

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**ELASTAN İPLİK ÜRETİMİ İÇİN POLİÜRETAN
POLİMER SENTEZİ VE İPLİK HALİNE GETİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fuat TAŞKESER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Anabilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Kemal KARADENİZ

Nisan 2022

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ELASTAN İPLİK ÜRETİMİ İÇİN POLİÜRETAN
POLİMER SENTEZİ VE İPLİK HALİNE GETİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fuat TAŞKESER

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Anabilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 01/04/2022 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Başkanı

Üye

Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Fuat TAŞKESER

10/06/2021

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın her aşamasında bilgi, ilgi, hoőgörü ve manevi desteğini esirgemeyen beni yönlendiren değerli hocam Dr. Öğr. Üyesi Kemal KARADENİZ'e en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Labaratuvar çalıőmalarımnda bana destek olan tüm Sakarya Üniversitesi Kimya Bölüm hocalarına, bölüm arkadaşlarıma ve Aydın Örne çalıőanlarına sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tüm çalıőmalarım sırasında yaşadığım sıkıntı ve zorluklarda yardımını hiçbir zaman esirgemeyen Aileme en içten samimiyetimle teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	iv
ŞEKİLLER LİSTESİ	v
TABLOLAR LİSTESİ	vi
ÖZET	vii
SUMMARY	viii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ.....	1
------------	---

BÖLÜM 2.

ELASTAN HAMMADDE VE İPLİK GEÇMİŞİ	3
2.1. Tekstilde Kullanım Alanları.....	4
2.1.1. Çorap.....	4
2.1.2. İç giyim	5
2.1.3. Dış giyim	6
2.1.4. Aktif giyim	6
2.1.5. Hazır giyim	7
2.1.6. Diğer uygulamalar	8

BÖLÜM 3.

KULLANIM ALANLARINA GÖRE ELASTAN NUMARALARI.....	9
--	---

BÖLÜM 4.

ÇALIŞTIĞI MAKİNE VE SEKTÖRE GÖRE ELASTAN NUMARALARI..	10
---	----

BÖLÜM 5.	
ELESTAN PAZAR ARTIŞI	11
BÖLÜM 6.	
ELATAN PAZAR PAYI	14
6.1. Pazar Sürücüleri ve Kısıtlamalar	15
6.2. Ürün ve Uygulamaya Göre Tahmin	15
6.3. Bölgeye Göre Tahmin	15
BÖLÜM 7.	
POLİÜRETAN SENTEZİ VE İPLİK OLUŞUM AŞAMA TESPİTLERİ.....	16
BÖLÜM 8.	
POLİÜRETAN LİTERATÜR ARAŞTIRMASI.....	17
8.1. Poliüretan.....	17
8.2. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Ana Bileşenler.....	18
8.3. İzosiyanatlar	19
8.4. Polyoller	23
8.5. Polieter Polyolleri.....	24
8.6. Poliester Polyolleri.....	25
8.7. Polyester Polyollerin Polieter Polyollerle Karşılaştırması.....	25
8.8. Zincir Uzatıcılar ve Çapraz Bağlayıcılar.....	26
BÖLÜM 9.	
ELASTAN POLİMER YAPISI BELİRLEME.....	28
BÖLÜM 10.	
ELASTAN İPLİK YAPABİLMEK İÇİN GEREKEN MALZEMELER.....	29
10.1. PTMEG (Politetrametilen Eter Glikol) POLYOL	30
10.2. MDI (Sıvı) Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat	30
10.3. EDA Ethylenediamine (Zincir Uzatıcı).....	31

10.4. Çözücü Seçimi.....	32
BÖLÜM 11.	
POLİÜRETAN SENTEZİ VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR	34
11.1. Çalışma 1.....	18
11.2. Çalışma 2.....	19
11.3. Çalışma 3.....	23
11.4. Çalışma 4.....	24
11.5. Çalışma 5.....	25
BÖLÜM 12.	
ÖZGÜL AĞIRLIKTAN İPLİK ÇAP VE DÜZENİN HESAPLANMASI	47
BÖLÜM 13.	
SENTEZLENMİŞ POLİMERİN İPLİK HALİNE GETİRİLMESİ DÜZENİĞİ	52
BÖLÜM 14.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA	54
KAYNAKLAR	55
ÖZGEÇMİŞ.....	58

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

CE (EDA)	: Zincir uzatıcı Etilendiamin
DMF (D)	: Dimetilformamid
DNY	: Sentez çalışması
DTEX	: Desitesx
FT-IR	: İnfrared spektroskopisi (Fourier transform)
MDI (M)	: Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat
PTMEG	: Politetrametileneterglükol
POLYOL(P)	: Politetrametileneterglükol
PU	: Polyurethan
TD	: Denye
TDI	: Toluen Diizosiyanat
Tg	: Camsı geçiş sıcaklığı
Tm	: Erim sıcaklığı
TPU	: Termo plastik Poliüretanlar

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 8.1. Poliüretan reaksiyonu denklemi.....	19
Şekil 8.2. İzosiyanat.....	19
Şekil 8.3. İzosiyanat grubunun rezonans yapısı	21
Şekil 8.4. Pu hammaddelerin aile ağacı	22
Şekil 8.5. Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat sentezi	22
Şekil 8.6. Mdı izomerleri ve polimerik mdı.....	23
Şekil 8.7. Poliester polyolün sentezi.....	24
Şekil 8.8. Polyesterpolyol oluşum reaksiyonu.....	25
Şekil 9.1. Poliüretan yapısı ve zincir uzatıcı.....	28
Şekil 10.2. Dimetil formamid (dmf) kimyasal yapısı.....	32
Şekil 11.1. PMC-1 Karışımının mikroskopik görüntüsü.....	37
Şekil 11.2. PMC-2 Karışımının mikroskopik görüntüsü.....	39
Şekil 11.3. PMC-3 Karışımının mikroskopik görüntüsü.....	40
Şekil 11.4. PMC-4 Karışımının mikroskopik görüntüsü.....	42
Şekil 12.1. Kullanacağımız düze giriş çapı	48
Şekil 12.2. Ölçüm cetveli	48
Şekil 12.3. Düze çap şekli	49
Şekil 12.4. 200 ve 90 denye elastan büyüteç görüntüsü	50
Şekil 12.5. Denye yumuşak ve sert elastan büyüteç görüntüsü	50
Şekil 12.6. Denye yumuşak elastan büyüteç görüntüsü.....	51
Şekil 12.7. 40 denye sert elastan büyüteç görüntüsü.....	51
Şekil 13.1. Sentezlenmiş polimerin iplik haline getirilmesi düzeneği-a.....	52
Şekil 13.2. Sentezlenmiş polimerin iplik haline getirilmesi düzeneği-b.....	53
Şekil 13.3. Sentezlenmiş polimerin iplik haline getirilmesi düzeneği-c.....	53

TABLolar LİSTESİ

Tablo 5.1. Türkiye elastanlı iplik ve kumaş ithalat değerleri (\$)	12
Tablo 5.2. Türkiye elastanlı iplik ve kumaş ithalat eğrisi (\$)	12
Tablo 5.3. Türkiye elastanlı iplik ve kumaş ithalat değerleri (kg)	13
Tablo 5.4. Türkiye elastanlı iplik ve kumaş ithalat eğrisi (kg)	13
Tablo 10.1. PTMEG (Politetrametilen eter glikol) FTIR görüntüsü	29
Tablo 10.2. MDI difenilmetan-4,4'-diizosiyanat FTIR görüntüsü	30
Tablo 10.3. CE Ethylenediamine (Zincir Uzatici) FTIR görüntüsü	31
Tablo 10.4. Dmf dimetilformamidin kimyasal özellikleri	32
Tablo 10.5. DMF Dimetilformamide FTIR görüntüsü	33
Tablo 11.1. Çalışmalardaki kısaltmalar	36
Tablo 11.2. Polyol, İzosiyanat ve zincir uzaticının reaksiyon prepolimeri	36
Tablo 11.3. Çalışma 1.'in sıcaklık zaman diyagramı	37
Tablo 11.4. Çalışma 1.'de kullanılan malzemeler	37
Tablo 11.5. PMC-1'le 20 denye yumuşak ve sert elastan FTIR karşılaştırması	38
Tablo 11.6. Çalışma 2.'nin sıcaklık zaman diyagramı	39
Tablo 11.7. Çalışma 2.'de kullanılan malzemeler	39
Tablo 11.8. Çalışma 3.'nin sıcaklık zaman diyagramı	40
Tablo 11.9. Çalışma 3.'de kullanılan malzemeler	40
Tablo 11.10. PMC-2 ve PMC-3 ile 20 denye yumuşak elastan FTIR karşılaştırması	41
Tablo 11.11. Çalışma 4.'nin sıcaklık zaman diyagramı	42
Tablo 11.12. Çalışma 4.'de kullanılan malzemeler	42
Tablo 11.13. PMC-4'le 20 denye yumuşak elastanın FTIR karşılaştırması	43
Tablo 11.14. Çalışma 5.'nin sıcaklık zaman diyagramı	44
Tablo 11.15. Çalışma 5.'de kullanılan malzemeler	44
Tablo 11.16. PMC-5'le 20 denye yumuşak elastanın FTIR karşılaştırması	45
Tablo 11.17. 20, 30, 40 ve 70 denye yumuşak elastanın FTIR karşılaştırması	46
Tablo 11.18. İki farklı firmanın 20 ve 40 denye sert elastanın FTIR karşılaştırması	46

ÖZET

Anahtar kelimeler: Poliüretan, elastomer iplik, esnek iplik, elastik iplik

Bu çalışmada giysilerde konforun olmazsa olmazı esnek iplik üretimi araştırılmıştır. Esnek ipliklerin günümüze kadar üretimi maalesef yerli olarak gerçekleştirilememiştir. İthalatla ya da yabancı şirketlerin ülkemizde üretimi şeklinde ihtiyaç giderilmeye çalışılmaktadır. Tekstil alanında son derece aktif olan ülkemizde katma değeri düşüren bu durum dikkatimizi çekmiştir.

Bu anlamda poliüretan esaslı esnek ipliklerin prototip anlamda yapılabilirliği konusunda çalışma yapılmıştır. Poliüretan polimerinin elde edilmesi için izosiyanatlar, polioller ve zincir uzatıcılar arasında farklı kombinasyonların polimerizasyonu kullanılmıştır. Oluşturulan poliüretan maddesinin piyasada kullanılan elastan hammaddesiyle karşılaştırmaları yapılmıştır.

Elde edilen prepolimer çözücülerle belli bir viskozite kazandırılarak, düzeler yardımı ile iplik formu verilecektir.

SYNTHESIS OF POLYURETHANE POLYMER FOR ELASTHANE YARN PRODUCTION AND YARNING

SUMMARY

Keywords: Polyurethane, elastomer yarn, flexible yarn, elastic yarn

In this study, flexible yarn production, which is indispensable for comfort in clothing, was investigated. Unfortunately, the production of flexible yarns has not been realized locally until today. It is tried to meet the need in the form of imports or the production of foreign companies in our country. This situation, which reduces the added value in our country, which is extremely active in the field of textile, has drawn our attention.

In this sense, a study has been carried out on the feasibility of polyurethane-based flexible yarns in a prototype sense. The polymerization of different combinations between isocyanates, polyols and chain extenders was used to obtain the polyurethane polymer. Comparisons of the produced polyurethane material with the elastane raw material used in the market were made.

By gaining a certain viscosity with the prepolymer solvents obtained, yarn form will be given with the help of nozzles.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Yapısındaki elastikiyet nedeniyle Poliüretan elastanları tekstil endüstrisinde geniş kullanım alanı bulmuştur. Elastanlar kristalin ve amorf bölgelerin dizilim yapısıyla oluşan uzun zincirli sentetik poliüretan polimerleri belirtir. Elastan lifleri, tekstil endüstrisinde, özellikle iç çamaşır, vücut formuna uygun giysiler, banyo kıyafetleri, mayolar, sportif kıyafetler elastik giysiler ve çoraplarda birçok farklı amaç için kullanılmaktadır.

Spandex Kuzey Amerika'da tercih edilen isimdir; başka yerlerde "elastan" olarak adlandırılır. Diğer spandex markaları Elaspın (Invista), Roica (AsahiKasei), Dorlastan (AsahiKasei), Creora (Hyosung), Linel (Fillattice) vb. Vücut hareketleri üzerindeki kapsamlı araştırmalar, kumaşlarda %20-40'luk bir elastikliğin yüksek seviyede konforu ilk uzunluğa dönmeyle sağladığını ortaya koymuştur. Bu tür kumaşlardan üretilen giysiler de uzun süre yeni bir görünüme sahip olmaktadır.

Elastan ihtiva eden elastik dokuma kumaşlar, vücut hareketliliğine izin vermekte, vücuda oturmakta, şekillerini korumakta ve giyim rahatlığı sağlamaktadır. Poliüretan kökenli elastan iplikler tekstil ürünlerine elastikiyet, mükemmel taşıma konforu, iyi forma girebilme ve yüksek fonksiyonel özellikler kazandırmaktadır.

Elastan iplikler; çıplak olarak, sarmal iplik olarak, merkezde elastan olan ve çevresine başka bir iplik dolandırılarak yapılabilir. Flament elyaf Elastan içerikli(gipe) iplikler ya da havayla dolaştırılmış olarak ürüne eklenebilmektedir. Kesik elyaf Elastan içerikli (corespun) iplikler kumaş tasarımcılarına geniş olanaklar sunmaktadır. Çünkü bunun gibi elastik özellikli iplikler kaplama materyali olarak hemen hemen bütün kesikli liflerle geniş kapsamlı özelliklere sahip olacak şekilde üretilmektedir [1].

Elastan içeren kumaşlarla üretilen giysilerin kullanıcıya hareketi esnasında rahatlık sağlaması, kullanımla birlikte oluşabilecek sarkma ve bollaşmayı minimuma indirmesi, hoş bir görünüm sağlaması gibi nedenlerden dolayı bu ürünlere son yıllardaki talepler oldukça artmıştır. Kumaşlarda elastan kullanımı, vücut üzerinde kumaşın ikinci bir ten gibi davranması ve giysi ömrünün sonuna kadar herhangi bir deformasyon olmadan iyi şekil tutumuna sahip olmasını sağlamaktadır. Aktif spor giyimde ve günlük giyimde bu yeni kumaş kavramı giderek genişleyen bir satış ve kullanım alanına doğru ilerlemektedir [1].

Örülmesi ve boyaması kolaydır.

15 Denye den 840 Denye ye kadar ürün aralığı bulunmaktadır.

Denye : Tekstilde Flament iplikleri için kullanılan iplik kalınlık birimidir. 9000 mt ipliğin gram olarak karşılığıdır.

Yüksek sıklıklınce kumaşlarda hafiflik ve dayanıklılık sağlamaktadır.

Vücudu saran spor giyim ürünleri içinde üretilmektedir.

Mayoluk, iç giyim ve vücudu her koşulda saran kumaşlarda kullanılır.

Gevşek/salaş bir yapı oluşması istenmeyen, esneklik istenen tüm kumaşlarda.

Ayrıca sıkıca saran korse tarzı kumaşlarda kullanılır [1].

BÖLÜM 2. ELASTAN HAMMADDE VE İPLİK GEÇMİŞİ

Geçmişte, doğal kauçuk iplik, kumaşlara esneklik sağlamak için mevcut olan tek malzemeydi. İlk olarak 1950'li yıllarda geliştirilen Elastan, kauçuk filamentlere göre çok sayıda avantajı vardır. Bunların en önemlisi yüksek toplama kabiliyetinde olmasıdır. Tipik olarak, belirli bir denye için, elastan, kauçuğun geri kazanımının veya geri çekilme gücünün en azından iki katıdır. Bu, elastik yapılı giysilerin daha az elastik elyaf içermesiyle imal edilmesini ve böylece ağırlık olarak daha hafif olmasını sağlar. Doğal kauçuğa göre ek avantajlar arasında çok daha ince elastan elde etme, daha yüksek çekme mukavemeti ve aşınma direnci ve birçok durumda daha yüksek esneklik bulunmaktadır. Ayrıca elastan, birçok kozmetik yağa, örneğin kuru temizlemede kullanılanlara ve oksidasyona ve ozona karşı yüksek dirençli çözücülere karşı daha iyi bir direnç sergiler. Vede kauçuk filamentlerin aksine, elastan lifleri, bazı boya maddeleri sınıfları ile nispeten kolaylıkla boyanabilir [8].

Bununla birlikte, elastan liflerinin kauçuk filamentlerden daha düşük olduğu iki alan, uzama ve mekanik dinamik özelliklerdir. Elastan lifleri tipik olarak %500'lük bir uzamada kırılırken, kauçuk filamentler %600 ila %700'lük kopmada uzamalara sahiptir. Ek olarak, kauçuk, elastan liflerden çok daha düşük bir histerize sergiler [8].

Histerize; elastik bir malzemenin gerilmesi ve geri çekilmesi sırasında enerji kaybının bir ölçüsüdür [8].

Büyük bir enerji kaybı, ısı oluşumunu ve dolayısıyla aşınmada rahatsızlık anlamına gelir. Bu nedenle, yüksek geri çekme gücü ve yüksek uzama ve düşük histerize gibi kauçuğun pozitif özellikleri elastanı pozitif özelliklerine sahip bir elastik lif için endüstriyel gelişmeye ihtiyaç duyulmaktadır [8].

Poliüretan/üre elastomerlerinin yüksek molekül ağırlıklı, esas olarak doğrusal polihidroksi bileşikleri, poliizosiyanatlar ve yüksek polariteli organik çözücüler içinde reaksiyonla reaktif hidrojen atomlarına sahip zincir uzatma maddelerinden poliadisyon işlemi ile hazırlanması halihazırda bilinmektedir. Bu çözücü ile taşınan poliüretan elastomerlerden liflerin, filamanların, ipliklerin ve filmlerin oluşumu da bilinmektedir [8].

