinin kimyasal morfolojisi ICP ve XRD cihazları ile tespit edilmiştir. Rigaku Smartlab X-Ray Powder Diffractometer ile yapılan XRD analizinde demir oksitlerine ait 11 farklı pik gözlenmiştir. Kimyasal kompozisyon için Agilent Marka 5110 Model ICP-OES kullanılmıştır. Şekil 3.3’de verilen bu piklerin tümü JCPDS kataloğundaki 01-080-5405 ve 01-080-2377 paternlerinin eşleştiği α -Fe₂O₃’e aittir ve bu formdan başkaca demir oksite de rastlanmamıştır. Bu nedenle Çizelge 3.12’de verilen ICP analizlerinde tespit edilen tüm demir atomları α -Fe₂O₃ eşleniği olarak verilmiştir.



Şekil 3.3. Hematitin XRD analiz grafiği

Çizelge 3.12. α -Fe₂O₃ kırmızı hematitin fiziksel ve kimyasal özellikleri

Özellik	Birim	Metod	Değer
α -Fe ₂ O ₃	%	Titrasyon	98,5
MnO	%	ICP-OES	0,25
SiO ₂	%	ICP-OES	0,15
Al ₂ O ₃	%	ICP-OES	0,08
CaO	%	ICP-OES	0,01
MgO	%	ICP-OES	0,01
P ₂ O ₅	%	ICP-OES	0,02
LOI (1000°C)	%	Gravimetri	0,95
Cl-		Spektrofotometri	0,37
Bulk yoğunluk	g/cm ³	Mezür	0,51
Nem (105°C)	%	Gravimetri	1,08
pH (% 10 Süspansiyon)	-	Ph metre	3,09

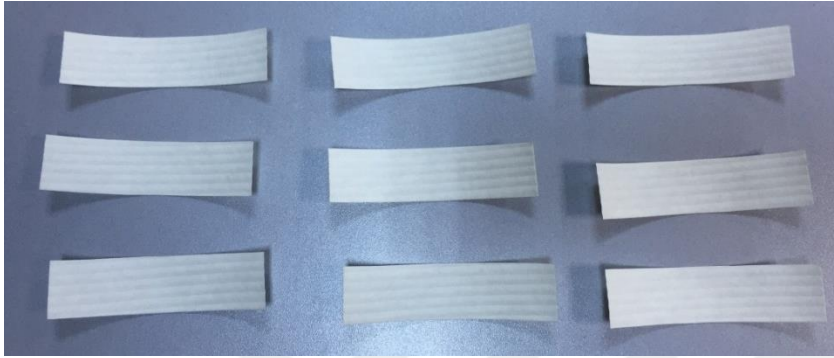
3.2. Yöntem

Bu çalışmada hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcı; içerisine kireç, kalsit ve hematit parçaları eklenerek filtre kağıdı- metal ve metal-metal plakalar arasında uygulanmıştır.

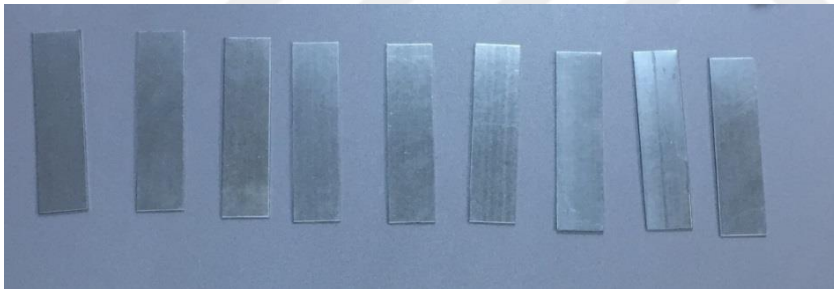
Öncelikle çalışmaya üzerine yapıştırıcı uygulanacak malzemelerin hazırlanması ile başlanmıştır. Yapıştırıcı uygulanacak malzemeler olan metal plaka ve filtre kağıtları

istenilen ölçülere getirilmiştir. Bu ölçüler çekme testi yapılabilmesi adına tek bindirmeli bağlantı standartlarına göre belirlenmiştir.

Filtre kağıtları makas yardımı ile 25x100 mm olacak şekilde Resim 3.4’de görüldüğü gibi, metal plakalar da giyotin makas ile 25x100 mm olacak şekilde Resim 3.5’de görüldüğü gibi kesilerek hazırlanmıştır.

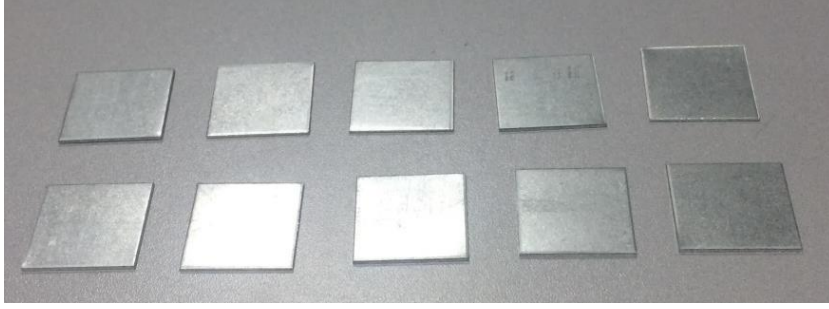


Resim 3.4. 25x100 mm boyutlarında kesilmiş filtre kağıtları



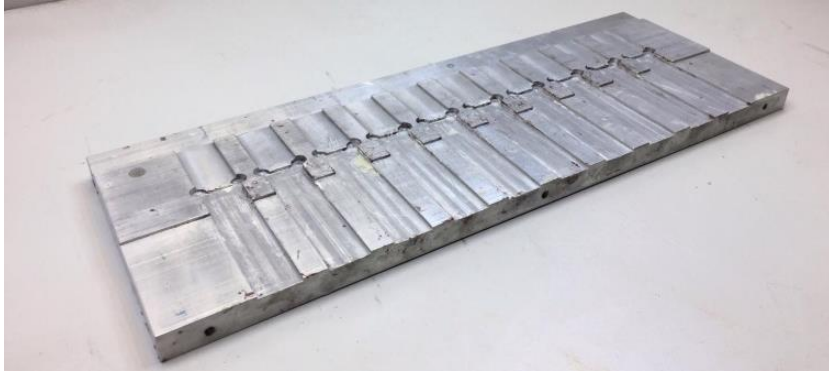
Resim 3.5. 25x100 mm boyutlarında kesilmiş metal plakalar

Metal plakalara yapıştırıcı uygulandıktan sonra oluşturulan tek bindirmeli yapıştırma bağlantısı; çekme testi sırasında kalınlık farkından dolayı oluşacak eğilme momentinin önlenmesi, bağlantının direkt kayma gerilmesine maruz kalması için numunelerin uç kısımlarına da ek plakaların yapıştırılması gerektiği düşünülmüştür. Bu amaçla 25x25 mm olacak şekilde giyotin makas ile ek metal plakalar kesilerek Resim 3.6’da görüldüğü gibi hazırlanmıştır.



Resim 3.6. 25x25 mm boyutlarında kesilmiş metal plakalar

Tek bindirme bağlantılarında istenilen bindirme uzunluğu ve yapıştırma kalınlığını sağlamak amacıyla Resim 3.7’de görülen kalıp imal edilmiş, içerisine yapıştırıcı uygulanan numuneler yerleştirilmiştir.



Resim 3.7. Yapıştırma işleminde kullanılan kalıp

Yapıştırıcının etkisinin tam olarak belirlenebilmesi, tüm numunelerde eşit yapışma şartların oluşturulması adına yapıştırıcının uygulandığı yüzeylerin temizliği önemlidir. Bu amaçla, numunelerin yapıştırılacak olan bölgeleri ve kullanılan kalıp yüzeyleri saf aseton ile temizlenmiş yağdan ve kirden arındırılması sağlanmıştır.

3.2.1. Hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcısının hazırlanması

Tezde hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcılarla hazırlanmış tek bindirmeli bağlantı parçalarının çekme deneylerinde parçacık oranının etkisinin incelenebilmesi için yapıştırıcı içerisine farklı oranlarda dolgu maddeleri eklenmiştir.

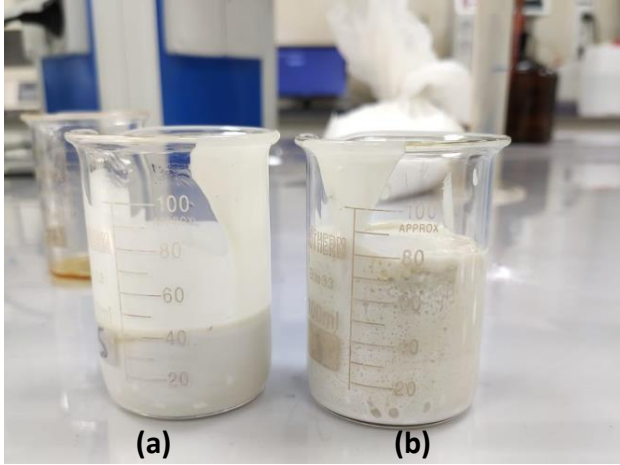
Poliüretan üretimi için gerekli olan poliöl ve izosiyanat reaksiyona sokulmadan önce poliöl olarak kullanılan hint yağı içerisine Çizelge 3.1’de belirtilen oranlarda dolgu maddeleri

eklenmiştir. Dolgu maddeleri eklenmesi sırasında Resim 3.8’de görüldüğü gibi homojenizasyon sağlayıcı mikser kullanılmış, 500 devir/dk ile karışım devam ettirilmiştir. Her dolgu maddesi eklenmesi ile 15 dakikalık karıştırma süresi uygulanmış ve oluşturulan karışımın homojen olmasına dikkat edilmiştir.