Ticari uygulamada, tercih edilen polimerikdiol, politetrametilen eter glikoldür (PTMEG). Bununla birlikte, sadece PTMEG'den türetilmiş prepolimerlerin yüksek viskoziteleri vardır, ayrıca bunlardan hazırlanan zincir uzatılmış elastomerlerin çözelti viskoziteleri de oldukça yüksektir. Sonuç olarak, elastan eğirme solüsyonlarının katı içeriği genel olarak düşük tutulmalıdır ve çözücünün polimer çözeltisinden çıkarılması, elastik elyaf üretiminde hız sınırlama aşaması haline gelir.

PTMEG ile üretilen elastan, nispeten düşük uzamaya sahiptir, yaklaşık %500 ve kauçuğa kıyasla yüksek histerize sergiler. Bununla birlikte, PTMEG'in işlenmesindeki zorluklara, eğirme çözeltilerinin sınırlı katı içeriğine ve tatmin edici uzama ve histerizesine rağmen, PTMEG elastik üretiminin temelini oluşturmaya devam etmektedir [8].

2.1. Tekstilde Kullanım Alanları

Endüstri, herbiri homojen talep karakteristiklerine sahip olan alt pazarlara bölünmüş beş klasik katmana ayrılmaktadır [13].

2.1.1. Çorap

Erkek, kadın, erkek çocukları ve kız çocukları şeklinde olmak üzere 4 bölümden ve Klasik, günlük ve spor olmak üzere 3 büyük elastan pazarı vardır: Klasik bayan ürünleri arasında, uzun naylon çoraplar ve külotlu çoraplar sayılmaktadır. Spor ürünler, naylon ştapel/akrilik/yün/pamuk ve uğraşılan spor dalına özgü ürünlerdir.

Erkekler için günlük ve spor ürünler, bayanlarda olduğu gibi tanımlansa da klasik erkek ürünleri baldırdan yukarıya çıkan çoraplardır. Elastan oranı kısa çoraplarda sıfırın çok az üzerindeyken, uzun çoraplar ve erkekler için baldırdan yukarıya kadar çıkan çoraplarda %15'e kadar çıkmaktadır. Uzun bayan çoraplarında elastan tek başına kullanılmaktadır; fakat külotlu çoraplarda ve çorap lastiklerinde naylon ve/veya pamukla kaplanmaktadır. Spor çoraplarda kullanılan elastan, genellikle çorabı oluşturan ana elyafla kaplanır.

Bayanlar için uzun ve külotlu çorapların ana bileşeni, performans için yaklaşık %20 oranında elastan eklenmekle birlikte, filament naylondur. Elastan içeren çoraplar klasik olarak iki kategoriye ayrılmaktadır; elastan oranı, vücuda uygunluk ve konfor açısından %18'e kadar olan çoraplar ve elastan oranı, kontrol için %20 ve üzerinde olan çoraplar. Örgü kumaşların yapısında, elastan içeren ilmek, giyen kişinin vücudunu ya da bacağı saracak şekilde yatay yönde bulunur [13].

2.1.2. İç giyim

İç giyimde sütyenlerde, külotlarda, geceliklerde, bayan günlük giyimde, nispeten düşük bir oranı bornozlarda ve bayanlara yönelik konfeksiyon ürünlerinde ve boxer shortlarda olmak üzere, iç giyim ürünleri için elastan kullanılmaktadır. Modern tüketici, daha iyi görünmek ve kendini daha iyi hissetmek istiyor; bu istek, daha düzgün hatlı bir vücuda sahip olabilmek için tasarlanan ve yapılandırılan giysi ve aktivitelerin bir kombinasyonudur. Uğraşılan spora özgü, vücudu destekleyen iç giyim ürünlerine olan talep, pazardaki beklenen büyümeyi büyük ölçüde tetikleyecektir. Spor yapanlar, vücut şekillendirici ürünlerin en sıkı egzersiz programlarıyla bile düzeltilemeyen kusurları saklamasını istiyor. Modern tüketici kadın, annesinin kullandığı kontrol ürünlerini kullanmayı reddederken, mide ve göğüs "kaldırıcıları" ve bel "incelticileri" ciddi ürünler olarak algılıyor.

İç çamaşırı üretiminde genellikle pamuk ve/veya filament naylon ya da polyester kullanılıyor. Elastan, genellikle üründe kullanılan ana elyafla kaplanır. Genel

spandex muhteviyatı; kenar, bağcık ve lastik uygulamalarında %2-3 arasında, vücut kontrol ürünlerinde %20-25 arasında; korselerde yaklaşık %50'dir [13].

2.1.3. Dış giyim

Elastan; gömlelerde, elbiselerde, erkek ve bayanlar için aktif spor giyim ürünlerinde kullanılmaktadır. Kumaşın tamamındaki elastan oranı, giyim kolaylığı ve komfor sağlayacak şekilde %2-10 arasındadır. Yuvarlak örgülerde, elastan ile ana ipliğin aynı iğneden geçirilmesi suretiyle çıplak spandex kullanılır.

Dış giyimde elastanın büyümesi ağırlıklı olarak elbiselik, gömleklik ve aktif spor giyime yönelik kumaşları hedefleyen elyaf karışımlarının piyasaya girmesine dayanmaktadır. Kumaşın tamamındaki spandex oranı, giyim rahatlığı ve komfor sağlamaya yeterli, fakat kontrol ve güç açısından yeterli olmayan bir oranda; %2-10 arasındadır [13].

2.1.4. Aktif giyim

Dünyada en revaçta sporlar; güreş, box, yürüyüş, yüzme, bisiklet ve aletli egzersizlerdir. Aktif giyim kategorisinin can damarını, bu sporlara yönelik ürünler oluşturuyor. Aktif giyim katgerosi, spandex için en önemli alanlardan biri. Aktif giyim ürünleri arasında; Mayolar, eşofmanlar, sweat-shirtler, jogging giysileri, Tshirtler, beli lastikli şortlar, ısınma ceketleri, dans, yüzme, kayak ve bisikletçi giysileri sayılabilir. Bu ürünler klasik atletik özelliklerini korumakla birlikte ister süpermarkette ister tenis kortunda olsun, kullananın kendisini evdeymiş gibi rahat hissetmesini sağlayacak şekilde yeniden tasarlanmıştır. Aktif giyim, gücü çağırıştırır; dolayısıyla elastan muhteviyatı ve kumaş üretim tekniği, üründen ne ölçüde bir kontrol beklendiğine bağlıdır Aktif giyim ürünleri çoğunlukla örgü kumaşlardan üretilmektedir; fakat dokuma materyaller de bu kategoriye yavaş yavaş girmeye başlıyor.

2000 yılında dünya genelinde aktif giyim ürünlerinde spandex kullanımı 31,8 bin tona yakındı. Mayolar; %20-45 oranında elastan içeren güç/kontrol ve ekstra-kontrol ürünleri hariç, %15-17 arasında değişen elastan oranı ile en fazla elastan içeren ürünlerdir. Naylon, yüksek renklere olan afinitesinden dolayı çoğu zaman elastana eşlik eden elyafıdır. Mayolarda kullanılacak olan elastanın klora karşı dirençli olması gerekir. Bu özelliğe sahip olmayan elyaflar, pazarda uzun süreli rekabet edemezler. Klora karşı direnç özelliği, her ciddi üretici için önem taşıyan bir konudur.

Uğraşılan spora özgü taytlar ve mayolar, her türlü baskı ve geometrik tasarıma ve parlak, canlı renklere sahiptir. Tayt veya dansçı mayosu kumaşındaki elastan oranı, mukavemet ve renk için diğer bileşen naylon olmakla birlikte, mayolardaki ile yaklaşık olarak aynıdır.

Eşofman üretiminin en yüksek olduğu dönem 1990'ların başlarıydı ve bu pazar kapasite fazlasıyla varlığını sürdürmeye çalışıyor. 1998-99 dönemindeki batıdan sonra bol eşofmanların yerini, daha ince ve düzgün silüetler almış gibi görünüyor. Tshirtlerde, beli lastikli şortlarda, ısınma ceketlerinde, dans giysileri ve mayolarda, kayak ve bisikletçi giysilerinde elastanı spesifik kategorilere ayırmak olanaksızdır. Özel sporlara ve pazarlara yönelik çalışan küçük çaplı perakendecilere özel hazır giyim ürünleri sağlayan aktif giyim üreticileri, coğrafi ve stilistik açılardan çok çeşitlidir [13].

2.1.5. Hazır giyim kumaşı

Bu sektörlerin yanı sıra kaplama ve büküm teknikleri (covering, air-covering, corespun gibi) ile üretilen gipe dediğimiz bir diğer özellikli ipliklerin üretimlerinde de yoğun olarak kullanılmaktadırlar. Günümüzde özellikle 44dtex, 77dtex, 156dtex olmak üzere daha da kalın liflerin kullanıldığını görebilmekteyiz [13].

2.1.6. Diğer uygulamalar

Diğer elastan uygulamaları arasında, çocuk bezleri, ameliyathane ve hastane giysileri, ayakkabı astarları, ACE bandaj ve bağları, yatak çarşafı ve yüksek performanslı koruyucu uzay giysileri sayılabilir. Elastanın %50'lik büyümeyi sağlamak için, önümüzdeki on yıl içinde kullanılıp atılan, hastane ve ameliyathane giysileri, ayakkabı astarları ve koruyucu giysiler pazarındaki payını arttırması bekleniyor [13].

BÖLÜM 3. KULLANIM ALANLARINA GÖRE ELASTAN NUMARALARI

Kadın çoraplarında: 11dtex, 22dtex, 33dtex, 44dtex, 78dtex, 156dtex

Mayo kumaşlarında: 22dtex, 33dtex, 44dtex, 78dtex, 156dtex

İç çamaşırı kumaşlarda: 44dtex, 78dtex, 156dtex, 310dtex, 470dtex, 640dtex

Dokuma kumaşlarda: 22dtex, 33dtex, 44dtex, 78dtex, 156dtex

Örme kumaşlarda: 22dtex, 33dtex, 44dtex, 78dtex, 156dtex

Kot kumaşlarda: 22dtex, 33dtex, 44dtex, 78dtex, 156dtex

Teknik tekstil kumaşlar: 470dtex, 620dtex, 940dtex, 1240dtex [1].

BÖLÜM 4. ÇALIŞTIĞI MAKİNE VE SEKTÖRE GÖRE ELASTAN NUMARALARI

Çözümlü örme : İç giyim, mayo, plaj giyim, iç çamaşır, spor giyim 17-156dtex.

Raşel: İç çamaşır, şekillendirici çamaşır, fonksiyonel tekstiller 44-640dtex.

Yuvarlak örme: Spor giyim, fonksiyonel giyim, çoraplar, medikal bayan çorapları ve tıbbi ürünler, dikişsiz giyim ürünleri 11-78dtex arası

Düz örme: Fonksiyonel ve hazır giyim, medikal ve tıbbi medikal tekstiller 22-78dtex

Dokunmuş kumaş: 22-156dtex arası [10].

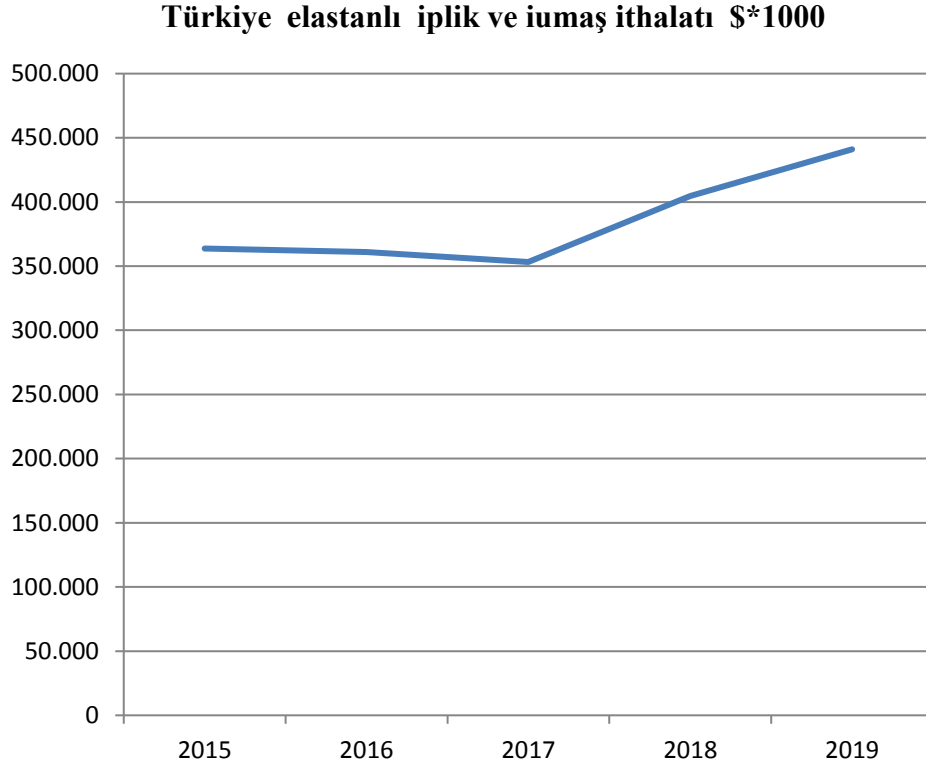
Dtex :Tekstilde filament iplikleri için kullanılan iplik kalınlık birimidir.10000 mt ipliğin gram olarak karşılığıdır.

BÖLÜM 5. ELASTAN PAZAR ARTIŞI

Polyesterin hayat çizgisi eğrisindeki olgun pozisyonuyla karşılaştırıldığında, elastanın halen büyüme safhasında bir materyal olduğu görülür. Mevcut Elastan pazarın da genişlemek amacıyla izleyecekleri yollar, ciddi anlamda birbirlerinden farklı olacaktır. Bu pazarların hepsinin büyüyeceği tahmin ediliyor; fakat bu büyümeler farklı nedenlere dayanacak: Neredeyse durgun olan çorap pazarı, bilek hizasındaki çoraplarda elastan kullanımının artmasıyla birlikte marjinal olarak büyüyecekken, iç giyim pazarındaki büyüme, klasik "sert" kumaşların yerini konforlu kumaşların almasına bağlı olarak ortaya çıkacak. Aktif giyimde elastanın pazar payı, tüketici sağlığına verilen önemin artmasıyla birlikte büyüyecek. Bir görüşe göre, "devrim" niteliğinde bir dönüşüm yaşamaya en yakın pazar dış giyim. En düşük miktarda elastan muhteviyatı bile kumaşın performansında büyük değişiklikler sağladığından, mevcut koşullarda düşük olan elyaf fiyatları, takım elbise, elbise ve spor giyimde elastan içeren kumaşlara olan ilginin artmasına yol açacak. Ne yazık ki ABD'li kumaş üreticileri, Avrupa'lı rakipleri karşısında kendilerini dezavantajlı bir durumda bulabilir; çünkü söz konusu firmaların çoğu, apre için özel enli kumaşları, kesim ve dikim operatörleri tarafından talep edilen standart ve geniş enli kumaşlar haline getirecek donanıma sahip değil. ABD'li kumaş üreticileri, ihtiyaç duymadıklarını düşünmelerine rağmen yatırım yapmak zorunda kalacaklar [13].

Türkiye elastanlı iplik ve kumaş ithalat değerleri (\$*1000)					
2015	2016	2017	2018	2019	5 YIL TOPLAMI
363.636	36.111	353.235	404.642	441.042	1.598.666

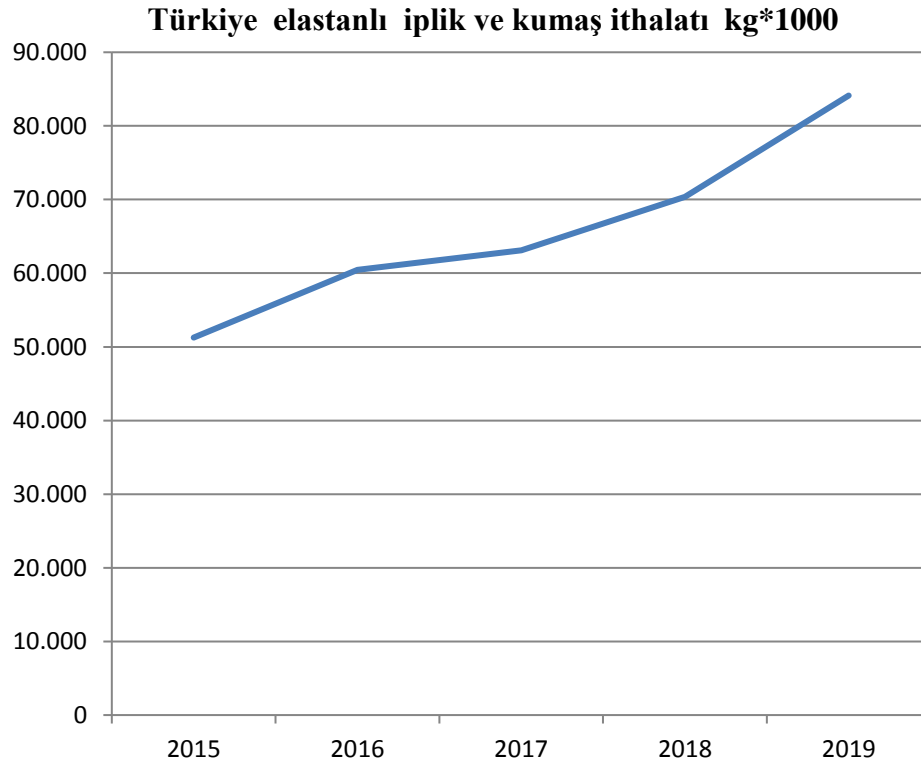
Tablo 5.1. Türkiye elastanlı iplik ve kumaş ithalat değerleri (\$) [7].



Tablo 5.2. Türkiye elastanlı iplik ve kumaş ithalat eğrisi (\$) [7].

Türkiye elastanlı iplik ve kumaş ithalat değerleri (\$*1000)					
2015	2016	2017	2018	2019	5 YIL TOPLAMI
51.260	60.462	63.116	70.382	84.124	1.598.666

Tablo 5.3. Türkiye elastanlı iplik ve kumaş ithalat değerleri (kg) [7].



Tablo 5.4. Türkiye elastanlı iplik ve kumaş ithalat eğrisi (kg) [7].

Bu değerler ülkemizde oluşan Elastanlı İplik ve kumaş ürünlerine talebin hızla arttığını ve iç piyasanın bunu karşılayamadığını İthalattan başka çare bulamayan ülkemizin döviz kaybı yaşadığının bir göstergesidir. Tüketicinin tekstil ürünlerinde hızla elastanlı ürünlere yöneldiği açıkça görülmektedir. İstatistiki değerler TÜİK İnternet sayfasından GTİP Numaralarıyla indirilip derlenmiştir [7].

BÖLÜM 6. ELASTAN PAZAR PAYI

Dünyanın elastan elyaflarla tanıştığı 1950'lerden bu yana dünya elastan tüketimi hızla artmaktadır. 1985 yılına gelindiğinde Dupont Lycra®, elastan pazarının %80'ini elinde tutuyordu.

Elastan kullanımı; 1995 yılında %11'lik bir büyüme oranıyla 68 bin tonun üzerine çıkarken, 2000 yılına gelindiğinde bu oran, 1998 "Asya krizi" ve son yıllarda ortaya çıkan "Elastik Yapılı Kadın Çoraplardan Kurtulun" akımı gibi sosyal güçlerin bir sonucu olarak %7'ye geriledi.

Nihayetinde 2019 yılında bu rakam 840 bin tona ulaştı ve 2020 yılında 1 milyon tonu bulacağı tahmin ediliyor [9].

LOS ANGELES, 17 Ocak 2019 (GLOBE NEWSWIRE)-QY Research, 2018-2025 tahmin döneminde küresel spandex elyaf pazarının %6.9'luk yükseleceği öngörülen yeni bir yayın yayınladı. Başlığını taşıyan "2025 Küresel Spandex Fiber Pazar Insights'ı, 2017 yılında \$5570 Mn değerinde olduğunu bahseder ve 2025 sonuna kadar \$8860 olacağı tahmin ediliyor spandex elyafın 2013 yılında 3.958 milyon dolardan 2018'de 5.238 milyon dolara yükselmiştir.

Spandex elyafı sürekli büyüyen bir endüstridir. Spandex elyaf satışlarının artmasıyla pazarda yaratılan birçok fırsat var. Gelişmekte olan ekonomilerin daha fazla şirketin pazara girmesi bekleniyor [9,12].

6.1. Pazar Sürücüleri ve Kısıtlamalar

Spandeks elyaf talebinin, aşınma direnci, bozulmaya karşı direnç, hafiflik, daha yüksek reaktif kuvvet ve kırılmadan %500'ün üzerine gerilme kabiliyeti gibi mükemmel özellikleri hakkında artan farkındalık nedeniyle artması öngörülmektedir. Spor giyim endüstrisindeki yüksek talep, küresel spandex elyaf pazarının büyümesini arttırmaya yöneliktir. ,

Bununla birlikte, satıcılar, havacılık, otomotiv, petrol ve gaz ve yeni enerjiler gibi kârlı sanayi sektöründe pazarın artan risklere girerken büyüme elde etmek için daha stabil alanlara yönelmek durumundadır [12].

6.2. Ürün ve Uygulamaya Göre Tahmin

Uygulama ile, küresel spandex elyaf pazarı tıbbi ve sağlık, giyim ve diğerlerine ayrılır. Giyim 2017 yılında %75'lik güçlü bir pazar payına sahiptir.

6.3. Bölgeye Göre Tahmin

Coğrafi olarak, küresel spandex elyaf pazarı Hindistan, Güneydoğu Asya, Japonya, Çin, Avrupa, Kuzey Amerika ve MEA ile Orta ve Güney Amerika gibi diğer bölgelere ayrılmıştır.

Rapora göre Çin, üretim açısından spandex elyaf için en büyük pazardır. 2017 yılında %64'lik bir üretim payına sahipti. Diğer Asya ülkeleri, aynı yıl içinde %16'lık bir pay elde ederken, küresel pazarda üretimde ikinci sırada yer aldı. Ancak rapor Kuzey Amerika'nın üretim açısından da önemli bir pazar olduğunu gösteriyor [12].

BÖLÜM 7. POLİÜRETAN SENTEZİ VE İPLİK OLUŞUM AŞAMA TESPİTLERİ

Poliüretan sentezi ve iplik oluşumu için aşağıdaki basamaklardan oluşan çalışmalar yapılmıştır.

- a. Poliüretan literature araştırması.
- b. Elastan strüktür belirleme.
- c. Elastanı oluşturan malzemelerin seçimi ve tedariki.
- d. Elastan labaratuvar şartlarında oluşum denemeleri.
- e. Ölçüm ve değerlendirmeler.
- f. Elde edilen poliüretan enjeksiyon ile iplik formuna getirme çalışması
- g. Elastan ipliğin performans ölçümleri.
- h. Sonuç ve tartışma [5].

BÖLÜM 8. POLİÜRETAN LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

8.1. Poliüretan

Poliüretanlar termoset ve termoplastik özellikte olabilen, ana polimer zincirde üretilen bağlantı birimleri içeren polimerlerdir. Poliüretan elastomerlerin tüketimi, poliüretan köpükten düşük olmasına rağmen, birçok polimerin kullanılmadığı veya uygun olmadığı bazı önemli alanlarda poliüretan elastomerler kullanılmaktadır.

Poliüretan elastomerlerin avantajlarını şu şekilde sıralayabiliriz; istenilen yüksek toplama kabiliyeti, yüksek sağlamlık, aşınma ve kimyasallara karşı yüksek direnç, mükemmel mekanik ve elastik özellikler, kan ve doku uyumluluğu. Genellikle, poliüretan blok kopolimerleri, düşük camsı geçiş (T_g) veya erime sıcaklığına (T_m) sahip yumuşak segment ve camsı (T_g) veya kristal erime sıcaklığı oda sıcaklığından yüksek olan katı (rigid) segmenti içerir. Yumuşak segment genellikle molekül ağırlığı 200-10000 g/mol arası olan poliester veya polieterdiollerdir. Katı segment ise alifatik veya aromatik diizosiyanatlar ve zincir uzatıcı olarak kullanılan düşük molekül ağırlıklı diol ve diaminlerin birbirleri ile bağlanmasından oluşur. Bu yumuşak ve katı segmentlerin kombinasyonu ile blok kopolimerler oluşur. Yapıdaki, yumuşak ve katı segment oranının değişimi ile geniş bir yelpazede çeşitli özelliklerde poliüretanlar elde edilebilir. Nihai ürün, sert ve gevrek, yumuşak ve yapışkan veya bu iki durumun arasındaki bir yapıya sahip olabilir. Poliüretan elastomerler genellikle iki fazlı mikroyapı sergilerler. Bu da yumuşak ve katı segmentlerden kaynaklanmaktadır. Katı segment camsı veya yarı kristal bölge içerisine ayrılırken, yumuşak segment olan Polyol, katı segmentin içinde dağıldığı amorf veya yüksek viskoziteli yapıyı oluşturur. Sert kısım, bu iki fazlı mikroyapı içerisinde fiziksel olarak çapraz bağlı noktayı ve destek dolgusunu oluştururken, yumuşak segment yumuşak bir matris yapı gibi davranır. Bu mikrofaz ayrışma sonucu yüksek toplama

kabiliyetinde ve yüksek tersinir deformasyon gibi üstün özellikler oluşur. Faz ayrımının derecesi, katı ve yumuşak segmentlerin ağırlıkça oranına, zincir uzatıcının tipine, yumuşak segmentin molekül ağırlığına, üretan zincirleri arasındaki hidrojen bağı yapısına, üretim prosesine ve reaksiyon koşullarına bağlıdır.

Geniş bir özellik yelpazesi, poliüretanlara çok yönlülük kazandırır Poli-üretanlar, başlangıç malzemelerinin uygun bir kombinasyonu ile esnekden katıya ve katıdan köpüğe değişebilir Uygulamada, kullanılan izosiyanatların sayısı birkaç TDI, MDI, özel formüle edilmiş izosiyanat bileşenleri ve özel durumlarda alifatik izosiyanatlarla sınırlıdır. Özellikleri geniş spektrumu uygun Polyoller ve katkı maddeleri seçimi ile elde edilir [2].

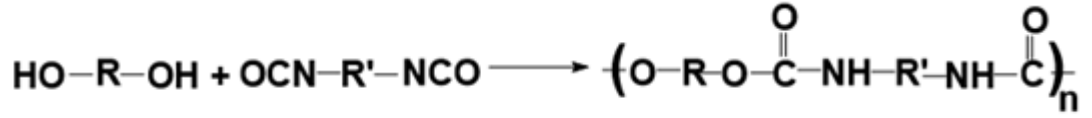
Zincir uzunluğunun ve dallanma veya çapraz bağlanma derecesinin varyasyonları, poliüretanların moleküler yapısını belirler:

MDI'nın uzun zincirli dioller ve butandiol ile poliadiyonu, termoplastik poliüretanlar (TPU) tipik olan doğrusal, parçalanmış polimerler verir.

Bir elastomerin özellikleri, poliadiyon reaksiyonu sırasında faz ayrılmasına bağlıdır. Bir esnek faz (temel olarak Polyol) ve iyi kristalleşme gösteren bir sert faz, MDI ve butanediol ürününden oluşturulur. Tersinir çapraz bağlama, MDI ve butanediolden oluşan sert segmentlerin kristalleştirilmesi ile gerçekleşir TPU'nun katı segment içeriği, mekanik özelliklerini ve özellikle sertliği temel olarak belirler [11].

8.2. Poliüretan Sentezinde Kullanılan Ana Bileşenler

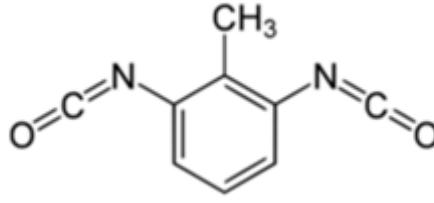
Üretan grubu, Polyol ve izosiyanat grupları arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşur. Böylece, poliüretan da iki veya daha fazla hidroksi grubu taşıyan diol veya Polyol ile iki veya daha fazla izosiyanat grup taşıyan diizosiyanat veya poliizosiyanat arasındaki reaksiyon sonucu oluşur [11].



Şekil 8.1. Poliüretan reaksiyonu denklemi [11].

8.3. İzosiyanatlar

İzosiyanatlar, ılımlı koşullar altında "aktif" hidrojen atomları içeren tüm bileşiklerle reaksiyona girer. Bunlar, -OH ve -NH grupları (örneğin alkoller, aminler ve su) içeren bileşiklerdir. Poliüretan üretimi, poliizosiyanatın polialkol (Polyol) ile poliadisyon reaksiyonu ile elde edilir.



Şekil 8.2. İzosiyanat

İzosiyanat, tüm poliüretan malzemelerin üretiminde kullanılan bir hammaddedir. Bu hammaddede diğer poliüretan ürünlerde olduğu gibi petrol kaynaklıdır. Yoğun olarak kullanılan iki türü vardır, bunlar TDI (Toluendiizosiyanat) ve MDI (Metilendifenildiizosiyanat)dır. Poliüretan sektöründe kullanılan izosiyanatlar aromatik izosiyanat ve alifatik izosiyanatlar olmak üzere iki çeşittir. İzolasyon sektöründe kullanılan izosiyanatlar genellikle aromatik izosiyanatlardır. Aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatlara göre uv dayanımı düşük, daha çok dünyada sert ve esnek köpük üretiminde kullanılan bir hammaddedir.

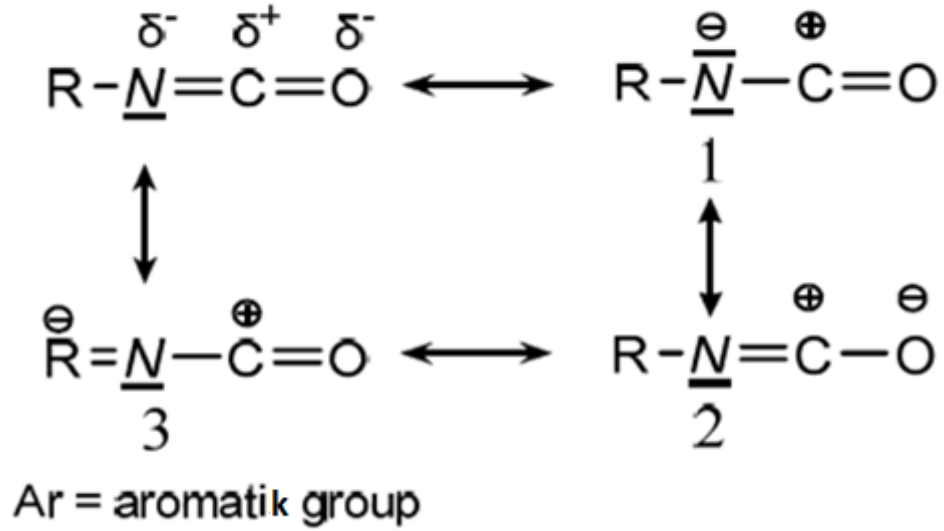
İki çeşit aromatik diizosiyanat bulunur, Toluendiizosiyanat (TDI) ve Metilendifenildiizosiyanat (MDI).

Budiizosiyanatlar poliüretan köpük yapımında, suizolasyonunda, yapıştırıcı vb. Poliüretan ürünlerinin imalatında hammadde olarak kullanılır. İnşaat ve sanayi ürünlerinde olmazsa olmaz hammaddelerin artık başını çekmektedir [2].

İzolasyon için kullanılan diizosiyanat MDI (metilendifenil diizosiyanat) dır. Sert köpük imalatında kullanılır, insanların izolasyon ihtiyacı bu hammaddenin kullanılması sonucu ortaya çıkan izolasyon ürünleri ile karşılanmaktadır. Farklı karışımlarla birlikte bu hammaddeler ile boya, yapışkan, su izolasyon ürünleri vb. Çeşitlilik arz eden ürünlerin yapımı da mümkündür. MDI diizosiyanatlar kendi içinde yoğunluk ve farklı karışımlarla birlikte ürün çeşitliliği sağlarlar. Bunlar polimerik MDI, modifiye MDI, monomerik MDI gibi başlıklarda toplanabilir. Poliüretan köpükler, poliüretan binalar, yapıştırıcılar, farklı ısı yalıtım ürünleri, polyureazemin kaplamaları, her türlü elastomer ürünler yalnızca bunlardan birkaçıdır [2].

İzosiyanatlar içerisinde $N = C = O$ fonksiyonel grubu olan bir organik kimyasal ailesidir. Aromatik, alifatik ve sikloalifatik olmak üzere üç farklı gruba ayrılır. Bunlar içerisinde en önemli grubu, aromatikler oluşturur [2].

Bunun sebebi, aromatik yapılı izosiyanatların diğer iki gruba göre daha aktif olmaları ve ticari olarak daha kolay bulunabilmeleridir. Alifatik izosiyanatlar genellikle, nihai üründe belirli bazı özellikler elde edilmek isteniyorsa kullanılmaktadır. Örneğin ışık haslığı yüksek poliüretanlar, genellikle alifatik izosiyanatlarla üretilir. İzosiyanatların reaktifliği, azot, karbon ve oksijen içeren kümülatif çift bağ sırası içindeki C atomunun pozitif karakterinden kaynaklanmaktadır. İzosiyanat grupların yüklü yapısı birkaç şekilde gösterilebilir. Şekil 8.3.

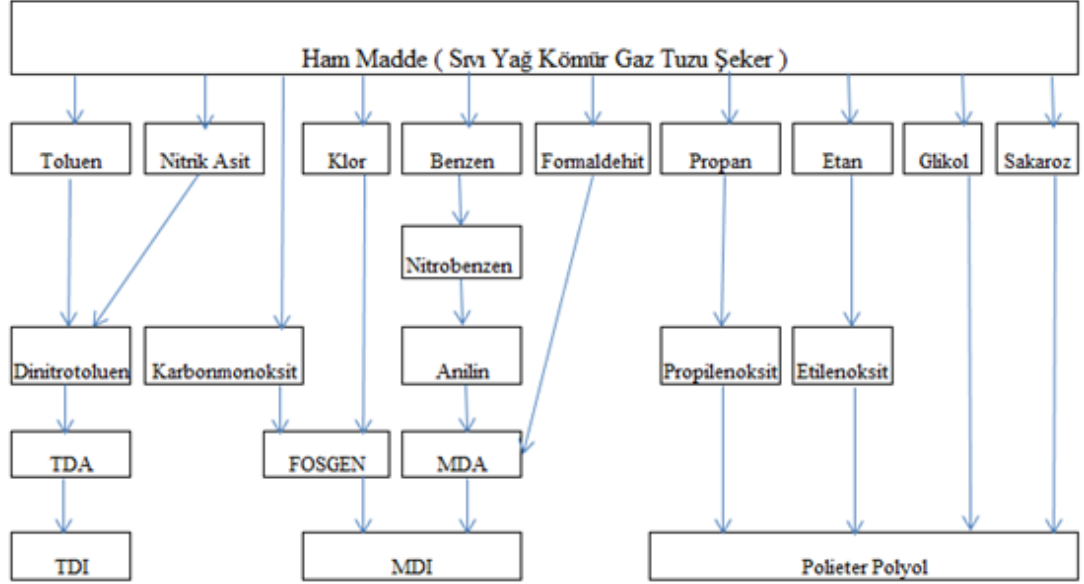


Şekil 8.3. İzosiyanat grubunun rezonans yapısı [2],[4].