Resim 3.8. Karışımın mikser ile karıştırılarak homojen haline getirilmesi işlemi

Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra yapıştırıcı malzemesi karışım sıcaklığının 50-60°C civarlarında olduğu görülmüş, izosiyanat ile reaksiyona sokulduğunda kabarma oranının çok fazla olduğu tespit edilmiştir. Resim 3.9’da da görüleceği üzere fazla kabarmanın önüne geçilebilmesi için hint yağı ve içerisinde dolgu maddeleri bulunan homojen karışım sıcaklığının düşmesi ve oda sıcaklığına (26°C) gelmesi için beklenmiştir. Oda sıcaklığına gelen polioller ve dolgu maddesi karışımının poliüretan oluşturmak için izosiyanatla reaksiyona sokulduğunda kabarma miktarının daha uygun olduğu görülmüştür. Bu bilgiden yola çıkılarak çekme testine tabi tutulacak tek bindirme bağlantı numunelerinin hazırlanmasında kullanılacak yapıştırıcı kalınlığının kabarmadan sonra daha uygun olabilmesi nedeniyle izosiyanat ile reaksiyona girmeden önce karışımlar oda sıcaklığına gelmesi ve içerisinde bulunan maddelerin reaksiyonun tamamlanması için bekletilmiştir.



Resim 3.9. Dolgu malzemeleri eklenerek hazırlanan karışımın kabarma oranlarının gösterimi (a) Dolgu malzemesi bulunan karışım içerisinde izosiyanat konulmadan önce oda sıcaklığına gelmesi için beklenen numune (b) Dolgu malzemesi bulunan karışım içerisinde izosiyanatın beklenmeden konulduğu numune

3.2.2. Yapıştırıcının filtre kağıdı-metal plakaya uygulanması

İçerisine Çizelge 3.1’de belirtilen oranlarda olacak şekilde dolgu malzemesi ile hazırlanan hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcılar uygun boyutlarda kesilen filtre kağıdı ve metal plaka arasında tek bindirmeli bağlantı mukavemeti üzerindeki etkileri göz önünde bulundurularak bindirme uzunluğu yaklaşık 21 mm, yapıştırıcı kalınlığı 0,2 mm olacak şekilde standart olarak yapılmıştır.

İstenilen bindirme uzunluğu ve yapıştırma kalınlığını sağlamak amacıyla kalıp içerisinde yapıştırıcı uygulanan numuneler Resim 3.10’daki gibi yerleştirilmiştir.



Resim 3.10. Yapıştırıcı uygulanan kalıp içerisindeki filtre kağıdı-metal numuneleri

3.2.3. Yapıştırıcının metal-metal plakaya uygulanması

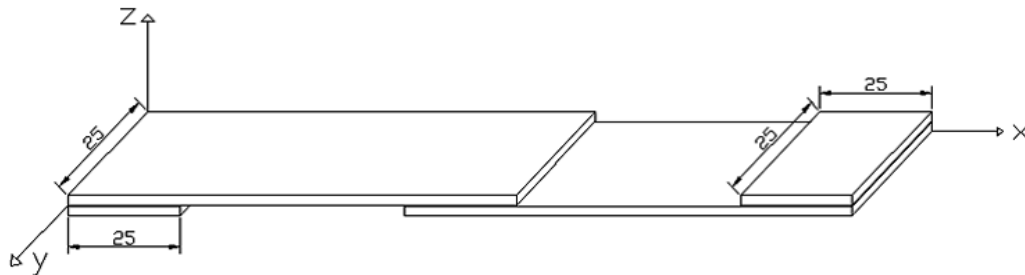
İçerisine Çizelge 3.1’de belirtilen oranlarda olacak şekilde dolgu malzemesi ile hazırlanan hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcılar uygun boyutlarda kesilen metal plakalar arasına uygulanmıştır. Tek bindirmeli bağlantı mukavemeti üzerindeki etkileri göz önünde bulundurularak istenilen bindirme uzunluğu ve yapıştırma kalınlığını sağlamak amacıyla kalıp içerisine yapıştırıcı uygulanan numuneler Resim 3.11’deki gibi yerleştirilmiştir.



Resim 3.11. Yapıştırıcı uygulanan kalıp içerisindeki metal-metal numuneleri

3.2.4. Tek bindirmeli bağlantı numunelerinin uç kısımlarına plakaların yapıştırılması

Yapıştırıcının metal plakalara uygulandığı numuneler çekme testi yapılabilmesi için tek bindirmeli bağlantı olarak hazırlanmıştır. Çekme testi sırasında kalınlık farkından dolayı oluşacak eğilme momentinin önlenmesi, bağlantının direkt kayma gerilmesine maruz kalması için numunelerin uç kısımların 25x25 mm olacak şekilde plakalar Şekil 3.4’de görüldüğü gibi yapıştırılmıştır.



Şekil 3.4. Uç bölmelerdeki ekstra yapıştırmanın numune üzerinde gösterilmesi

3.2.5 Tek bindirme bağlantı numunelerine çekme testi uygulanması

Deneyle oda sıcaklığında, aksenal çekme testleri ASTM D 3039 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, 1 mm/dak ilerleme hızında Resim 3.12’de gösterildiği gibi Zwick Roell Z100 cihazı ile test edilmiştir. Yapıştırma ile birleştirilen numuneler test edildikten sonra kopma yükü ve uzama verileri kaydedilerek her tip için 5 numunenin ortalama kopma yükleri alınarak bağlantıların kayma dayanımı aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır. Her yapıştırıcı formülasyonu için 5 er adet deney numunesi oluşturulmuş ve bu numunelere çekme testi uygulamasının ardından ortalama değer belirlenmiştir.

$$\tau = \frac{F}{wb} \quad (3.1)$$

Burada F kopma yükünü, w yapışma genişliğini (25 mm), b ise bindirme uzunluğunu (21 mm) göstermektedir.



Resim 3.12. Numunelere uygulanan çekme testi

3.2.6. Filtre kağıdı ve metal plaka ile hazırlanan tek bindirmeli bağlantı parçalarına uygulanan çekme testinin yapılışı

25x100 mm ölçülerinde kesilen filtre kağıdı ve metal plakalarının uç kısımları birleştirilerek 21x25 mm yüzey üzerine hazırlanan yapıştırıcılar uygulanmış ve yapışma sağlandıktan sonra çekme testine tabi tutulmuştur.

Ardından yine aynı işlem bu kez 5x25 mm yüzey üzerine yapıştırıcı uygulaması ile gerçekleştirilmiştir.

3.2.7. Metal ve metal plaka ile hazırlanan tek bindirmeli bağlantı parçalarına uygulanan çekme testinin yapılışı

25x100 mm ölçülerinde metal plakaların uç kısımları birleştirilerek 21x25 mm yüzey üzerine hazırlanan yapıştırıcılar uygulanmış daha sonra 25x25 mm olarak kesilen ek metal plakalar yapıştırılmayan uçlarına bir tarafta altta diğer tarafta üstte olacak şekilde yapıştırılmıştır. Plakaların sabitlenmesinin ardından numuneler çekme testine tabi tutulmuştur.

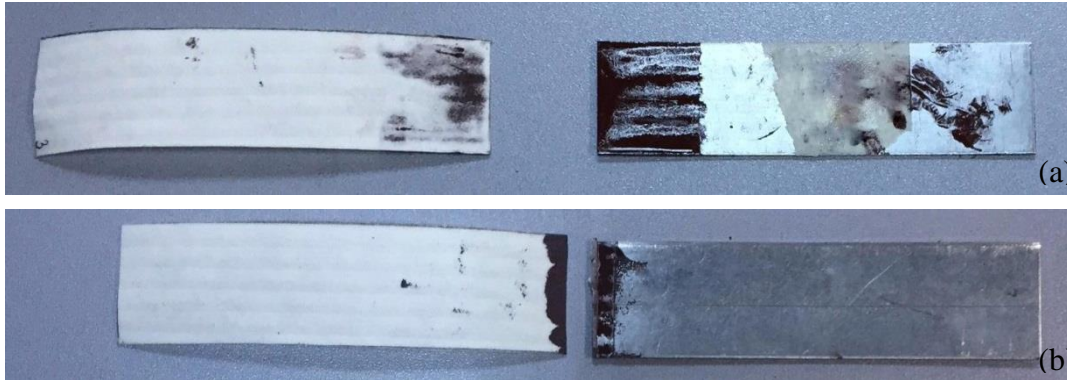
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

Belirli oranlar kullanılarak farklı dolgu maddeleriyle poliüretan yapıştırıcılar filtre kağıdı ile metal ve metal plakalar arasında uygulanarak tek bindirme bağlantıları oluşturulduktan sonra hazırlanan numunelere çekme testi yapılmıştır. Bu bölümde çekme testi yapılan numunelerin çekme mukavemeti, kayma gerilmesi ve yapıştırıcı hasarları incelenecektir.

4.1. Filtre Kağıdı ve Metal Plaka ile Hazırlanan Tek Bindirmeli Bağlantı Parçalarına Uygulanan Çekme Testi Sonuçları

21x25 mm lik yüzeyin yapıştırılmasıyla gerçekleştirilen çekme testinde kopma bölgesinin yapışmanın olduğu her koşulda filtre kağıdından olduğu görülmüştür. Bu durum yapıştırıcının mukavemetinin filtre kağıdının mukavemetinden fazla olduğunu göstermiştir.

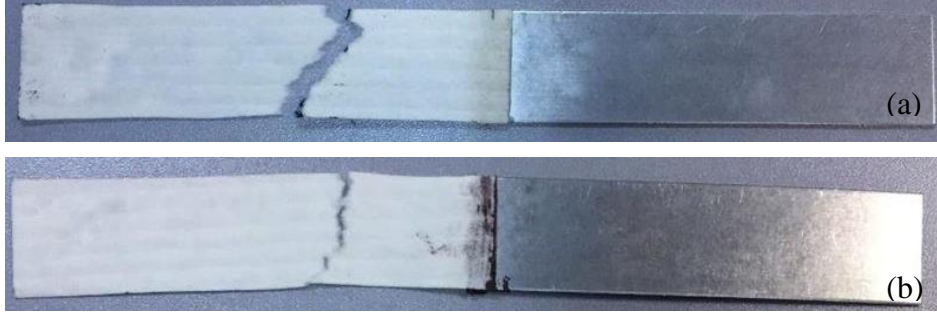
Yapıştırıcının kabiliyetinin incelenebilmesi için yapışma yüzeyi 5x25 mm'ye düşürülmüştür. Yapıştırıcı yüzeyinin azaltılarak hazırlandığı numunelere de çekme testi yapılmış, numunelerin yine filtre kağıdından koptuğu tespit edilmiştir. Resim 4.1'de filtre kağıdı ve metal parçanın yapışmasının olmadığı durumlar görülmektedir.



Resim 4.1. Filtre kağıdı ve metal plakaların yapışmadığı numuneler
(a) 25x21 mm lik alanda yapışmama, (b) 5x25 mm lik alanda yapışmama

Resim 4.2'de de görüldüğü gibi yapışma yüzeyinin azaltıldığı durumda da çekme testi sonunda kopma yüzeylerinin filtre kağıdı üzerinden olduğu görülmüştür. Yapılan çekme

deneyleri sonucunda tüm numuneler filtre kağıdından koptuğu için kayma gerilmelerinin 0,88 ile 1,12 aralığında değiştiği tespit edilmiştir.



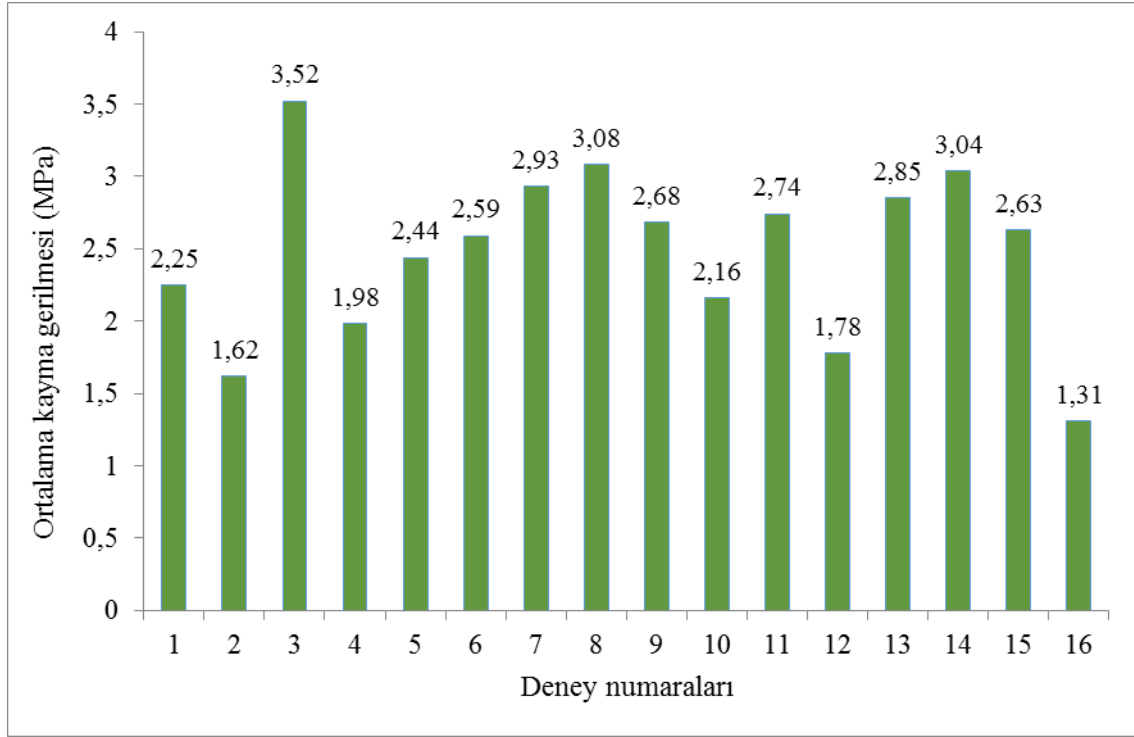
Resim 4.2. Filtre kağıdı-metal numunelerin çekme testinde filtre kağıdından kopması
 (a) 21x25 mm yüzeye uygulanana yapıştırıcı sonrasında kopma,
 (b) 5x25 mm yüzeye uygulanan yapıştırıcı sonrasında kopma

4.2. Metal ve Metal Plaka ile Hazırlanan Tek Bindirmeli Bağlantı Parçalarına Uygulanan Çekme Testi Sonuçları

Üniversal çekme test cihazı ile tek bindirmeli bağlantı standartlarına göre hazırlanmış olan metal - metal numunelere uygulanan mekanik testlerin sonuçları ve hesaplanan ortalama kayma gerilmesi değerleri Çizelge 4.1 ile verilmektedir. Tüm değerler grafik halde Şekil 4.1’te gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Çekme deney sonuçlarından elde edilen sonuçlar

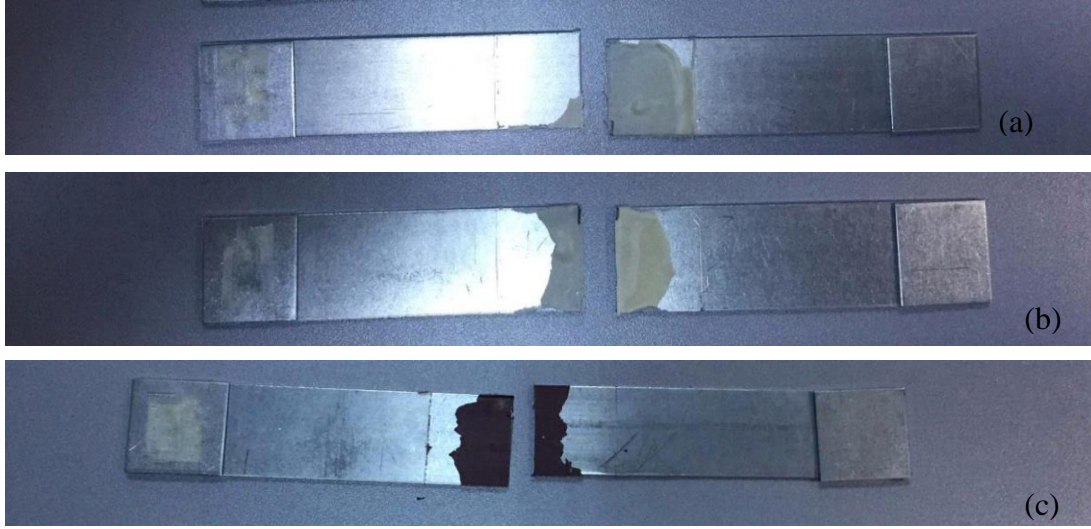
Deney No	Kireç (%)	Kalsit (%)	Hematit (%)	Ortalama Çekme Kuvveti (N)	Ortalama Kayma Gerilmesi (MPa)
1	30	70	0	1185	2,25
2	100	0	0	850,5	1,62
3	75	0	25	1848	3,52
4	75	25	0	1039,5	1,98
5	50	0	50	1281	2,44
6	50	25	25	1359,8	2,59
7	50	50	0	1538,3	2,93
8	25	0	75	1617	3,08
9	25	25	50	1407	2,68
10	25	50	25	1134	2,16
11	25	75	0	1438,5	2,74
12	0	0	100	934,5	1,78
13	0	25	75	1496,3	2,85
14	0	50	50	1596	3,04
15	0	75	25	1380,8	2,63
16	0	100	0	687,8	1,31