Rezonans yapıdan C atomundaki pozitif yük açıkça görülmektedir. Diğer taraftan, negatif yük, oksijen atomuna, azot atomuna ve eğer R aromatik grup ise R grubuna delokolize olabilir. Bu da bize aromatik izosiyanatların alifatik izosiyanatlardan aktif olma nedenini açıklar. İzosiyanatlar, izosiyanatlara benzer şekilde, ısıyla aktive edilmiş çapraz bağlanmaya izin verir, çünkü izosiyanat 160°C nin üzerinde salınır. İki veya daha fazla fonksiyonel gruba sahip olan izosiyanatlar, poliüretan polimerlerin oluşturulması için gerekli temel ürünlerdir. Aromatik izosiyanatlar, küresel diizosiyanat üretiminin büyük çoğunluğunu oluşturur. Alifatik ve sikloalifatik izosiyanatlar ayrıca poliüretan malzemeler için önemli yapı taşlarıdır, ancak çok daha küçüktürler. Bunun nedenleri, aromatik olarak bağlı izosiyanat grubunun alifatik olandan çok daha reaktif olmasıdır Bir başka sebep ise, aromatik izosiyanatların alifatik izosiyanatlardan daha ekonomik olmasıdır İzosiyanatlar, NCO içeriğinin yüzdesi ve bir molekülün içerdiği kaç NCO grubunu gösteren işlevselliği ile karakterize edilir [2],[4].

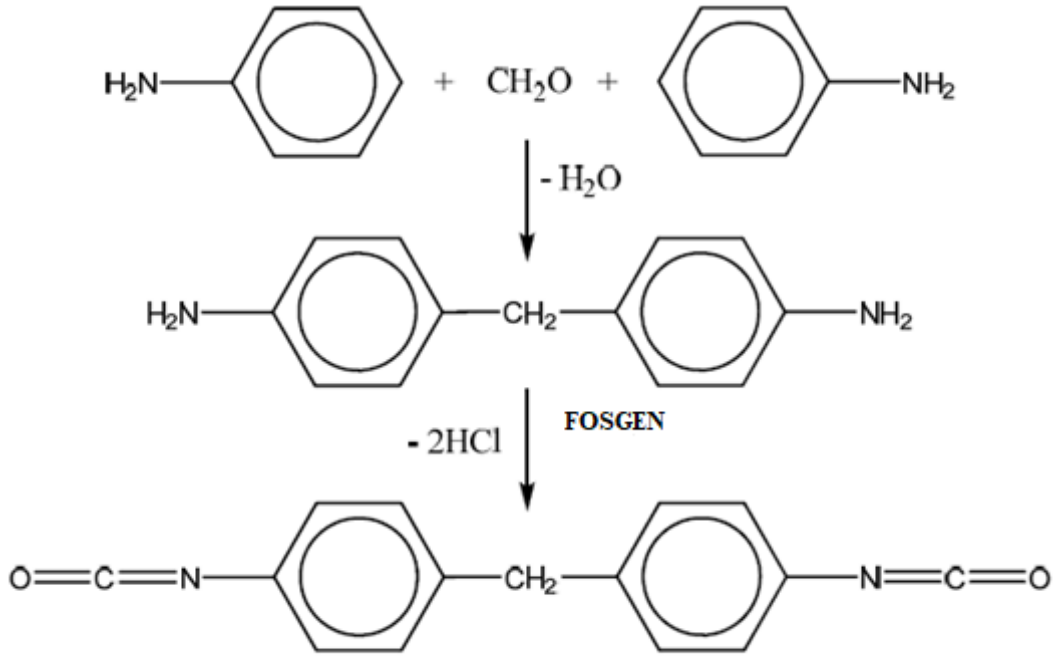
Poliüretanlar için hammaddeler üç bileşenden oluşur: Poliüretan polimerin sert segmentlerini oluşturan poliizosiyanatlar, polioller ve şişirici maddeler, katalizörler, sürfaktanlar, zincir uzatıcılar ve çapraz bağlayıcılar gibi katkı maddeleri, kaçınılmaz olarak polimerin yumuşak bölümlerini oluştururlar [2].

Ana hammadde kaynakları petrol, kömür, tuz, hava ve yenilenebilir doğal malzemelerdir Şekil 8.4. poliüretan ham madde kimyasının genel doğal kaynak kompleksine dahil olduğunu göstermektedir [2].

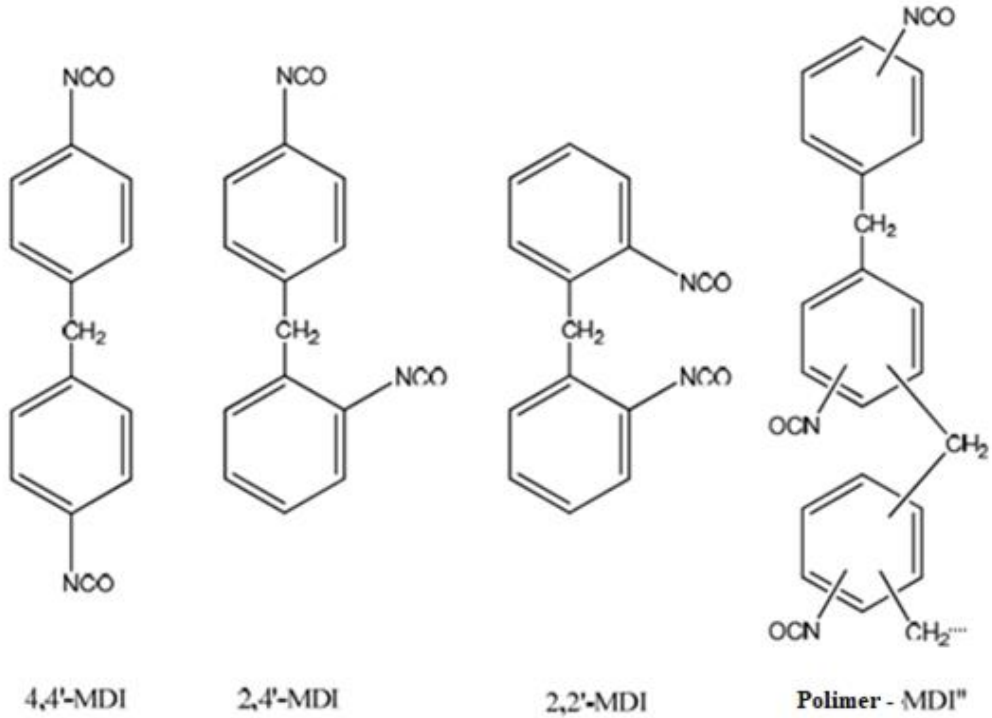


Şekil 8.4.Poliüretan hammaddelerin "Aile ağacı" [2].

Yaygın olarak MDI olarak kısaltılan difenilmetan-4,4'-diizosiyanat, oda sıcaklığında dimerize olma eğiliminde renksiz bir kristalli katıdır.



Şekil8.5.Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat sentezi [2].



Şekil 8.6. MDI izomerleri ve polimerik MDI [2].

Birçok uygulama için, *prepolimerler* gereklidir. Polyol, fazla miktarda izosiyanat ile reaksiyona girdiğinde, terminal NCO gruplarına sahip olan prepolimerler elde edilir.

Prepolimerler kullanımının üç önemli avantajı vardır. Prepolimerler daha yüksek molekül ağırlığına sahiptir, bu nedenle işyeri ortamını iyileştirmeye yardımcı olan daha düşük bir buhar basıncına sahiptirler. İşleme daha iyi kontrol edilebilir, böylece üretilen PU parçanın özellikleri kolaylıkla ayarlanabilir ve açığa çıkan reaksiyon enerjisi işleme aşamasında azalır [2].

8.4. Polyoller

İzosiyanatların baskın reaksiyon ortakları polihidroksil (Polyoller) bileşiklerdir. Hidroksil numarası (OH sayısı, mg KOH/g) olan Molekül ağırlığı ile ters orantılı olarak bu bileşikleri karakterize eder. İki ana Polyol sınıfı Polieter Polyoller ve Polyester Polyolleridir. İzosiyanatlara kıyasla Polyoller normal olarak çok düşük toksisitedir [14], [15].

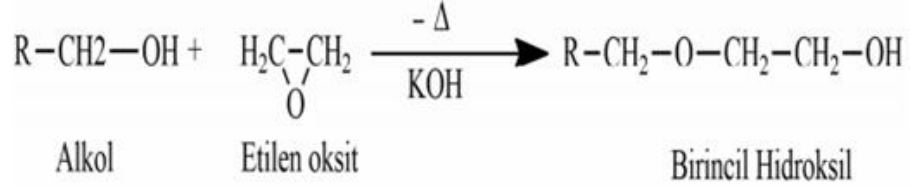
8.5. Polieter Polyolleri

Polieter polyolleri en yaygın kullanılan ürünlerdir. Poliüretanların "omurgasını" oluştururlar (örneğin, yaklaşık 500 molekül ağırlığına sahip Polyoller) Molekül başına 2 ila 8 OH grubu ile uzun ve kısa zincirli polieter Polyollerin geniş bir aralığı, düşük moleküler ağırlıktaki di ve çok işlevli "başlangıç" alkolleri (başlatıcılar) ile epoksitler (etilenler) arasındaki alkali-katalizli polimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenebilir.

Polyollerin yapısı ve dolayısıyla poliüretan ürünlerinin işleme ve özellik profili, polieter zincirlerinin uzunluğu ve bileşiminin seçilmesi moleküllerinin işlevselliği ile geniş sınırlar içinde kontrol edilebilir.

Polieter Polyoller son kullanımlarına göre çok çeşitli kalitelerde bulunurlar, ancak hepsi benzer şekilde yapılandırılır. Esnek uygulamalar için polyoller, dipropilen glikol ($f = 2$) veya gliserin ($f = 3$) gibi düşük işlevsellik başlatıcıları kullanır. Katı uygulamalar için Polyoller, sükroz ($f = 8$), sorbitol ($f = 6$), toluendiamin ($f = 4$) ve Mannich bazları ($f = 4$) gibi yüksek işlevsellik başlatıcıları kullanırlar.

Yüksek viskoziteli karbonhidratlarından dolayı, başlatılan polyoller, kullanım ve işleme kolaylığı sağlamak için viskoziteyi düşürmek amacıyla sıklıkla bir ortak başlatıcı olarak gliserin veya dietilen glikol kullanılır [14], [15].

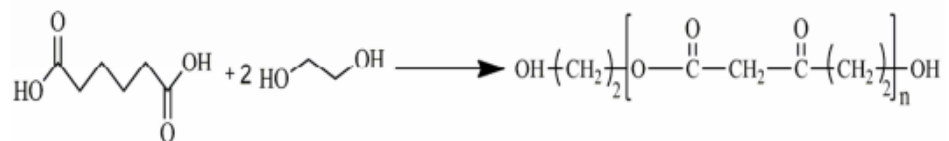


Şekil 8.7. Polieter polyol oluşum reaksiyonu [15].

8.6. Poliester Polyolleri

Üretan için polyester Polyoller alifatik ve aromatik polyesterleri içerir Polieter polyollerden çok daha az derecede kullanılırlar. Karşılaştırılabilir zincir uzunluklarına sahip olan polieterlerden daha üretken ve daha viskozduurlar diğer taraftan, foto oksidasyona çok daha az duyarlı ama hidrolize duyarlı alifatik Poliesterler dibazik polikondensasyon reaksiyonu ile hazırlanır adipik asit, ftalik asit ve sebasik asit gibi asitler, örneğin etilen glikol, propilen glikol, dietilen glikol, 1,4 butanediol ve 1,6-heksandiol gibi glikoller bu poliesterler yüksek viskoziteye, düşük işlevselliğe sahiptir ve kullanımı zor olmakla birlikte polieter polyoller tarafından elde edilemeyen fer fiziksel özelliklere sahiptirler.

Poliesterlerden üretilen poliüretanlar, iyi mekanik özellikler ile karakterize edilirler, ancak sadece orta düzeyde hidrolitik stabiliteye sahiptirler. Karşılaştırma olarak, polieterPolyollere dayanan ürünler hidrolize karşı daha karardır, ancak oksidasyona daha duyarlıdır.



Şekil 8.8. Poliesterpolyol oluşum reaksiyonu

8.7. Polyester Polyollerin Polieter Polyollerle Karşılaştırması

Çeşitli işlevsellik Polyolleri (2 ila 8) mevcuttur. Eşdeğer ağırlık yaygın olarak değiştirilebilir. Viskoziteler, polyesterlerinkinden daha düşüktür. Üretim maliyetleri alifatik polyesterlerden daha ucuzdur. Ortaya çıkan köpükler hidrolize dirençlidir.

Polieter Polyollerin işlevsellik ve eşdeğer ağırlığı geniş çapta çeşitlendirilebildiğinden, polieter Polyolleri esnek, yarı esnek ve sert köpükler gibi çeşitli poliüretanların yanı sıra elastomerler, kaplamalar, yapıştırıcılar, sızdırmazlık maddeleri ve reçineler üretmek için yaygın olarak kullanılmaktadır [16].

Ticari uygulamada, tercih edilen polimerik diol, politetrametilen eter glikoldür (PTMEG). Bununla birlikte, sadece PTMEG'den türetilmiş prepolimerlerin yüksek viskoziteleri vardır, ayrıca bunlardan hazırlanan zincir uzatılmış elastomerlerin çözelti viskoziteleri de oldukça yüksektir.

PTMEG oda sıcaklığında katıdır ve çok yüksek viskoziteli MDI ön polimerlerini verir. Daha önce belirtildiği gibi, temiz prepolimerlerin yüksek viskozitesi, işlenebilir katı madde içeriğini sınırlandıran, zincir genişletilmiş elastomer solüsyonlarına taşır. Ek olarak, PTMEG ile üretilen spandeks, nispeten düşük uzamaya sahiptir, yaklaşık %500 ve kauçuğa kıyasla yüksek histerez sergiler. Bununla birlikte, PTMEG'in işlenmesindeki zorluklara, eğirme çözeltilerinin sınırlı katı içeriğine ve tatmin edici uzama ve histerezise rağmen, PTMEG spandeks üretiminin temelini oluşturmaya devam etmektedir [2].

Poliüretanlar üretmek için temel hammaddeler, poliizosiyanat ve Polyol dışında katkı maddeleri de gereklidir.

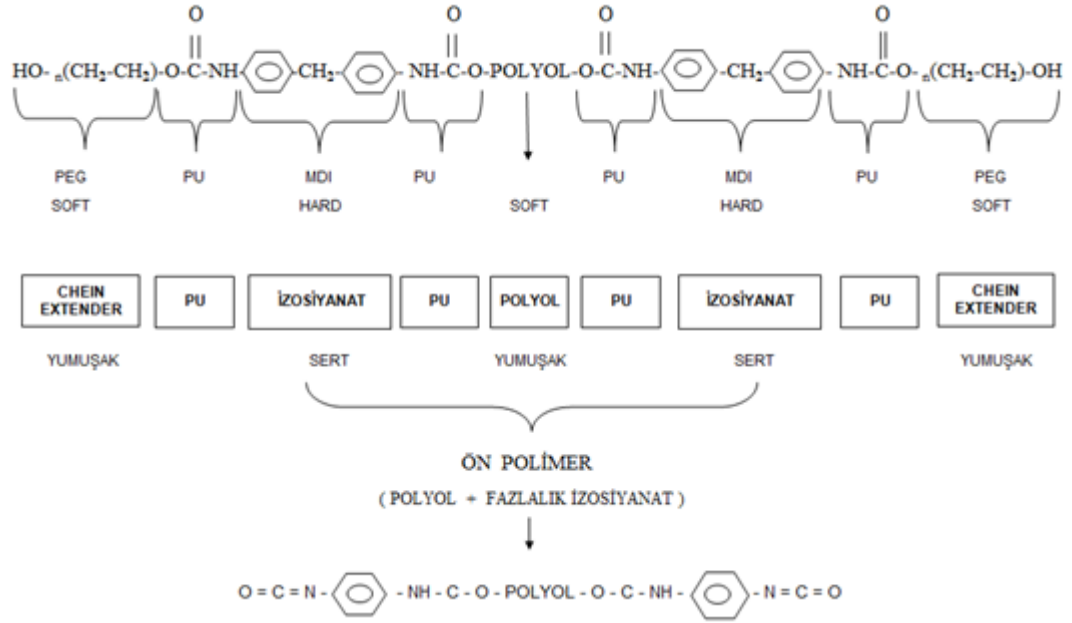
8.8. Zincir Uzaticılar ve Çapraz Bağlayıcılar

İki terim genellikle yanlış eşanlamlı olarak kullanılır. Bu işlemcilerin zincir genişletme işleminden daha “çapraz bağlama” ile daha aşına oldukları gerçeğinden kaynaklanıyor olabilir. Çapraz bağlama maddeleri ($f = 2$) ve zincir uzaticılar ($f = 3$ veya daha büyük) hem düşük moleküler ağırlıklı dioller hem de trioller ve diamindirler, dolayısıyla aynı kimyasal her iki rolleri de yerine getirebilir. Başka bir deyişle, sipesifik kimyasaldan ziyade işlem, bir diolün bir çapraz bağlayıcı ajan mı yoksa bir zincir uzatıcı mı olduğunu belirler. Bir zincir genişleticisinin "daha uzun" fakat yine de işlevsel bir reaktif ara ürüne yol açmasına rağmen, bir çapraz bağlama maddesinin, poliüretan olan "çapraz bağlanmış" nihai ürüne yol açtığı söylenebilir.

Bütanediol, gliserol veya trimetilolpropan gibi di ve polihidrik alkoller, OH çapraz bağlama maddesi/zincir genişletici olarak kullanılır Olan NH_2 grupları nedeniyle alkil grupları ya da C atomuna komşu kaynaklanan sterik engelleme çok daha yavaş bir NCO ile tepkimeye, NH_2 çapraz bağlama maddeleri/zincir uzatıcı olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

PU polimerin ağ yoğunluğu, çapraz bağlama maddeleri/zincir uzaticılar kullanılarak kontrol edilebilir ve özellikleri bundan etkilenir [2].