Şekil 4.1. Yapıştırıcı dolgu oranlarına göre ortalama kayma gerilmeleri

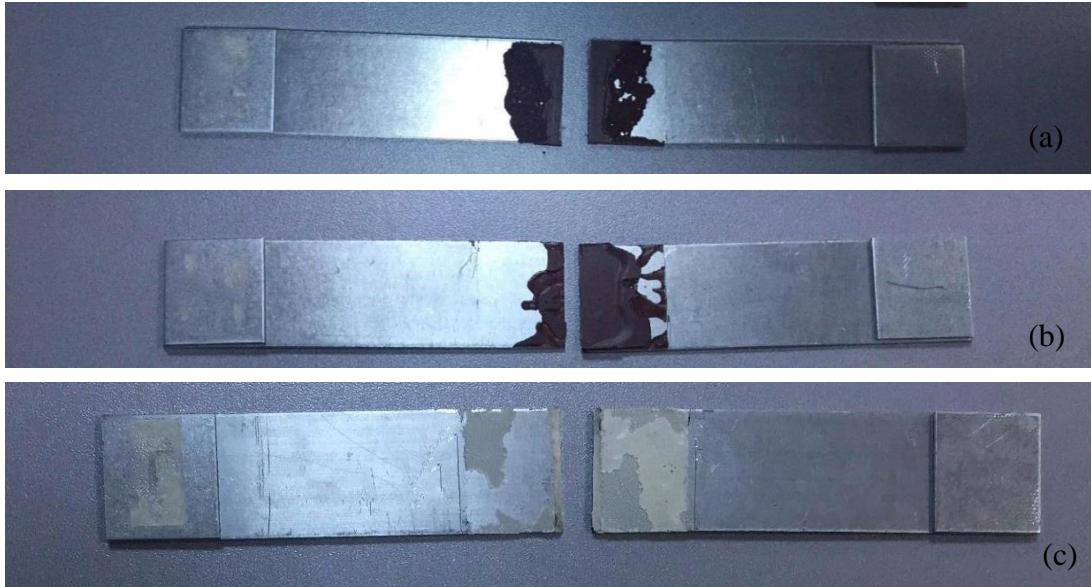
Yapıştırıcı ile birleştirilmiş bağlantılarda adhezyon hasarı ve kohezyon hasarı olarak iki temel arıza görülür. Adhezyon hasarı yapıştırıcı ile yapıştırılan malzeme arasındaki yüzeyde oluşan aynı zamanda gözle görülen bir şekilde oluşan kopmadır. Kohezyon hasarı yapıştırıcı ile yapıştırılan bağlantıda hem yapıştırılan hemde yapıştırıcı malzemede görülebilir hasarın olduğu kopmadır. Oluşan hasar sonucu kopan yapıştırıcı genellikle her iki yüzeyde de bulunur. Yapıştırıcı ile birleştirilmiş bağlantılarda normal şartlardaki yüklemelerde ve deneysel çalışmalarda, eğer bir hasar oluşuyorsa kohezyon hasarı olması beklenir. Yapıştırıcı yüzeyinde görülen adhezyon hasarının o yapıştırma işlemindeki bir sorundan meydana geldiğini gösterir.

Deney sonuçları incelendiğinde kalsit, kireç ve hematitin tek başına kullanıldığı durumlarda en düşük kayma gerilmesi değerlerinin olduğu gözlemlenmiştir. Resim 4.3’de de görüldüğü gibi bu üçlü arasında kalsit en düşük kayma değeri olan 1,31 MPa verirken, en iyi değer 1,78 MPa olduğu hematitin tek başına kullanıldığı numunede elde edilmiştir.



Resim 4.3. Çekme testi sonrasında içerisinde %100 oranında tek bir dolgu maddesi bulunan numuneler
(a) %100 Kalsit, (b) %100 Kireç, (c) %100 Hematit

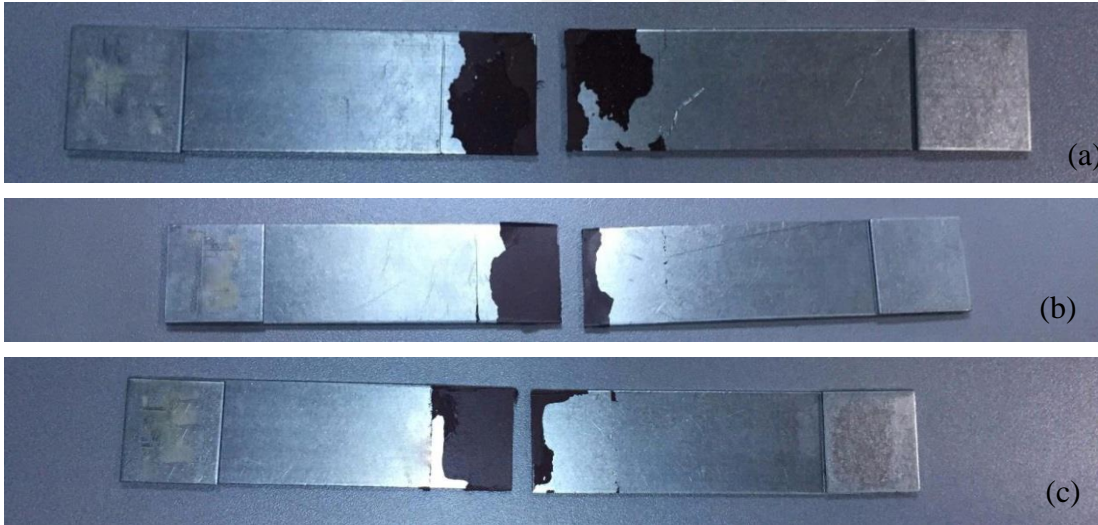
Kireç oranının %50 olduğu beşinci, altıncı ve yedinci deneyler incelenmiş hematitin karışımında yarı yarıya kullanıldığı durumda kayma gerilmesinin 2,44 MPa ile en düşük, kalsitin yarı yarıya kullanıldığı durumda ise kayma gerilmesinin 2,93 MPa ile en yüksek olduğu görülmüştür. Resim 4.4’de numunelerdeki hasar durumları incelenmiştir. Adhezyon hasarının kohezyon hasarından daha fazla olduğu durumlarda kayma gerilmesi değerinin daha düşük olduğu görülmüştür.



Resim 4.4. Çekme testi sonrasında içerisinde %50 kireç kullanılan numuneler
(a) %50 Kireç, %50 Hematit, (b) %50 Kireç, %25 Kalsit, %25 Hematit, (c) %50 Kireç, %50 Kalsit

Çizelge 4.1'deki değerler göz önüne alındığında karışım oranının yarı yarıya kireç olduğu durumda, içerisine eşit oranlarda kalsit ve hematit eklenmesin (altıncı deney) kayma dayanımı yapıştırıcı karışımı içerisinde yarı yarıya kireç ve kalsit kullanıldığı (yedinci deney) duruma göre azalttığını göstermektedir.

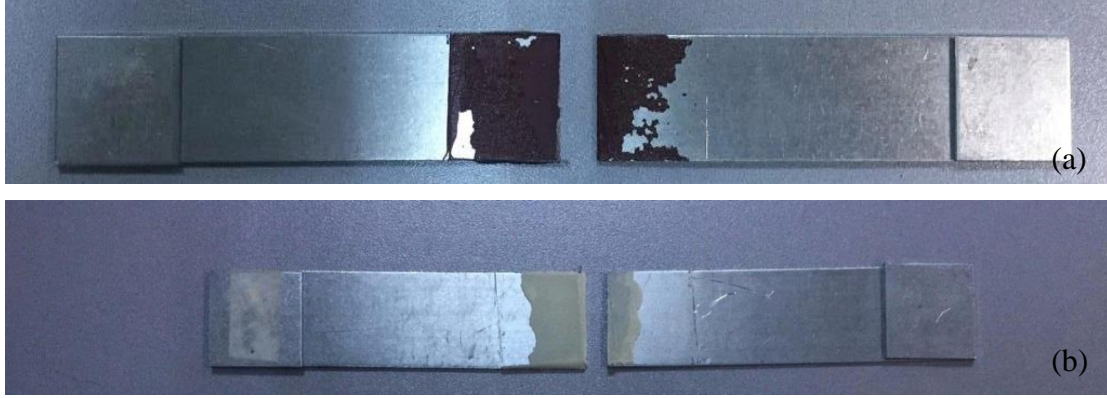
Kireç oranının %25 olduğu sekizinci, dokuzuncu onuncu deneylerde hematitin sırayla %75, %50, %25 olarak azaltılması kalsit oranının ise sırasıyla %0, % 25, %50 oranlarında artırılması ile numunelerde kayma dayanımlarında düşüş olduğu tespit edilmiştir. Kirecin %25 hematitin %75 olarak kullanıldığı sekizinci deneyde 3,08 MPa kayma gerilmesi görülürken %25 kireç ve hematit %50 kalsit kullanıldığı onuncu deneyde 2,16 MPa kayma gerilmesi görülmüş buradan malzemedeki kohezyon hasarının yerini adhezyon hasarına bıraktığı tespit edilmiştir. Resim 4.5'de karışım içerisinde kirecin %25 olarak kalsitin ise sırasıyla %0, %25 ve %50 oranlarında kullanıldığı durumlarda çekme testinden sonra numunelerdeki hasar durumları görülmektedir.



Resim 4.5. Çekme testi sonrasında içerisnde %25 kireç kullanılan numuneler
 (a) %25 Kireç, %75 Hematit, (b) % 25 Kireç, %25 Kalsit, % 50 Hematit,
 (c) %25 Kireç, %50Kalsit, %25 Hematit

Kireç oranı %75 olan üçüncü ve dördüncü deneyler incelendiğinde %25 oranında hematit kullanımı ile 3,52 MPa kayma gerilim değeri verirken aynı oranda kalsit kullanımının 1,98 MPa gibi daha düşük bir kayma değeri verdiği görülmüş. Bu durumda karışım içerisinde aynı oranda bulunan kireç içerisine ek olarak kalsit yerine hematit ikame edilebilirliğini göstermiştir. Hematitin kullanılması hem demir çelik sektöründeki asit geri dönüşüm tesisinde yan ürün olarak çıkan bir malzemenin başka bir proses ve başka bir sektörde

kullanılarak değerlendirilmesi, hem maliyetlerin azaltılacak olması nedeniyle tercih edilebilir. Resim 4.6'da bu numunelerdeki kohezyon ve adhezyon hasarları incelenmiştir.

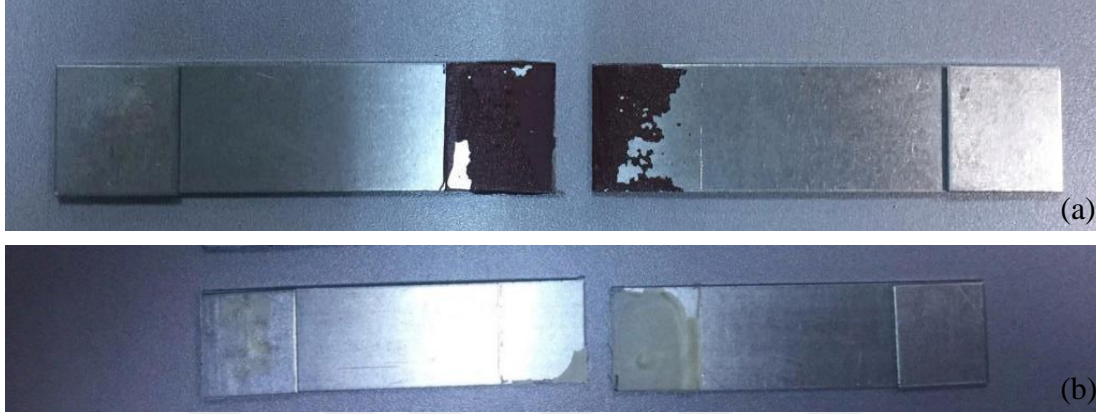


Resim 4.6. Çekme testi sonrasında içerisinde %75 kireç kullanılan numuneler
(a) %75 Kireç, %25 Hematit, (b) %75 Kireç, %25 Kalsit

Hematit kullanılmadan yalnızca kireç ve kalsit ile hazırlanan numuneler değerlendirildiğinde %100 kalsit kullanılan numunenin kayma gerilmesi değerinin 1,31 MPa ile en düşük değerde olduğu ve sırasıyla %75 kireç ve %25 kalsitin birarada kullanıldığı numunede 1,98 MPa olduğu görülmüştür. %100 kireç kullanılan numunede 1,62 MPa kayma gerilmesi olduğu kireç oranının %75'e düşürülüp %25 kalsit ilavesinin kayma gerilmesi değerini bir öncekine göre yükselterek 1,98 MPa değerine çıkardığı görülmüştür. Karşılaştırma numunesi olarak seçilen ve filtre sektöründe kullanılan %30 kireç ve %70 kalsit numune kayma değerinin ise 2,25 MPa olarak hesaplandığı görülmüştür. On birinci deneyde yapılan kireç oranının %25 e düşürülerek kireç oranının %75 e çıkarılmasında ise içerinde en yüksek kayma gerilmesi değeri olan 2,74 MPa'ya ulaştığı görülmüştür.

Metal ve metal yapıştırma en düşük kayma gerilmesi değerinin 1,31 MPa ile dolgu oranının %100 kalsit olduğu durumda gerçekleşmiş olduğu görülmüştür. Kireç oranının %75, hematit oranının %25 olarak kullanılmasıyla kayma gerilmesi değerinin 3,52 MPa'a yükselerek %68,70 oranında kayma dayanımında iyileşme sağladığı tespit edilmiştir. Çekme testi sonrası numunelerdeki hasar durumları Resim 4.7.'de görüldüğü gibidir. Yapıştırma yüzeyleri incelendiğinde, hematit dolgulu numuneler deney sonrası gözle muayene edildiklerinde hasarın kohezyon olduğu yani yapışkanın metal plakalara iyi tutunduğu anlaşılmaktadır. Kopmanın yapışkan tabakadan kopuşu yapışkanın metal plakaya iyi

tutunduğu anlamına gelmektedir. Yapıştırıcı içerisinde dolgu olarak yalnızca kalsitin kullanıldığı (on altıncı deney) numunelerin çekme testi sonrası yüzeyleri incelendiğinde yapıştırıcının metal plakada kaldığı, dolayısıyla plakalar üzerinde oluşan hasarının adhezyon kaynaklı olduğu görülmüştür.



Resim 4.7. Çekme testi sonrasında en yüksek ve en düşük kayma gerilmesi değerine sahip numuneler
(a) En yüksek kayma gerilmesi değeri veren numune (b) En düşük kayma gerilmesi değeri veren numune

4.3. Maliyet Analizi

Çalışmamızda hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcı hazırlanırken farklı dolgu malzemeleri kullanılarak yapıştırıcıların kayma gerilim değerlerine bakılmış, dolgu malzemelerinin yapışma özelliği üzerindeki etkileri incelenmiş ve alternatif olarak hematit kullanılarak poliüretan yapıştırıcılarda ikame edilebilirliğine bakılmıştır. Bunun yanında hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcısı için içerisinde kullanılan dolgu malzemeleri ve dolgu oranları dikkate alınarak maliyet analizleri yapılmıştır. Kullanılan dolgu malzemelerinin fiyatları 1 kg başına olacak şekilde Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Dolgu malzemelerinin maliyetleri

Dolgu malzemesi	TL/kg
Kireç	0,52
Kalsit	0,49
Hematit	0,2

Maliyet analizi yapılırken yapıştırıcı içerisindeki toplam dolgu miktarı 100 kg olarak belirlenmiş ve hesaplama bu miktara göre yapılmıştır. Yapılan hesaplama Çizelge 4.3'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Kullanılan dolgu malzemesine göre toplam maliyet hesaplaması

Deney No	Kireç (%)	Kalsit (%)	Hematit (%)	Kireç Maliyet (TL)	Kalsit Maliyet (TL)	Hematit Maliyet (TL)	Toplam Maliyet (TL)
1	30	70	0	1560	3430	0	4990
2	100	0	0	5200	0	0	5200
3	75	0	25	3900	0	500	4400
4	75	25	0	3900	1225	0	5125
5	50	0	50	2600	0	1000	3600
6	50	25	25	2600	1225	500	4325
7	50	50	0	2600	2450	0	5050
8	25	0	75	1300	0	1500	2800
9	25	25	50	1300	1225	1000	3525
10	25	50	25	1300	2450	500	4250
11	25	75	0	1300	3675	0	4975
12	0	0	100	0	0	2000	2000
13	0	25	75	0	1225	1500	2725
14	0	50	50	0	2450	1000	3450
15	0	75	25	0	3675	500	4175
16	0	100	0	0	4900	0	4900

Yapılan çalışma göz önüne alındığında filtre sektöründe kullanılan yapıştırıcı için toplam dolgu miktarının 100 kg olduğu varsayıldığında dolgu maliyetinin 4990 TL olduğu görülmüştür.

Farklı dolgu oranları ve dolgu malzemeleri kullanılarak yapılan diğer yapıştırıcılar için de dolgu miktarı 100 kg olarak düşünülerek hesap yapılmış çekme testi sonucunda kayma gerilme değeri en yüksek olan 3,52 MPa'a sahip deney üç için yapılan maliyet hesabına göre dolgu maliyeti 4400 TL bulunmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcıya farklı oranlarda kireç, kalsit ve asit geri dönüşüm tesisi yan ürünü olan hematit parçacıkları eklenerek filtre kağıdı-metal ve metal-metal arasına tek bindirmeli bağlantı olarak hazırlanan numunelere yapıştırıcı uygulanmıştır. Numunelere çekme testi yapılmış ve yapılan çekme testi sonrasında numunelerin kayma dayanımları ve yapıştırma hasar durumları incelenmiştir. Her yapıştırıcı formülasyonu için 5'er adet numune oluşturulmuş ve bu 5 adet numunenin ortalamaları yazılmıştır. Deneysel çalışmanın sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir.