BÖLÜM 9. ELASTAN POLİMER YAPISI BELİRLEME

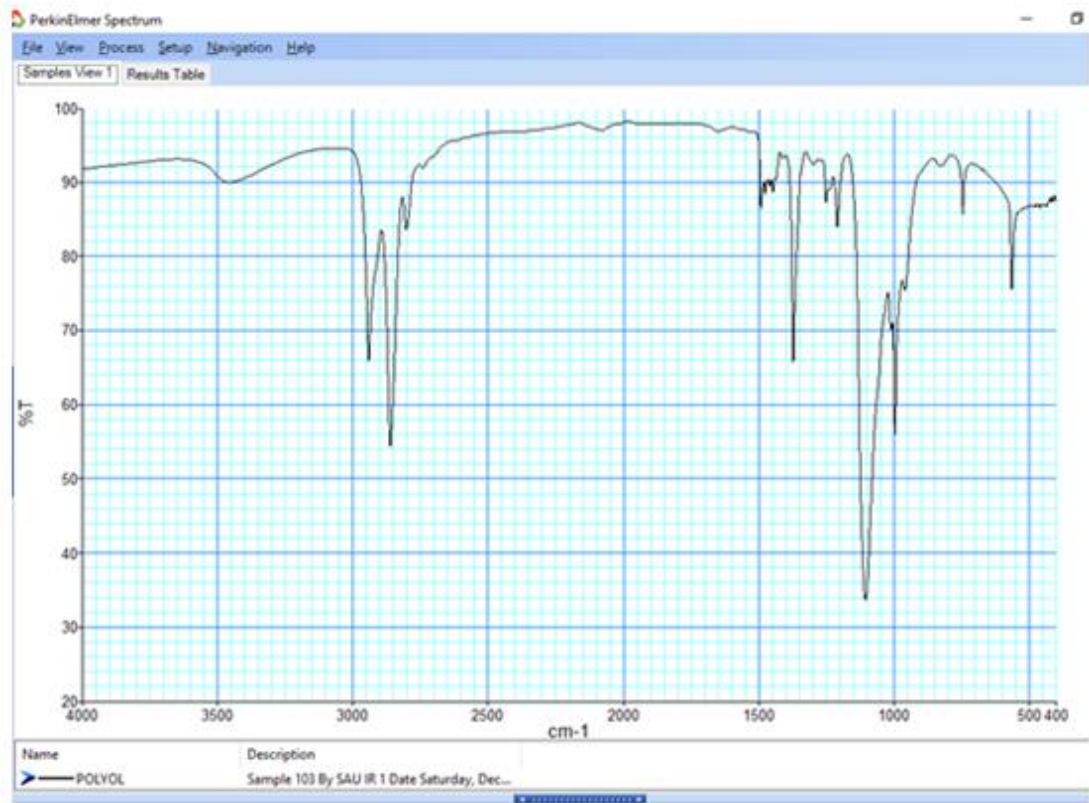


Şekil 9.1. Poliüretan yapısı ve zincir uzatıcı [17].

BÖLÜM 10. ELASTAN İPLİK YAPABİLMEK İÇİN GEREKEN MALZEMELER

10.1. PTMEG (Politetrametileneterglükol) POLYOL

Politetrametilen eter glükol, tetrahidroforan polimerizasyonu ile üretilen bir polieter glükoldür. Poliüretan Spandex, Elastomerler, Sentetik deri, Boya ve Kaplama ajanları ve yapıştırıcı gibi ürünlerin üretiminde kullanılmaktadır. Molekül Ağırlığı 3000-5000 Arası kullanılmaktadır. Cas no : 25190-06-1 [18].

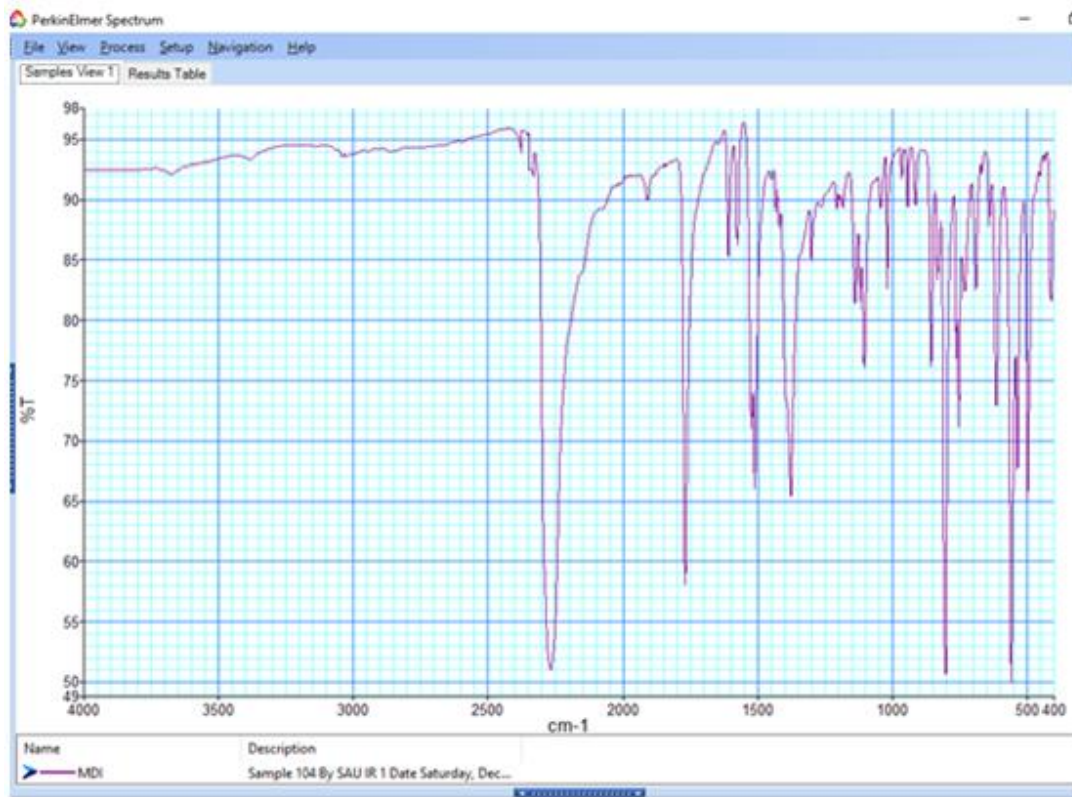


Tablo 10.1. PTMEG (Politetrametilen eter glükol) FTIR görüntüsü

3450 de OH piki var. 2961, 2964 ve 2862 de CH₂ ye bağlı sismetrik asimetric germe titreşim piki var. 1466 da CH₂ piki var.

10.2. MDI Difenilmetan-4,4'-diizosiyanat

Oda sıcaklığında katı halde olan 4,4'-Diphenylmethanediisocyanate karışımı olan bir üründür. Yapıştırıcı, Binder, Prepolimer, Boya, CASE uygulamalarında kullanılır. Bununla birlikte, ürün, tamburun tüm içeriğini kısa bir süre için maksimum 70 ° C'ye ısıtarak sıvı haline getirilebilir, ancak bu, katı içeriğinde bir artışa yol açabilir. Cas no : 101-68-8 [19].



Tablo 10.2. MDI difenilmetan-4,4'-diizosiyanat FTIR görüntüsü

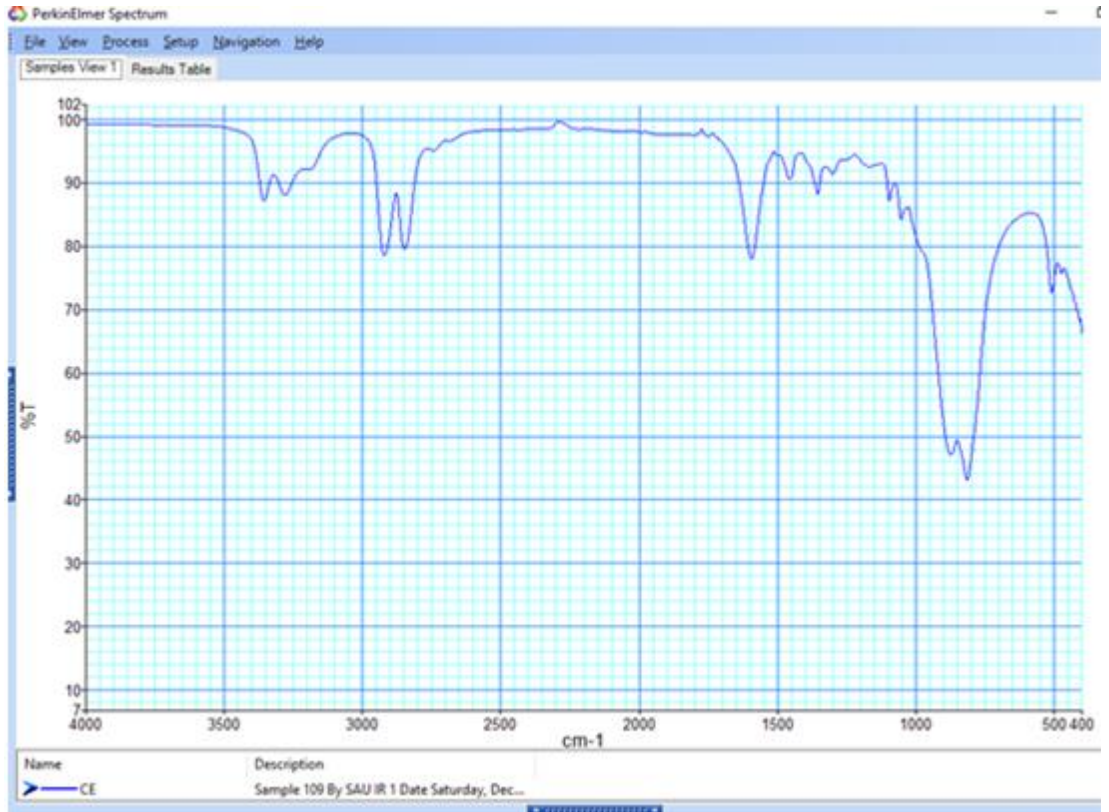
MDI spektrumu, 2255'te NCO gruplarının yoğun bir absorpsiyon zirvesine sahip olan pikte görülüyor [22]. Diğer pikler 1466 (CH₂) ve 1359 (CH) ve 910, 862 MDI'de güçlü ikili pik olarak görülmektedir [22].

10.3. EDA Ethylendiamin (Zincir uzatıcı)

Etilendiaminin organik bileşik formülü $C_2H_4(NH_2)_2$. Renksiz sıvı bir yapıda olup amonyakkokulu temel amin yapıdadır. Kimyasal sentezde yaygın olarak kullanılan bir yapı taşıdır. Etilendiamin, nemli havadaki nemle kolayca reaksiyona girerek aşındırıcı, toksik ve tahriş edici bir sis oluşturur ve kısa süreli maruziyetler bile sağlığa ciddi zararlar verebilir. Cas no :107-15-3 [20].



Şekil 10.1. CE Ethylenediamine (Zincir uzatıcı) [20].



Tablo 10.3. CE Ethylenediamine (Zincir uzatıcı) FTIR görüntüsü

CH₂'ye bağlı simetrik ve asimetrik germe titreşimi sırasıyla 2961,2964 ve 2862'de mevcut. 3450 OH piki var.

10.4. Çözücü seçimi

Ayrıca çözücü olarak :

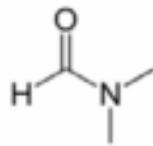
- Dimetilasetamid
- Dimetilformamid
- Dimetilsulfoksit

Bu üçünden birini çözücü olarak kullanmak gerekiyor. Çalışmalarımızda çözücü kimyasal olarak Dimetilformamid kullandık.

Renksiz hafif kokulu PH 6,8-7,2 arasındadır. Suyla her ortamda karışır. Kullanımı esnasında eldiven ve çizme kullanılır.Yüksek oranda katı madde çözdüğünden daha ekonomiktir [3].

Polimer üretiminde kullanımı: poliüretan elyaf üretimi işleminde solvent olarak kullanılır.Depolamada bakır ve alaşımlarından kaçınılmalı, paslanmaz kaplarda saklanmalıdır [3].

Çalışmada kullanılan solvent, Ak-Kim firmasından temin edilen dimetil formamid (DMF) olup, kimyasal formülü Şekil 10.2.'de, bazı özellikleri Tablo 10.4.'de verilmiştir.

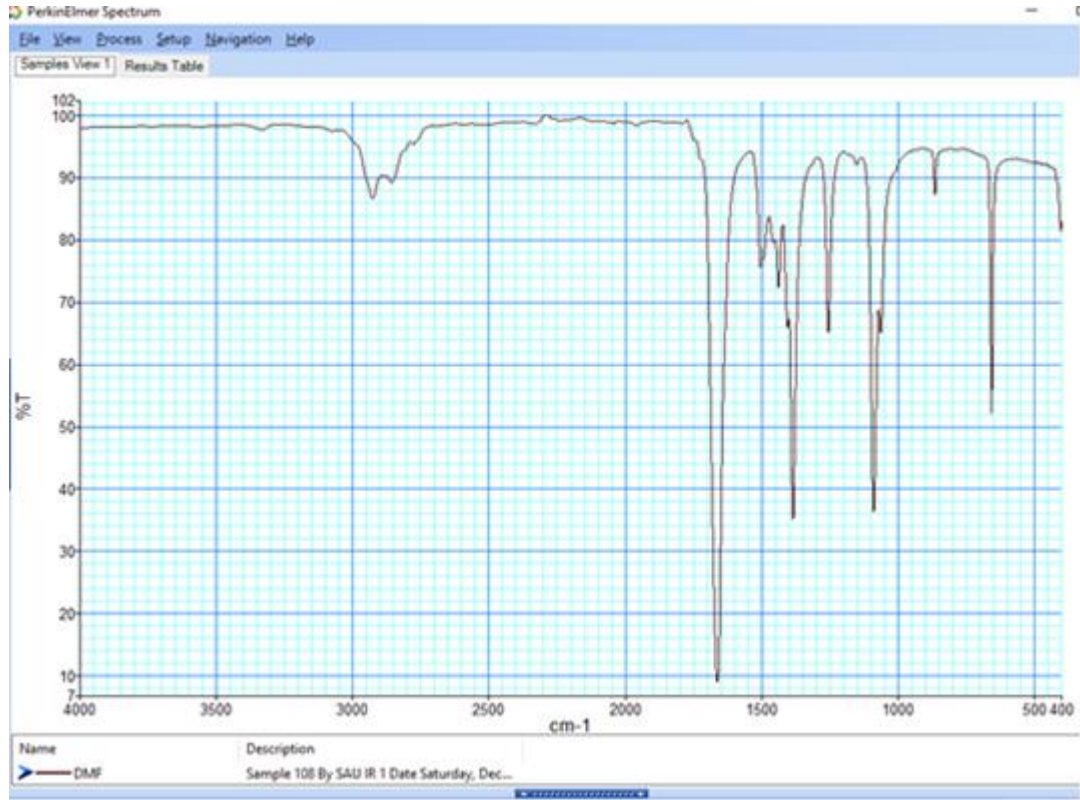


Şekil 10.2. Dimetil formamid (DMF) kimyasal yapısı [5].

Özellikler	Değer
Molekül ağırlığı, g/mol	73.09
% Nem (Karl Fischer)	190 max
Kaynama noktası, °C	153

Tablo 10.4. DMF Dimetilformamidin kimyasal özellikleri [5].

Özellikler değer dolekül ağırlığı, g/mol 73.09 %Nem (Karl Ficher) 190 max
Kaynama noktası, o C 153 [5].



Tablo 10.5. DMF Dimetilformamide FTIR görüntüsü

BÖLÜM 11. POLİÜRETAN SENTEZİ VE DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Poliüretan üretimi sırasında, sıvı ve bazen kaynaştırılmış, çözünmüş ve dağıtılmış hammaddeler, ısı açığa çıkarırken kimyasal olarak reaksiyona girdi. Bileşenler aşamalı olarak prepolimer süreci ile reaksiyona sokuldu.

Hammaddelerin taşınması ve depolanması, PU fabrikasının uygulanması ve işletilmesi resmi onay gerektirmektedir. Emniyet tertibatlarının, örneğin depolama kapları ve diğer koruyucu metalik banyolar, taşma önleyici, havalandırma ve sıcaklık kontrol sistemlerinin yanı sıra, gözlük, eldiven, Personel koruması gibi özelliklerde sağlandı. Uygulamanın ve çalışmanın bir blok diyagramını temsil eder PU ana bileşenleri poliizosiyanat ve polyol, depolama kaplarından çalışma kaplarına aktarıldı. Aşağıda belirtilen sıcaklığa getirildi ve karıştırma üniteleriyle karıştırma kafasına beslendi. Buradan, reaksiyon karışımı yardımcı bir kimyasal üzerine tamamen reaksiyona girdiği bir kalıba boşaltıldı. Katı olan PU elastomerin hammaddeleri eritildi, sudan arındırıldı. ve çalışma kabı da gazdan arındırıldı. Katkı maddesi çapraz bağlama maddesi zincir uzatıcı kullanıldı.

Uygun ölçüm, kontrol, izleme ve veri işleme sistemlerinin geliştirilmesi ve kullanımı, PU tesisi ve makinelerinde yüksek seviyeli otomasyona olanak tanır. Sensörler ve kontrol elemanları aşağıdaki proses parametrelerini ölçerek ve kontrol ederek yardımcı olur:

Hammadde sıcaklığı, Volumetrik ve kütle akış hızı bileşenlerin stokiyometrik oranı, Bileşenlerin yoğunlukları, Karıştırma süreleri, İşletme, enjeksiyon ve sirkülasyon basınçları, Kalıplama sıcaklıkları ve Gaz içeriği etkileyen faktörlerdir.