- Yapıştırıcıda, fazla kabarmanın önüne geçilebilmesi için hint yağı ve içerisinde dolgu maddeleri bulunan homojen karışım sıcaklığının düşmesi ve oda sıcaklığına (25-26°C) gelmesi için beklenmiştir. Oda sıcaklığına gelen poliöl ve dolgu maddesi karışımının poliüretan oluşturmak için izosiyanatla reaksiyona sokulduğunda kabarma miktarının daha uygun olduğu görülmüştür.
- Filtre kağıdı-metal numunelerine hazırlanan yapıştırıcıların uygulanmasının ardından numunelerin tümünde yapışma görülmemiş ancak, yapışmanın olduğu her koşulda ise çekme testinde kağıttan koptuğu tespit edilmiştir. Yapıştırıcının, yapışma kabiliyetlerinin tesbiti için, yapışma yüzeyinde azaltma yapılmasına rağmen yapılan testler sonucu kopmanın yine kağıt numunelerde olduğu görülmüştür.
- Filtre sektöründe, kağıt-metal birleşmesinde kullanılan, hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcılara eklenen dolgu maddeleri, kağıt-metal arasındaki yapışmayı sağladığı sürece, yapışmada kullanılan yapıştırıcının filtre kağıdından daha dayanıklı olduğunu göstermektedir.
- Metal – metal numunelerde kalsit, kireç ve hematitin tek başına yapıştırıcı içerisinde dolgu malzemesi olarak kullanıldığı durumlar en düşük kayma gerilmesi değerini vermişlerdir. Bu yüzden tek başlarına hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcı içerisinde kullanılmasının uygun olmadığı görülmüştür.

- Tüm numuneler içerisinde en iyi kayma gerilmesi değerinin %75 kireç ve %25 hematit kullanıldığı durumda 3,52 MPa olarak elde edildiği tespit edilmiştir. Hematit kullanım yüzdesindeki artış, kayma gerilmesinde kayda değer bir azalma oluşturmuştur.
- Tüm numuneler içerisinde en düşük kayma gerilmesi değerinin %100 kalsit dolgu maddesi kullanıldığı durumda 1,31 MPa olduğu görülmüştür.
- Kalsit içeren tüm numuneler içerisinde en iyi kayma gerilmesi değerinin %50 kireç ve %50 kalsit kullanıldığı durumda 2,93 MPa olarak elde edildiği tespit edilmiştir. Kalsit kullanım yüzdesinin artması veya azalması durumunda, kayma gerilmesinde kayda değer bir azalma oluşturmuştur.
- Tüm sonuçlar kıyaslandığında en yüksek kayma gerilmesi değerinin, en düşük kayma gerilmesi değerine göre %68,70 oranında iyileşme sağladığı görülmüştür.
- Dolgu malzemesi olarak hematit kullanılmasının metal-metal plakalara yapılan çekme testi sonrasında kopmaların yapıştırma tabakasından olduğu (kohezyon hasarı) tespit edilmiştir.
- Hematitin yapıştırıcı içerisinde dolgu malzemesi olarak kullanılması hem yan ürün olan bir malzemenin geri dönüştürülmesi açısından olumlu sonuç vermiş, hem de kayma gerilme değerlerinde artışa sebep olmuştur.
- Yapıştırıcı maliyetinin en yüksek olduğu formülasyonun dolgu maddesi olarak %100 kirecin kullanıldığı deney iki olduğu ve filtre sektöründe kullanılan yapıştırıcı maliyeti ile karşılaştırıldığında maliyeti %4,2 oranında arttırdığı görülmüştür.
- Yapıştırıcı maliyetinin en düşük olduğu formülasyonun dolgu maddesi olarak %100 hematitin kullanıldığı deney on iki olduğu ve filtre sektöründe kullanılan yapıştırıcı maliyeti ile karşılaştırıldığında maliyeti %59,9 oranında azaltıldığı tespit edilmiştir.

- Filtre sektöründe kullanılan yapıştırıcı formülasyonu ve kayma gerilmesi değerinin çekme testinde 3,52 MPa ile en yüksek değere sahip olarak görüldüğü formülasyon kıyaslandığında yapıştırıcı hazırlama maliyetinin %11,8 oranında azaldığı tespit edilmiştir.



KAYNAKLAR

1. Landrock, A. H. ve Ebnesajjad, S. (2008). *Adhesives technology handbook*. William Andrew.
2. Banea, M. D. ve da Silva, L. F. (2009). *Adhesively bonded joints in composite materials: an overview. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*, 223(1), 1-18.
3. Sonnenschein, M. F. (2014). *Polyurethanes: science, technology, markets, and trends (Vol. 11)*. John Wiley & Sons.
4. Randall, D. ve Lee, S. (Eds.). (2002). *The polyurethanes book*. Everberg, Belgium: Huntsman Polyurethanes.
5. Shirke, A., Dholakiya, B. ve Kuperkar, K. (2015). *Novel applications of castor oil based polyurethanes: a short review*. *Polymer Science Series B*, 57(4), 292-297.
6. Pfister, D. P., Xia, Y. ve Larock, R. C. (2011). *Recent advances in vegetable oil based polyurethanes*. *ChemSusChem*, 4(6), 703-717
7. Meier, M. A., Metzger, J. O. ve Schubert, U. S. (2007). *Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science*. *Chemical Society Reviews*, 36(11), 1788-1802.
8. Zhu, Y., Romain, C. ve Williams, C. K. (2016). *Sustainable polymers from renewable resources*. *Nature*, 540(7633), 354-362.
9. Nohra, B., Candy, L., Blanco, J. F., Guerin, C., Raoul, Y. ve Mouloungui, Z. (2013). *From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes*. *Macromolecules*, 46(10), 3771-3792.
10. Raquez, J. M., Deléglise, M., Lacrampe, M. F. ve Krawczak, P. (2010). *Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: A critical review*. *Progress in polymer science*, 35(4), 487-509.
11. Mosiewicki, M. A. ve Aranguren, M. I. (2013). *A short review on novel biocomposites based on plant oil precursors*. *European Polymer Journal*, 49(6), 1243-1256.
12. Carraher Jr, C. E. (2003). *Seymour/Carraher's polymer chemistry*. CRC Press.
13. Stevens, M. P. (2009). *Polymer chemistry: An introduction*. New York: Oxford University Press.
14. <https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polymers-an-overview.html> internet adresinden 11.09.2019 tarihinde erişilmiştir.
15. Saçak, M. (2002). *Polimer kimyası*. Gazi Kitabevi.
16. Menovcik, G. L. ve Ohrbom, W. H. (1995). *U.S. Patent No. 5,451,656*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

17. Hinz, W., Adams, S., Koehler, U., Maletzko, C., Vorspohl, K. ve Zschiesche, R. (1995). *U.S. Patent No. 5,476,969*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
18. Murai, N., Shirato, M., Takeo, H. ve Tanaka, H. (1995). *U.S. Patent No. 5,393,866*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office
19. Szycher, M. (Ed.). (2012). *Szycher's handbook of polyurethanes*. CRC press.
20. Dunn, D. (2010). *Update on engineering and structural adhesives*. Smithers Rapra.
21. Allport, D. C., Gilbert, D. S. ve Outterside, S. M. (Eds.). (2003). *MDI and TDI: safety, health and the environment: a source book and practical guide*. John Wiley & Sons.
22. Biesmans, G., Randall, D., Francais, E. ve Perrut, M. (1998). *Polyurethane-based aerogels for use as environmentally acceptable super insulants in the future appliance market*. Journal of cellular plastics, 34(5), 396-411.
23. Klemmner, D. ve Frisch, K. C. (Eds.). (1991). *Handbook of polymeric foams and foam technology (Vol. 404)*. Munich etc.: Hanser.
24. <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad27.htm> internet adresinden 06.04.2019 tarihinde erişilmiştir.
25. Oertel, G. (1994). *Polyurethane Handbook*, 1993 Carl Hanser Verlag. Munich, Vienna, New York.
26. https://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/a_MC1CD1F5AB7BB1738E040EBCD2B6B01F1/Products_MC1CD1F5AB8081738E040EBCD2B6B01F1/Adhesives_former_MC1CD1F5B06E31738E040EBCD2B6B01F1/Technical%20presentati_MC1CD1F5B098A1738E040EBCD2B6B01F1/files/ecc_8-_marc_broekaert_-huntsman_polyurethanes.pdf internet adresinden 16.08.2019 tarihinde erişilmiştir.
27. <https://polyurethane.americanchemistry.com/Resources-and-Document-Library/11364.pdf> internet adresinden 13.07.2019 tarihinde erişilmiştir.
28. Sheikhy, H., Shahidzadeh, M., Ramezanzadeh, B. ve Noroozi, F. (2013). *Studying the effects of chain extenders chemical structures on the adhesion and mechanical properties of a polyurethane adhesive*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 19(6), 1949-1955.
29. <https://plastics.americanchemistry.com/default.aspx> internet adresinden 17.10.2019 tarihinde erişilmiştir.
30. Hepburn, C. (2012). *Polyurethane elastomers*. Springer Science & Business Media.
31. Ionescu, M. (2016). *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, vol. 2*. Shrewsbury: iSmithers Rapra Publishing, 440.
32. Herrington, R. ve Hock, K. (Eds.). (1997). *Flexible polyurethane foams*. Dow Chemical

33. <https://www.essentialchemicalindustry.org/polymers.html> internet adresinden 24.05.2019 tarihinde erişilmiştir.
34. Poljanšek, I., Fabjan, E., Moderc, D. ve Kukanja, D. (2014). *The effect of free isocyanate content on properties of one component urethane adhesive*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 51, 87-94.
35. da Silva, A. L. D., Martín-Martínez, J. M. ve Bordado, J. C. M. (2006). *Influence of the free isocyanate content in the adhesive properties of reactive trifunctional polyether urethane quasi-prepolymers*. International journal of adhesion and adhesives, 26(5), 355-362.
36. Bassim, M. N. ve Sahin, E. (1984). *The effect of post-mould curing on the mechanical properties of instant-setting poly (urethane-isocyanate) polymers*. Materials science and engineering, 67(1), 31-37.
37. Clauß, S., Dijkstra, D. J., Gabriel, J., Kläusler, O., Matner, M., Meckel, W. ve Niemz, P. (2011). *Influence of the chemical structure of PUR prepolymers on thermal stability*. International journal of adhesion and adhesives, 31(6), 513-523.
38. Dunn, D. J. (2003). *Adhesives and sealants: technology, applications and markets*. Adhesively bonded healable composite joint iSmithers Rapra Publishing.
39. Ren, D. ve Frazier, C. E. (2012). *Wood/adhesive interactions and the phase morphology of moisture-cure polyurethane wood adhesives*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 34, 55-61.
40. Stoeckel, F., Konnerth, J. ve Gindl-Altmutter, W. (2013). *Mechanical properties of adhesives for bonding wood—A review*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 45, 32-41.
41. Ren, D. ve Frazier, C. E. (2013). *Structure–property behavior of moisture-cure polyurethane wood adhesives: Influence of hard segment content*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 45, 118-124.
42. Li, G., Ji, G. ve Zhenyu, O. (2012). *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 35, 59-67.
43. Meier-Westhues, H. U. (2019). *Polyurethanes: coatings, adhesives and sealants*. European Coatings.
44. Skeist, I. (Ed.). (2012). *Handbook of adhesives*. Springer Science & Business Media.
45. Kinloch, A. J. (1987). *Adhesion and adhesives: science and technology*. London: Springer Science & Business Media, Chapman and hall.
46. Kinloch, A. J. (1987). *Adhesion and adhesives: science and technology*” eng in.
47. Özel, D. A. (2014). *Yapıştırıcıyla birleştirilmiş bağlantılarda malzeme genişliğinin ve kalınlığının bağlantının yük taşıma kapasitesine etkisi* (Doctoral dissertation).

48. Jacobs, B. A. (1996). *Balancing adhesion and cohesion in WB packaging adhesives*. Adhesives age, 39(12), 40-44.
49. Grundmuller, P. (1998). *Loctite worldwide design handbook*. Wyd. Loctite Europa Group, Miinchen.
50. Tsai, M. Y. ve Morton, J. (2010). *An investigation into the stresses in double-lap adhesive joints with laminated composite adherends*. International Journal of Solids and Structures, 47(24), 3317-3325.
51. Arenas, J. M., Alía, C., Narbón, J. J., Ocaña, R. ve Recio, M. M. (2012, April). *Considerations for application of structural adhesives for joining aluminium with compound materials in the manufacturing of competition motorcycles*. In AIP Conference Proceedings (Vol. 1431, No. 1, pp. 959-966). AIP.
52. Abdel Wahab, M. M. (2012). *Fatigue in adhesively bonded joints: a review*. ISRN Materials Science, 2012.
53. McGrath, G. (1991). *Not sticking tradition-a guide to adhesive bonding*. Bulletin, 3(32), 3.
54. Matsuzaki, R., Shibata, M. ve Todoroki, A. (2008). *Improving performance of GFRP/aluminum single lap joints using bolted/co-cured hybrid method*. Composites Part A: applied science and manufacturing, 39(2), 154-163.
55. Seong, M. S., Kim, T. H., Nguyen, K. H., Kweon, J. H. ve Choi, J. H. (2008). *A parametric study on the failure of bonded single-lap joints of carbon composite and aluminum*. Composite structures, 86(1-3), 135-145.
56. Aydın, M. D. (2003). *Yapıştırıcı ile birleştirilmiş tek tesirli bindirme bağlantısının mekanik özelliklerinin deneysel ve teorik incelenmesi*. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
57. Shang, X. (2013). *Role of contamination on the bondline integrity of composite structures*.
58. Adams, R. D. (Ed.). (2005). *Adhesive bonding: science, technology and applications*. Elsevier.
59. Her, S. C. (1999). *Stress analysis of adhesively-bonded lap joints*. Composite structures, 47(1-4), 673-678.
60. Abdul Razak, S. N. ve Othman, A. R. (2011). *A review on the performance of adhesive bonding in polymer composite joints*. In Key engineering materials (Vol. 471, pp. 610-615). Trans Tech Publications.
61. De Moura, M. F. S. F., Daniaud, R. ve Magalhaes, A. G. (2006). *Simulation of mechanical behaviour of composite bonded joints containing strip defects*. International journal of adhesion and adhesives, 26(6), 464-473.

62. Kozma, L. ve Olefjord, I. (1987). *Basic processes of surface preparation and bond formation of adhesively joined aluminium*. *Materials Science and Technology*, 3(10), 860-874.
63. Morris, C. E. (1993). *Strong, durable adhesive bonding: some aspects of surface preparation, joint design and adhesive selection*. Materials Research Labs Ascot Vale (Australia).
64. ASM International. Handbook Committee. (1990). *Engineered Materials Handbook: Adhesives and sealants (Vol. 3)*. CRC.
65. Kuyzin, G. S. ve Darmanin, A. E. (1995). *Adhesion of Polyurethane Foam to Automotive Interior Thermoplastics* (No. 950860). SAE Technical Paper.
66. Temiz, Ş. (2003). *Yapıştırma Bağlantılarının Mekanik Özellikleri Üzerine Çevresel Faktörlerin Etkisinin İncelenmesi* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum).
67. Kayacan, R. (1988). *Yapıştırma ve metal bağlantılar için yapıştırıcı kullanımı* (Doctoral dissertation).
68. Harper, C. A. (2002). *Handbook of plastics, elastomers, and composites* (Vol. 4). New York: McGraw-Hill.
69. Adin, H. (2007). *Yapıştırıcı İle Birleştirilmiş Ters Z Tipi Kompozit Malzemelerinin Mekanik Analizi* (Doctoral dissertation, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü).
70. Tutunchi, A., Kamali, R. ve Kianvash, A. (2015). *Adhesive strength of steel–epoxy composite joints bonded with structural acrylic adhesives filled with silica nanoparticles*. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(3), 195-206.
71. Dai Gil Lee, Kim, J. K. ve Cho, D. H. (1999). *Effects of adhesive fillers on the strength of tubular single lap adhesive joints*. *Journal of adhesion science and technology*, 13(11), 1343-1360.
72. Gilbert, E. N., Hayes, B. S. ve Seferis, J. C. (2003). *Nano-alumina modified epoxy based film adhesives*. *Polymer Engineering & Science*, 43(5), 1096-1104.
73. Kinloch, A. J., Lee, J. H., Taylor, A. C., Sprenger, S., Eger, C. ve Egan, D. (2003). *Toughening structural adhesives via nano-and micro-phase inclusions*. *The Journal of Adhesion*, 79(8-9), 867-873.
74. Dodiuk, H., Belinski, I., Dotan, A. ve Kenig, S. (2006). *Polyurethane adhesives containing functionalized nanoclays*. *Journal of adhesion science and technology*, 20(12), 1345-1355.
75. Zhai, L., Ling, G., Li, J. ve Wang, Y. (2006). *The effect of nanoparticles on the adhesion of epoxy adhesive*. *Materials letters*, 60(25-26), 3031-3033.