Bu buluşun elastan tipi elastomerleri için aşağıdaki tabloda görülen prepolimer proses çalışmaları hazırlandı. Bu tür işlemlerde, genel olarak diollerden oluşan bir Polyol bileşeni, nispeten düşük bir izosiyanat muhtevasını içeren bir izosiyanat sonlu prepolimer elde etmek üzere bir diizosiyanat fazlalığı ile reaksiyona sokuldu. İzosiyanatın fazlalık içeriği %1-10 arasında olumlu olduğu düşünüldü. Ön polimerler, daha sonra, nihai elastomeri oluşturmak için çözelti içinde uzamış zincir haline getirildi, bu da daha sonra fiber haline getirilecek. Haddelenebilir veya tabakalar halinde de dökülebilir [21].

Bu şekilde elde edilen polimer hem sert hem de yumuşak segmentlere sahiptir. "Yumuşak segment" ve "sert segment" terimleri, spandeks polimer zincirlerinin spesifik kısımlarını belirtir. Yumuşak bölümler, polioksipropilen glikolden türetilmiş, bölümlenmiş poliüretan/üre polimerin polieter bazlı kısımlarıdır. Sert bölümler, diizosiyanat ve zincir uzatıcıdan türetilen polimer zincirlerinin kısımlarına refere eder. "NCO içeriği" terimi, zincir uzatılmadan önce prepolimerin izosiyanat grubu içeriğini belirtir. "Molekül ağırlığı" terimi, aksi belirtilmedikçe sayısal ortalama moleküler ağırlık anlamına gelir.

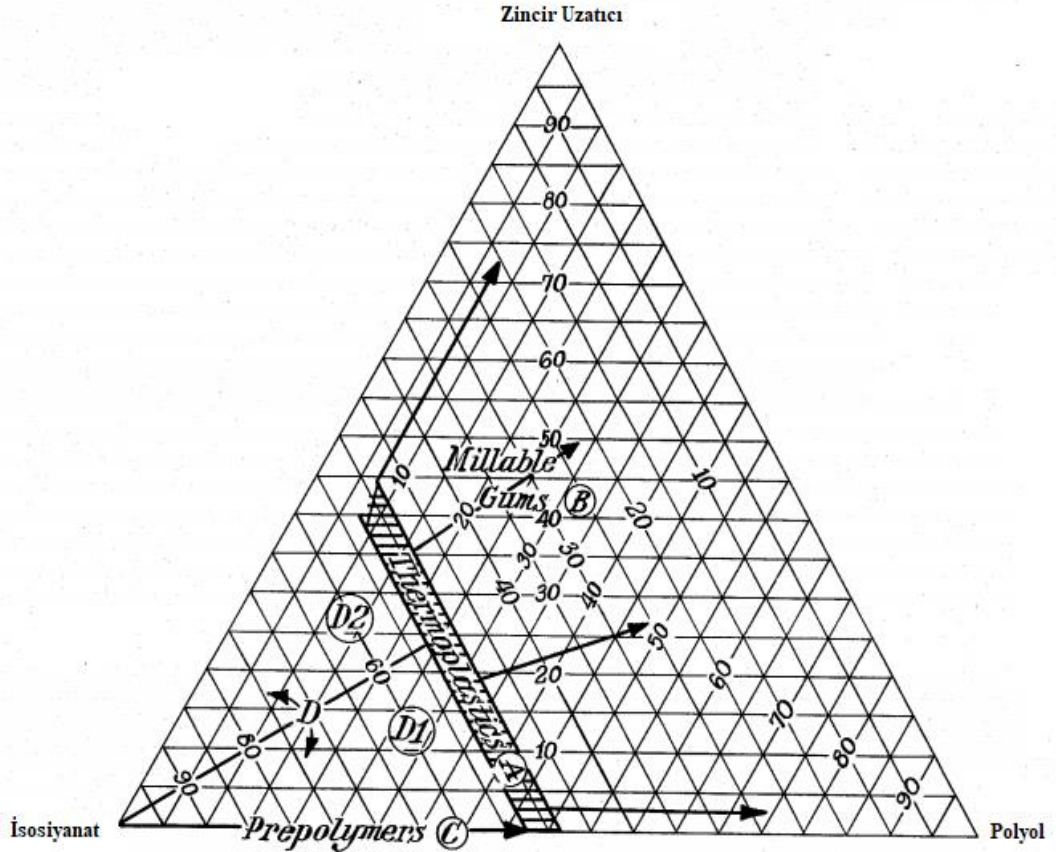
Uygun zincir genişleticiler arasında, etilen diamin, 1,3-propilen diamin, hidrazin, piperazin, tetrametilen diamin, sikloheksilen-1, 3-diamin (hidrojene m-fenilen diamin), izoforon diamin veya bu diaminlerin karışımları bulunur. Tercih edilen, ana bileşen olarak etilen diamin içeren karışımlardır. Tek zincir genişletici olarak etilen diamin özellikle tercih edilir. Elastik polimeri hazırlamak için aşağıdaki prosedür kullanıldı. Polyol uygun düşük molekül ağırlıklı aktif hidrojen içeren bileşik ile karıştırıldı. Elde edilen karışım 4,4'-difenil metan diizosiyanat (4,4'-MDI) ile karıştırıldı ve uygun izosiyanat-sonlu polieter prepolimer (yani, izosiyanat başlıklı glikol) elde etmek üzere 80 ° C'de yaklaşık 8 saat süreyle ısıtıldı. Ön polimer daha sonra yaklaşık %21.3 katı madde içeren bir çözelti oluşturmak üzere dimetiformamid(DMF) ile yaklaşık 2 dakika karıştırıldı. Daha sonra, ön-polimer çözeltisi hala karıştırılırken, ek DMF içinde çözülmüş bir etilen diamin (EDA) zincir genişletici ve dietilamin (DEA) zincir terminatör karışımı, izosiyanat-sonlu polieter ön-polimer çözeltisine eklenmiş ve sonuçta meydana gelen reaksiyon istenen

bölgelere ayrılmıştır. Poliüretan/üreilave DMF miktarı, sonuçtaki çözeltinin katı madde konsantrasyonunu toplam çözeltinin ağırlığına göre %20'ye düşürmüştür [21].

SEMBOL	KİMYASAL AÇIK ADI	KISA İSMİ	DURUMU
P	Polytetramethylenetherglycol-PTMG	Polyol (PTMEG)	Yapışkan katımsı yopı
CE	Ethylenediamine	Zincir Uzatici	Sıvı halde
M	Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate	MDI	Kristal granür halde
D	N,N-Dimetilformamid	DMFA	Sıvı halde
Ms	Diphenylmethane-4,4'-diisocyanate	MDI sıvı	Sıvı halde

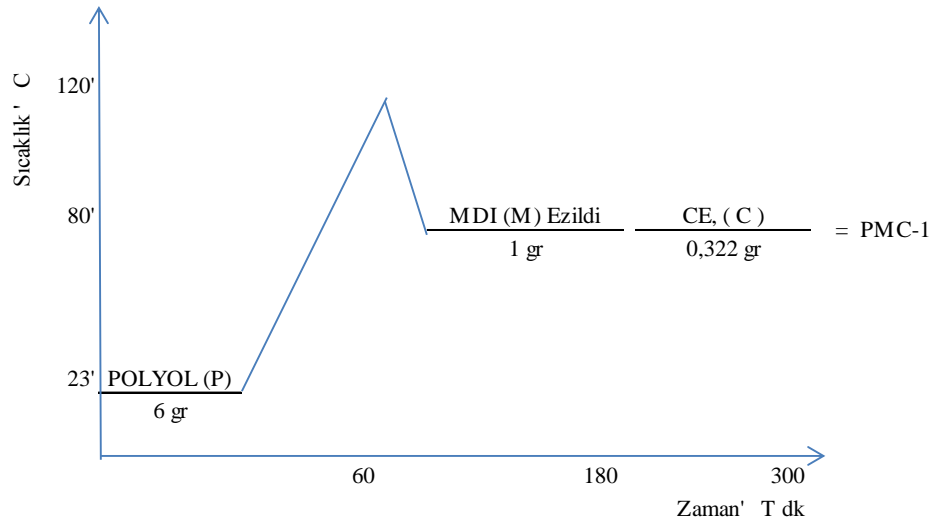
Tablo 11.1. Çalışmalardaki kısaltmalar

Çalışmamda seçtiğimiz kimyasalların oran kullanımını Tablo 11.2.'de İsoisyanat ve Polyolün prepolimer oluşturduğu alandan seçim [23].



Tablo 11.2. Polyol, İsoisyanat ve zincir uzatıcının reaksiyon prepolimeri [23].

11.1. Çalışma 1.

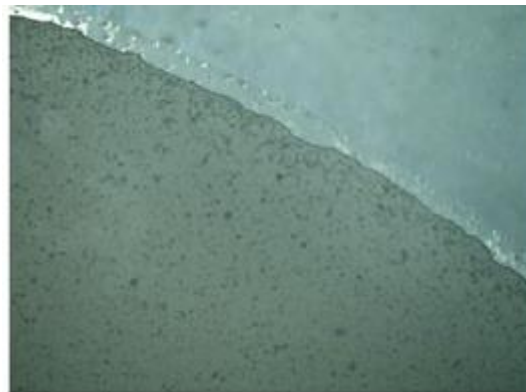


Tablo 11.3. Çalışma 1.'in sıcaklık zaman diyagramı.

Kimyasal	Miktar	% Yüzde Oran
MDI	1,000	13,7
POLYOL	6,000	81,9
CE	0,322	4,4
Toplam	7,322	100,0

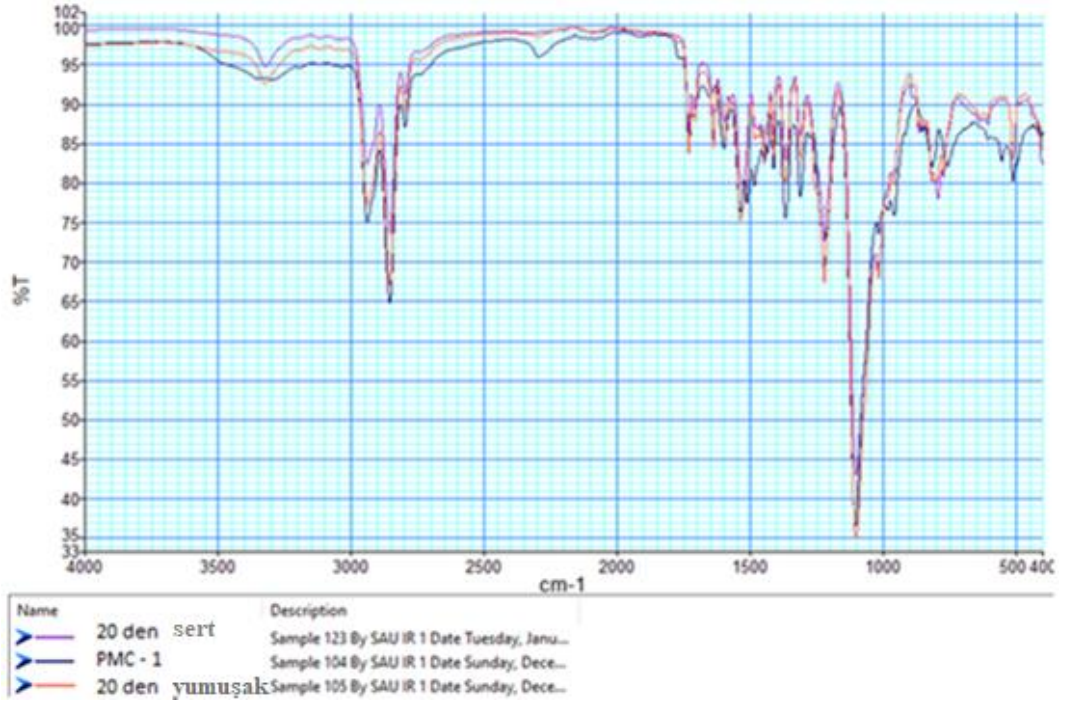
Tablo 11.4. Çalışma 1.'de kullanılan malzemeler.

Tüm süreçte karıştırma yapıldı. İlgili malzemeler azar azar ilave edildi.



Şekil 11.1. PMC-1 Karışımının mikroskopik görüntüsü. Ölçek 1/150.

Her çalışmadan elde edilen mikroskop görüntüleri Şekil 12.5., 12.6. ve 12.7.'deki elastan iplik formuyla karşılaştırıldı. Sert segmentlerin biraz küçük kaldığı gözlemlendi.



Tablo 11.5. PMC-1'le 20 denye yumuşak ve sert elastan FTIR karşılaştırması

Piyasadan değişik numaralarda elastan iplik temin ettik. Bu elastanlar ile 1. Çalışmamızı kıyasladık.

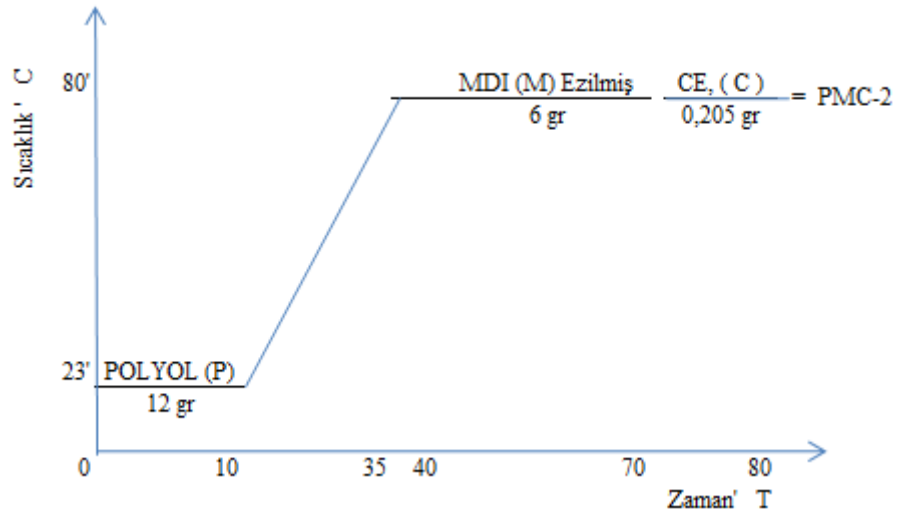
20 den hard elastan: 20 denye ısıya daha dayanıklı elastandır.

20 den soft elastan: 20 denye ısıya daha dayanıksız elastandır.

Makale Araştırmalarımızdan, yukarıdaki FTIR görüntüsündenve mikroskop görüntülerinde büyük benzerlikler görülmektedir.

Ancak 2255'te NCO grubunun tam olarak kaybolmadığı, 3316'daki NH pikininde tam oluşmadığı görülmektedir.

11.2. Çalışma 2.

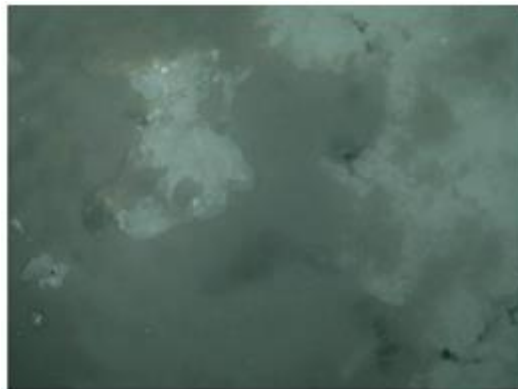


Tablo 11.6. Çalışma 2.'nin sıcaklık zaman diyagramı.

Kimyasal	Miktar	% Yüzde Oran
MDI	6,00	33,0
POLYOL	12,00	65,9
CE	0,21	1,13
Toplam	18,21	100,0

Tablo 11.7. Çalışma 2.'de kullanılan malzemeler.

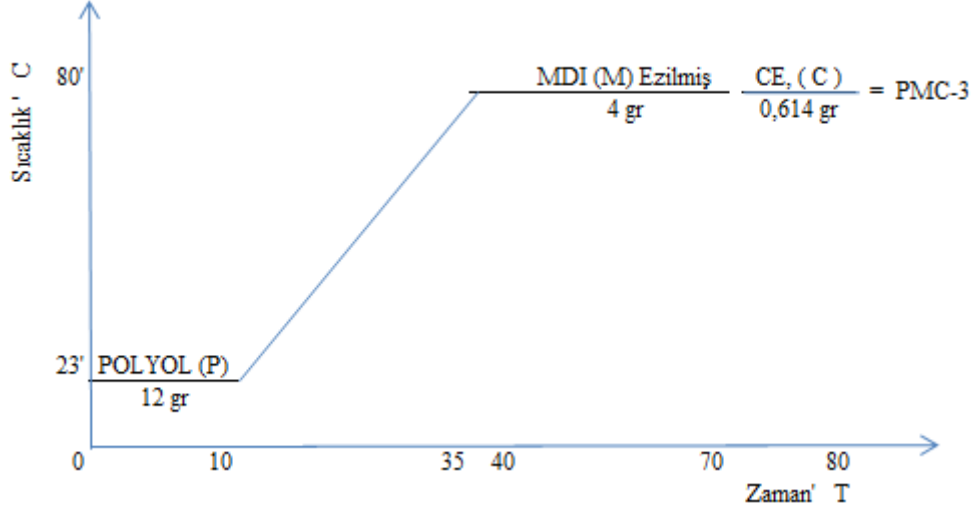
Tüm süreçte karıştırma yapıldı. İlgili malzemeler azar azar ilave edildi.



Şekil 11.2. PMC-2 Karışımının mikroskopik görüntüsü. Ölçek 1/150.

Her çalışmadan elde edilen mikroskop görüntüleri Şekil 12.5., 12.6. ve 12.7. deki elastan iplik formu ile karşılaştırıldı. Sert segmentler çokça büyük çıktığı gözlemlendi.

11.3. Çalışma 3.



Tablo 11.8. Çalışma 3.'nin sıcaklık zaman diyagramı.