76. Zhai, L. L., Ling, G. P. ve Wang, Y. W. (2008). *Effect of nano-Al₂O₃ on adhesion strength of epoxy adhesive and steel*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 28(1-2), 23-28.
77. Park, S. W., Kim, B. C. ve Lee, D. G. (2009). *Tensile strength of joints bonded with a nano-particle-reinforced adhesive*. Journal of Adhesion Science and Technology, 23(1), 95-113.
78. Robaidi, A. A., Anagreh, N., Massadeh, S. ve Essa, A. M. A. (2011). *The effect of different surface pretreatment methods on nano-adhesive application in high strength steel and aluminum bonding*. Journal of Adhesion Science and Technology, 25(14), 1725-1746.
79. Tüzün, F. N. ve Tunalıoğlu, M. Ş. (2015). *The effect of finely-divided fillers on the adhesion strengths of epoxy-based adhesives*. Composite Structures, 121, 296-303.
80. Guadagno, L., Sarno, M., Vietri, U., Raimondo, M., Cirillo, C. ve Ciambelli, P. (2015). *Graphene-based structural adhesive to enhance adhesion performance*. RSC Advances, 5(35), 27874-27886.
81. Akpınar, S. (2016). *Alüminyum Oksit Ve Titanyum Dioksit Partikül Takviyeli Yapıştırıcılarla Birleştirilmiş Bağlantıların Mekanik Özelliklerinin Deneysel Olarak Belirlenmesi*. Ömer Halisdemir Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi, 5(2), 244-252.
82. Hsiao, K. T., Alms, J. ve Advani, S. G. (2003). *Use of epoxy/multiwalled carbon nanotubes as adhesives to join graphite fibre reinforced polymer composites*. Nanotechnology, 14(7), 791.
83. Sihn, S., Ganguli, S., Roy, A. K., Qu, L. ve Dai, L. (2008). *Enhancement of through-thickness thermal conductivity in adhesively bonded joints using aligned carbon nanotubes*. Composites Science and Technology, 68(3-4), 658-665.
84. Burkholder, G. L. (2009). *The effects of carbon nanotube reinforcement on adhesive joints for naval applications*. Naval Postgraduate School Monterey Ca.
85. May, M., Wang, H. M. ve Akid, R. (2010). *Effects of the addition of inorganic nanoparticles on the adhesive strength of a hybrid sol-gel epoxy system*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 30(6), 505-512.
86. Burkholder, G. L., Kwon, Y. W. ve Pollak, R. D. (2011). *Effect of carbon nanotube reinforcement on fracture strength of composite adhesive joints*. Journal of materials science, 46(10), 3370-3377.
87. Srivastava, V. K. (2011). *Effect of carbon nanotubes on the strength of adhesive lap joints of C/C and C/C-SiC ceramic fibre composites*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 31(6), 486-489.
88. Gkikas, G., Sioulas, D., Lekatou, A., Barkoula, N. M. ve Paipetis, A. S. (2012). *Enhanced bonded aircraft repair using nano-modified adhesives*. Materials & Design, 41, 394-402.

89. Azarhoosh, A. R., Moghadas Nejad, F. ve Khodaii, A. (2017). *The influence of cohesion and adhesion parameters on the fatigue life of hot mix asphalt*. The Journal of Adhesion, 93(13), 1048-1067.
90. Akpınar, I. A., Gültekin, K., Akpınar, S., Akbulut, H. ve Ozel, A. (2017). *Experimental analysis on the single-lap joints bonded by a nanocomposite adhesives which obtained by adding nanostructures*. Composites Part B: Engineering, 110, 420-428.
91. Wolf, A., Buchman, A., Eitan, A., Fine, T., Nevo, Y., Heyman, A. ve Shoseyov, O. (2012). *Improved adhesives containing CNT/SP1 nano fillers*. The Journal of Adhesion, 88(4-6), 435-451.
92. Sancaktar, E. ve Kumar, S. (2000). *Selective use of rubber toughening to optimize lap-joint strength*. Journal of Adhesion Science and Technology, 14(10), 1265-1296.
93. Temiz, Ş. (2006). *Application of bi-adhesive in double-strap joints subjected to bending moment*. Journal of adhesion science and technology, 20(14), 1547-1560.
94. Temiz, Ş., Akpınar, S., Aydın, M. D. ve Sancaktar, E. (2013). *Increasing single-lap joint strength by adherend curvature-induced residual stresses*. Journal of Adhesion Science and Technology, 27(3), 244-251.
95. Akpınar, I. A., Gültekin, K., Akpınar, S., Gürses, A. ve Ozel, A. (2018). *An experimental study on composite adhesives reinforced with different types of organo-clays*. The Journal of Adhesion, 94(2), 124-142.
96. Silva Neto, A., Cruz, D. T. L. D. ve Ávila, A. F. (2013). *Nano-modified adhesive by graphene: the single lap-joint case*. Materials Research, 16(3), 592-596.
97. Kang, M. H., Choi, J. H. ve Kweon, J. H. (2014). *Fatigue life evaluation and crack detection of the adhesive joint with carbon nanotubes*. Composite structures, 108, 417-422.
98. Das, S., Pandey, P., Mohanty, S. ve Kumar Nayak, S. (2016). *Effect of nanosilica on the physicochemical, morphological and curing characteristics of transesterified castor oil based polyurethane coatings*. Progress in Organic Coatings, 97, 233-243.
99. Somani, K. P., Kansara, S. S., Patel, N. K. ve Rakshit, A. K. (2003). *Castor oil based polyurethane adhesives for wood-to-wood bonding*. International Journal of adhesion and Adhesives, 23(4), 269-275.
100. Malik, M., ve Kaur, R. (2018). *Mechanical and thermal properties of castor oil-based polyurethane adhesive: effect of TiO₂ filler*. Advances in Polymer Technology, 37(1), 24-30.
101. Gayki, B. K., Thorat, P. V. ve Tayde, S. S. (2015). *A Review on Synthesis and Characterization of Castor Oil Based Polyurethane Adhesive*. Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng, 5(3), 95-97.
102. de Espinosa, L. M. ve Meier, M. A. (2011). *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science*. European Polymer Journal, 47(5), 837-852.

103. Güner, F. S., Yağcı, Y. ve Erciyes, A. T. (2006). *Polymers from triglyceride oils*. Progress in Polymer Science, 31(7), 633-670.
104. Ogunniyi, D. S. (2006). *Castor oil: a vital industrial raw material*. Bioresource technology, 97(9), 1086-1091.
105. Mutlu, H. ve Meier, M. A. (2010). *Castor oil as a renewable resource for the chemical industry*. European Journal of Lipid Science and Technology, 112(1), 10-30.
106. http://www.plasticsportal.net/wa/plasticsEU~en_GB/portal/show/common/plasticsportal_news/2007/07_450, 2007 internet adresinden 15.03.2019 tarihinde erişilmiştir.
107. Valasek, P. ve Chocholous, P. (2013). *Mechanical properties of epoxy resins with organic filler-wood flour*. Engineering for Rural Development, 16, 232-7.
108. Ebewele, R. O. (2000). *Polymer science and technology*. CRC press.
109. Channapagoudra, M. N., Joshi, A. G., Thaned, S. ve Patil, M. (2013). *Effect of hematite filler material on mechanical properties of glass/epoxy composites*. Int J Innovat Res Sci Eng Technol, 2(11), 6229-6234.
110. <http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kirec> internet adresinden 20.09.2019 tarihinde erişilmiştir.
111. W.F. Kladnig (2008). *New development of acid regeneration in steel pickling plants*, J. Iron Steel Res. Int.
112. M. Regel-Rosocka (2010). *A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing*, J. Hazard. Mater.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı :BAKIR, Fatmanur Kübra
 Uyuğu :T.C.
 Doğum tarihi ve yeri :25.08.1992, Erzurum
 Medeni hali :Evli
 e-mail :fatmanurkubrabakir@gmail.com



Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Giriş	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	İskenderun Teknik Üniversitesi/ Makina Mühendisliği	2017	Devam ediyor
Lisans	Yalova Üniversitesi/ Polimer Mühendisliği	2010	2015
Lise	İskenderun İbni Sina Anadolu Lisesi	2006	2010

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2018-Halen	Şampiyon Filtre A.Ş	Kalite Güvence Mühendisi
2018-2017	Filesan File Çuval San. Tic. A.Ş	Kalite Kontrol Sorumlusu
2016-2017	Ağaçlı Silo A.Ş	Kalite Güvence Mühendisi
2015-2016	Termoform Plastik Dış. Tic. A.Ş	Kalite Kontrol Sorumlusu

YabancıDil

İngilizce (B2)

Yayınlar

Bakır F.K., Kanca E., Demir M. ve Karakaş Ö.(2019). *Atık Hematitin Dolgu Malzemesi Olarak Hint Yağı Tabanlı Poliüretan Yapıştırıcılarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması*, International Symposium on Innovative Approaches in Engineering and Natural Sciences. Samsun, Türkiye.

DİZİN

C

Çekme, viii, ix, xi, xii, 3, 22, 29, 47, 49, 50, 51, 53, 54, 55, 56

D

dolgu, iv, ix, xi, 2, 4, 15, 24, 28, 30, 32, 37, 38, 39, 45, 46, 47, 50, 53, 55, 57

F

filtre, iv, viii, ix, xi, 32, 42, 43, 46, 47, 49, 50, 51, 57

H

hematit, iv, ix, 2, 41, 43, 53, 54, 55, 57
hint yağı, 2

I

İzosiyanatlar, 5, 6

K

kalsit, iv, ix, 2, 37, 38, 39, 40, 43, 52, 53, 54, 55, 57
kireç, iv, xi, 2, 37, 38, 39, 40, 43, 52, 53, 54, 55, 57

P

polimer, 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 14, 16, 24, 33, 34, 37, 40
Polioller, 8, 10
Poliüretan, iv, vii, x, xiii, 1, 5, 6, 7, 9, 11, 13, 14, 30, 45, 67

T

tek bindirmeli bağlantı, viii, 19, 28, 43, 45, 46, 47, 51

Y

Yapıştırıcı, vii, x, xi, 1, 15, 16, 17, 18, 20, 28, 29, 32, 40, 43, 47, 50, 52, 55, 57, 62, 63



TEKNOVERSİTE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

İSTE