Kimyasal	Miktar	% Yüzde Oran
MDI	4,000	24,1
POLYOL	12,000	72,2
CE	0,614	3,7
Toplam	16,614	100,0

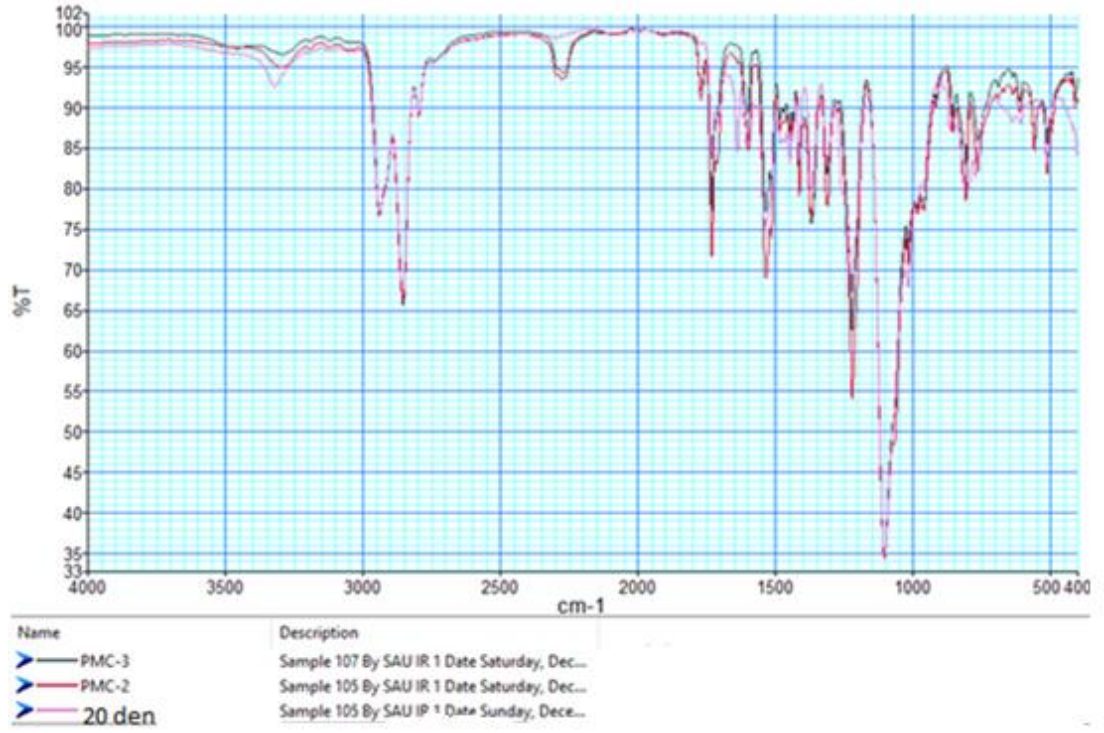
Tablo 11.9. Çalışma 3.'de kullanılan malzemeler.

Tüm süreçte karıştırma yapıldı. İlgili malzemeler azar azar ilave edildi.



Şekil 11.3. PMC-3 Karışımının mikroskopik görüntüsü. Ölçek 1/150.

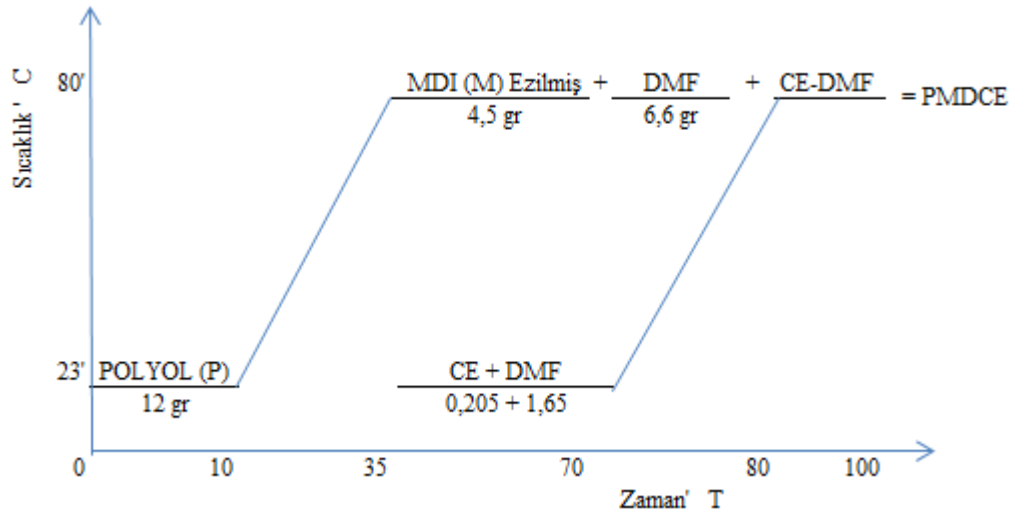
Her çalışmadan elde edilen mikroskop görüntüleri Şekil 12.5., 12.6. ve 12.7.'deki elastan iplik formu ile karşılaştırıldı. Sert segmentler çokça büyük çıktığı gözlemlendi.



Tablo 11.10. PMC-2 ve PMC-3 ile 20 denye yumuşak elastan FTIR karşılaştırması

2. Çalışma ve 3. Çalışmanın sonuçlarını 20 denye yumuşak elastanla kıyaslayarak FTIR görüntüsünde 2250 isosiyanat pikinde farklılık gözlemlerken, 3316 daki NH pikinin oluşmuş olduğunu gördük. Bu bize reaksiyona girmemiş fazla isosiyanat olduğunu gösterdi.

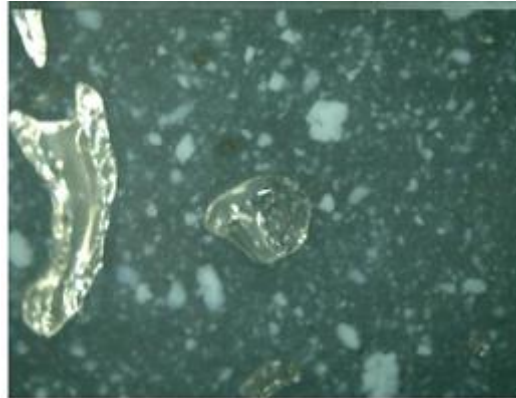
11.4. Çalışma 4.



Tablo 11.11. Çalışma 4.'nin sıcaklık zaman diyagramı.

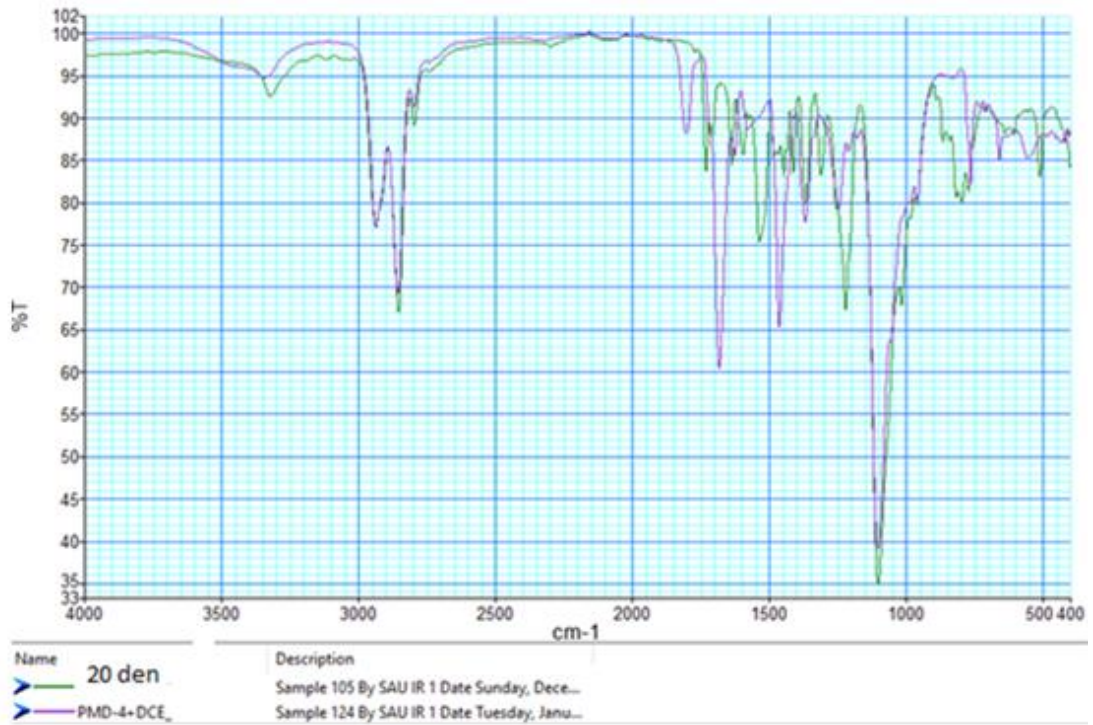
Kimyasal	Miktar	% Yüzde Oran
MDI	4,500	18,0
POLYOL	12,000	48,1
DMF	8,250	33,1
CE	0,205	0,8
Toplam	24,955	100,0

Tablo 11.12. Çalışma 4.'de kullanılan malzemeler.



Şekil 11.4. PMC-4 Karışımının mikroskopik görüntüsü. Ölçek 1/150.

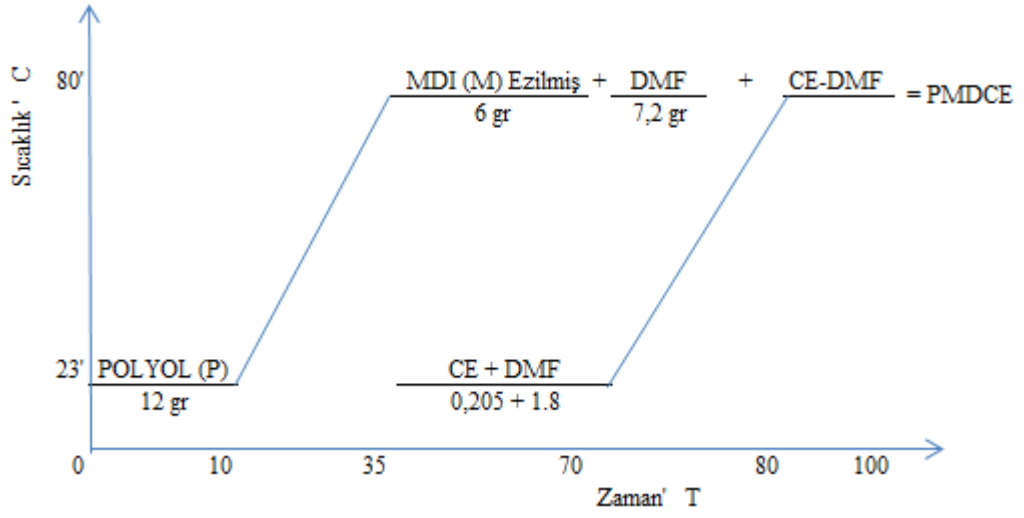
Her çalışmadan elde edilen mikroskop görüntüleri Şekil 12.5., 12.6. ve 12.7.'deki elastan iplik formu ile karşılaştırıldı. Sert segmentler benzer gibi. Ancak parlak yapışkan segmentler oluştu.



Tablo 11.13. PMC-4'le 20 denye yumuşak elastanın FTIR karşılaştırması.

4. Çalışmanın sentezinin karşılaştırmasında bu kez 1450 , 1700 ,1800 piklerinde farklılık oluştu.

11.5. Çalışma 5.

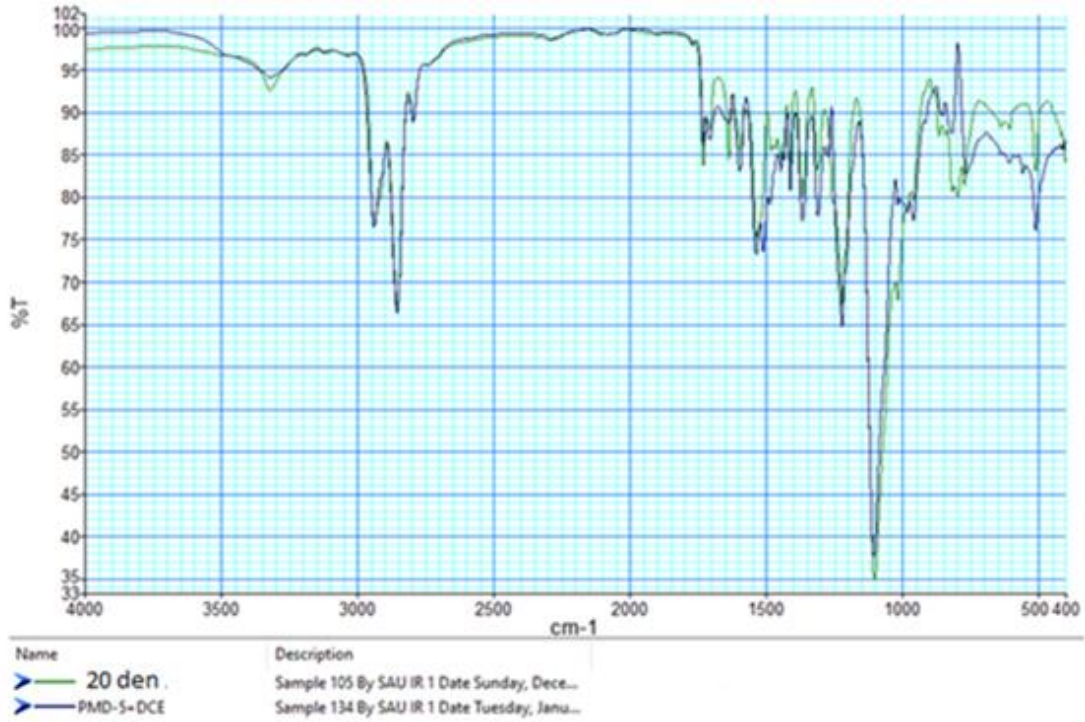


Tablo 11.14. Çalışma 5.'nin sıcaklık zaman diyagramı.

Kimyasal	Miktar	% Yüzde Oran
MDI	6,000	22,1
POLYOL	12,000	44,1
DMF	9,000	33,1
CE	0,205	0,8
Toplam	27,205	100,0

Tablo 11.15. Çalışma 5.'de kullanılan malzemeler.

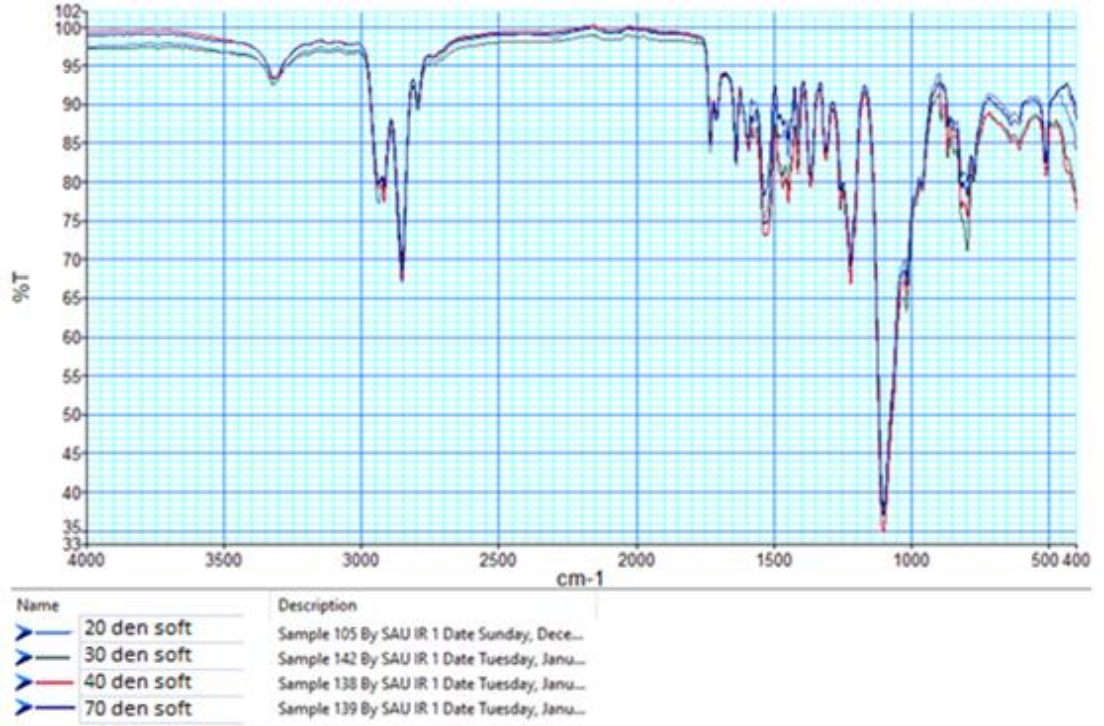
Her çalışma sonucu elde edilen mikroskop görüntüleri Şekil 12.5., 12.6., 12.7.'de görülen elastan iplik formu ile karşılaştırıldı. Düz mat beyaz bir görüntü alındı. Ancak resmi çekilemedi. Tamamiyle sert segment oluştu.



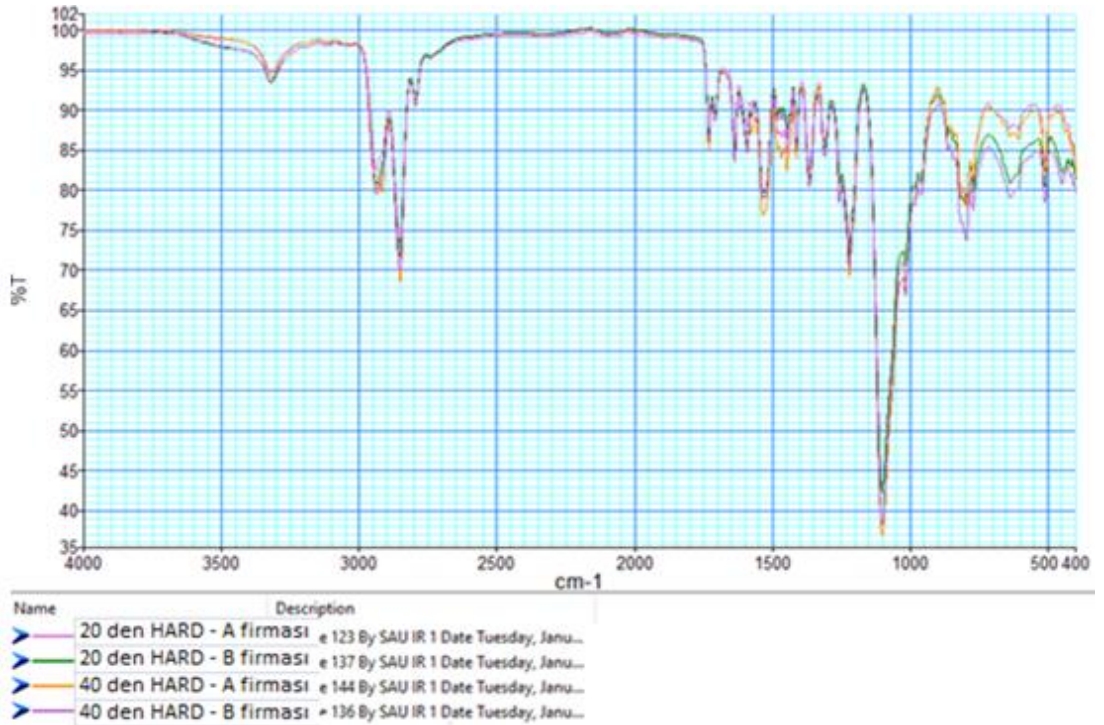
Tablo 11.16. PMC-5'le 20 denye yumuşak elastanın FTIR karşılaştırması

5. Çalışmanın sonuçlarını 20 denye yumuşak elastanla kıyaslayarak FTIR görüntüsünde hem 2250 NCO absorpsiyon zirvesi yok, hemde 3316 daki NH gerdirme pikinin oluşmuş olduğunu gördük. 1699 (CO gerdirme), 1539 ve 1514'te (NH deformasyonu) retan gruplarının benzersiz bantları ortaya çıkmış ve 1238,1134 ve 1034 (C-O-C gerdirme), diğer bant 1437'de (-CH₂ bantlama), 1305 (-NH sallama) bu absorpsiyon zirveleri, nihai poliüretan sentezini ortaya çıkardı.

Ancak çıkan sentez kuvvetli ve çabuk donan beyaz katı bir malzeme oldu. Mikroskop grntsde düz mat beyaz oldu. Bu oranları çözücü miktarı arttırılarak ve oksijensiz ortamda yeniden deneyeceğiz. Aynı zamanda temin ettiğimiz MDI'ın soğuk zincir ürünü olup ısıyla zaman içinde bozunabileceği olasılığı nedeniyle yenibir MDI ihtiyacımız oluştu. Aşağıdaki tablolarda görülen piyasadaki diğer elastanların karşılaştırmalı FTIR görüntülerinden çalışmamızın isabeti görülmektedir.



Tablo11.17. 20, 30, 40 ve 70 denye yumuşak elastanın FTIR karşılaştırması

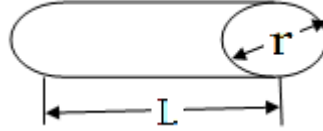


Tablo 11.18. İki Farklı firmanın 20 ve 40 denye sert elastanın FTIR karşılaştırması

Tablo 11.17. ve Tablo 11.18.'de farklı denye ve üreticili elastanların FTIR piklerine bakılarak benzerlikleri incelendi.

BÖLÜM 12. ÖZGÜL AĞIRLIKTAN İPLİK ÇAP VE DÜZENİN HESAPLANMASI

40 Denyeelastan için yapmayı düşündüğümüz iplik çapı hesabı için yapılan çalışma.Bir tutam 40 denye hard elastan ipliğini kesip tarttım. 7,403 gr geldi. 9000metresi 40 gr olan bu iplik tutamının 7,403 gr'ı kaç metre yapar diye hesap ettiğimizde



$$\frac{9000}{L} = \frac{40 \text{ gr}}{7,403}$$

$L = 1665 \text{ mt}$ $L= 1665 \text{ mt}$ boyunda r yarı çapındaki ipliğin hacmi için

100 ml lik bir beherin 63 ml su koydum. 7,403 gr'lık iplik tutamını içine attım. Tüm hava kabarcığını çıkardıktan sonra yeni seviyeyi ölçtüm. Yeni değer 71 ml oldu. Yani iplik tutamımızın toplam hacmini 8 ml olarak tespit ettim.

$$L \cdot \pi \cdot r^2 = V \text{ Hacim (8 ml)}$$

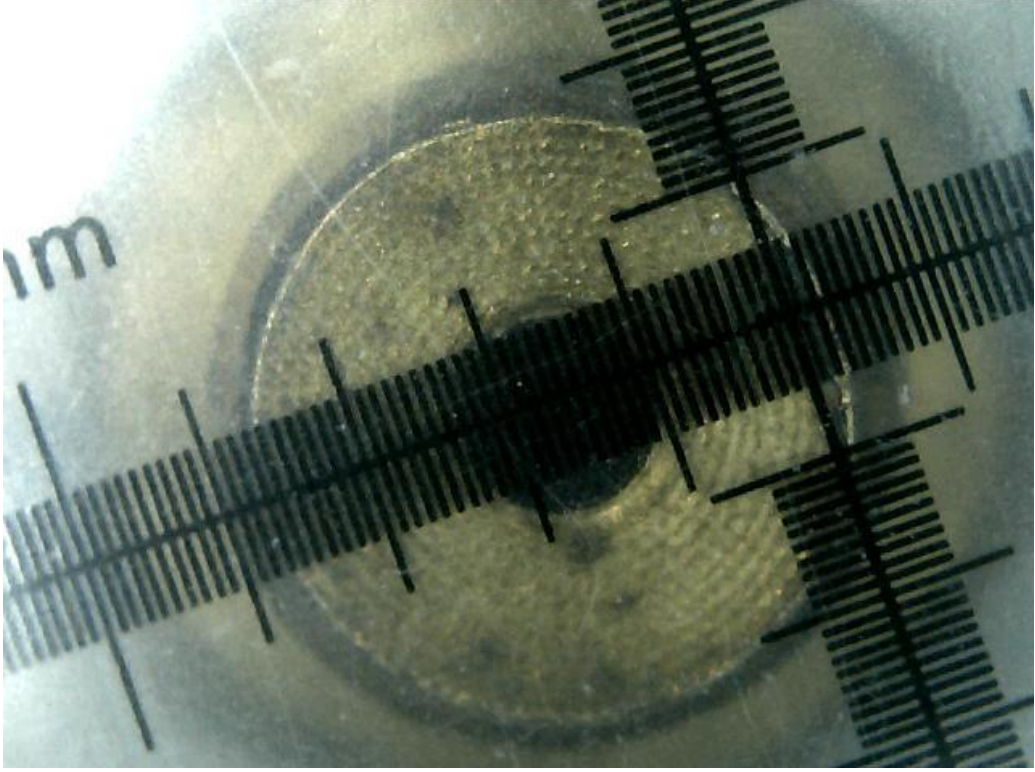
$$166500 \cdot 3,14 \cdot r^2 = 8 \text{ cm}^3$$

$$r^2 = \frac{8}{5.228.100} = 0,000015301$$

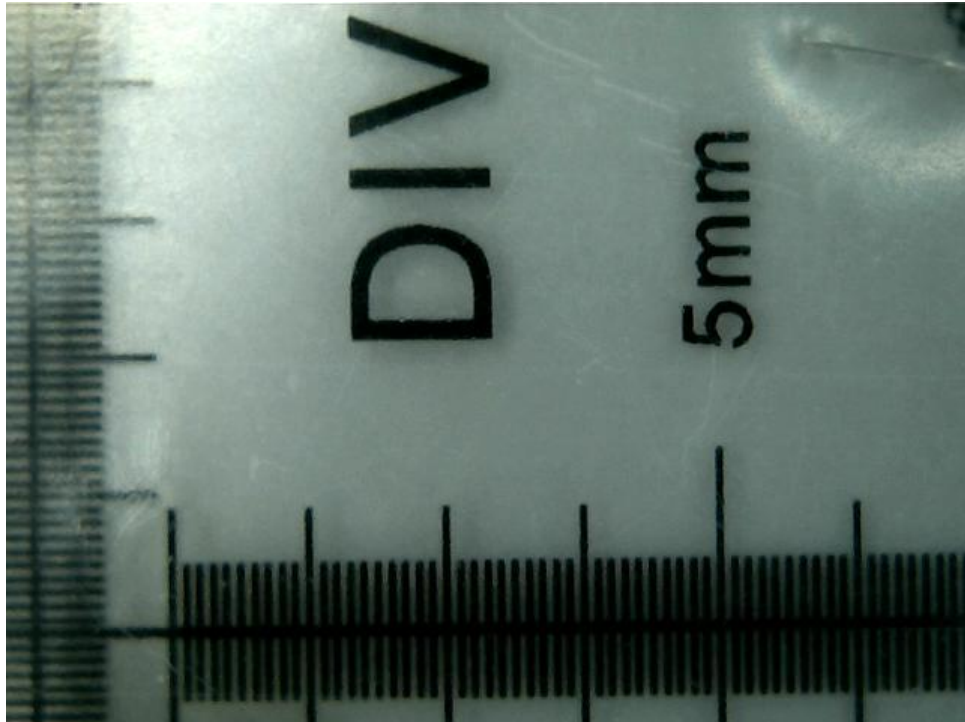
$$r = 0.0039118 \text{ cm} \quad \text{Yarı çap ,}$$

$$R = 0,078 \text{ mm} \quad \text{Çap}$$

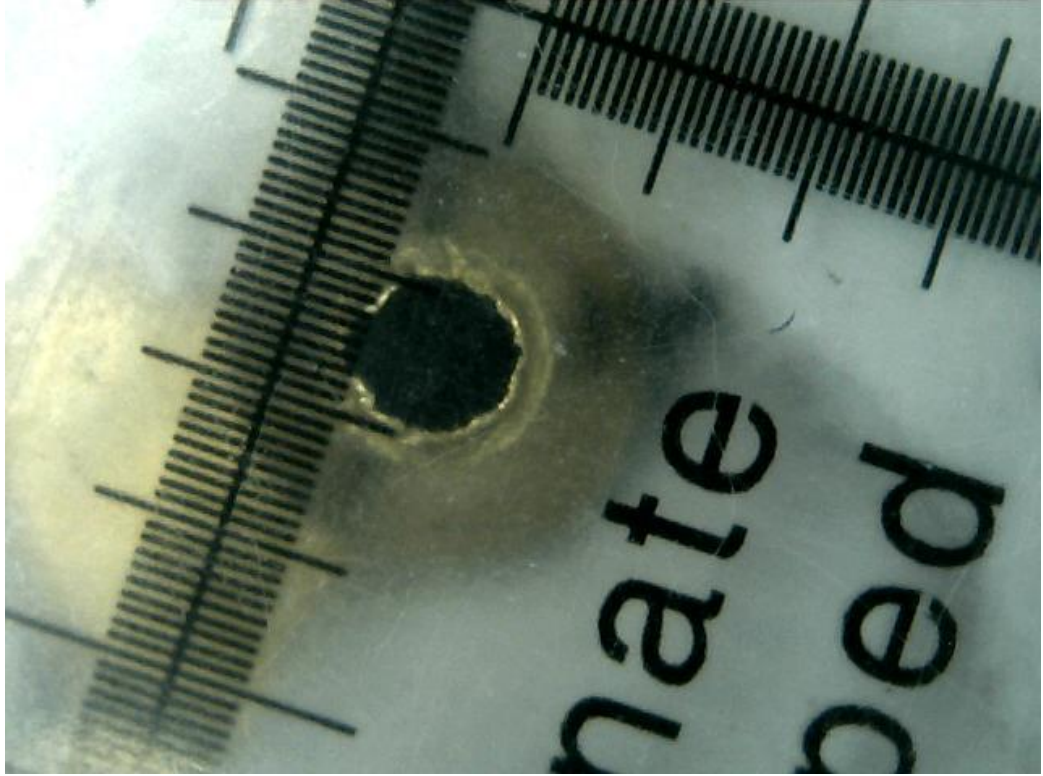
1 mm çapındaki düzeden %25 katı madde oranında yapmayı planladığımız poliüretan karışımını şekil 13.1.'deki enjeksiyon sistemimizden püskürterek 0,25 mm çaplı iplik elde edeceğiz. Bunu da 1/4 oranında çekimle incelterek takribi 0,08-0,075 aralığında bir iplik elde edeceğiz.



Şekil 12.1. Kullanacağımız düze çap ölçümleri Ölçek: 1/50

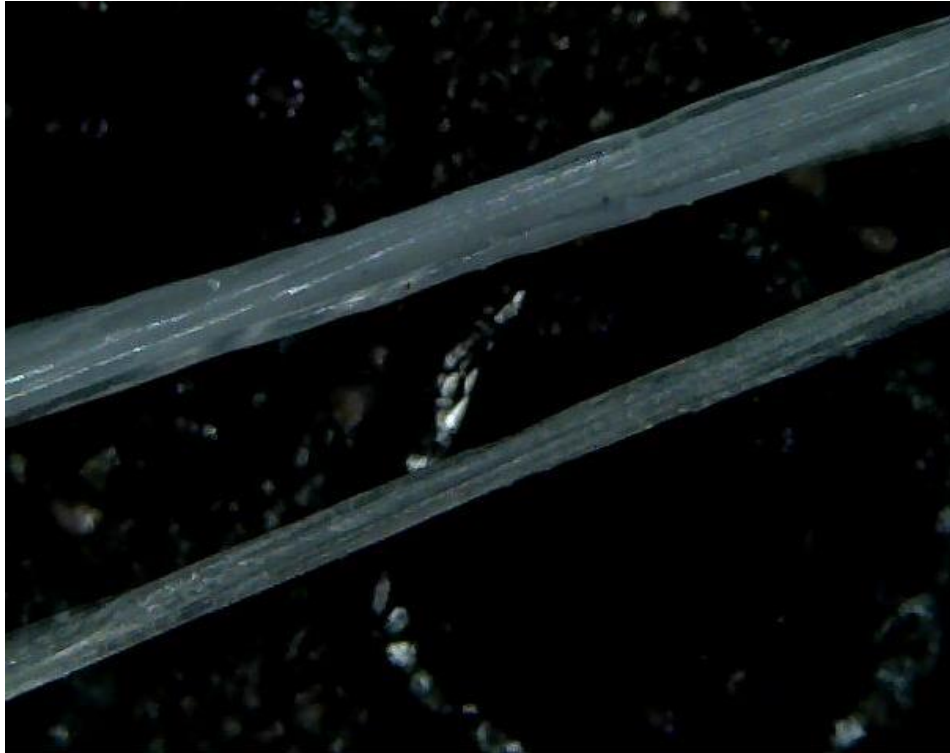


Şekil 12.2. Ölçüm cetvel Ölçek: 1/50



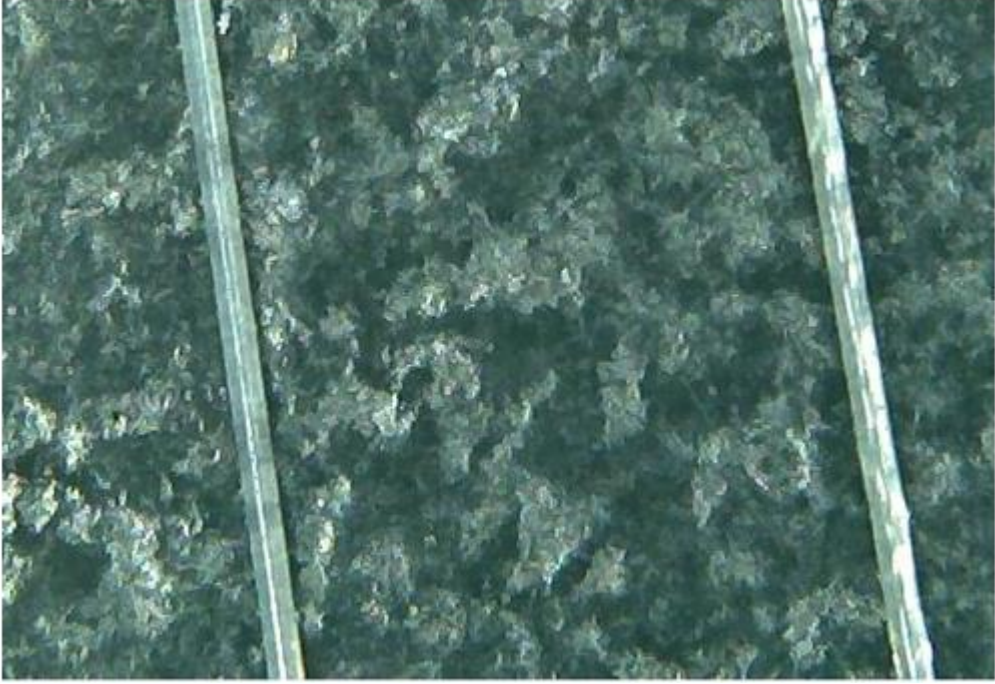
Şekil 12.3. Düze çıkış çapı.

Ölçek: 1/50



200 denye ve 90 denye Elastan görüntüsü

Şekil 12.4. 200 ve 90 Denye elastan büyüteç görüntüsü Ölçek: 1/150



Şekil 12.5. 20 Denye yumuşak ve sert elastan büyüteç görüntüsü Ölçek: 1/150



Şekil 12.6. 40 Denye yumuşak elastan büyüteç görüntüsü. Ölçek: 1/150



Şekil 12.7. 40 Denye sert elastañ büyüteç görüntüsü. Ölçek: 1/150

Bölüm 12'deki şekillerde değişik denyelerdeki elastañ ipliğinin çap ve görüntüsü hakkında fikir sahibi olmak hedeflenmiştir. Elastandaki yumuşak ve sert segmentler görüntü olarak tespit edilmiştir.

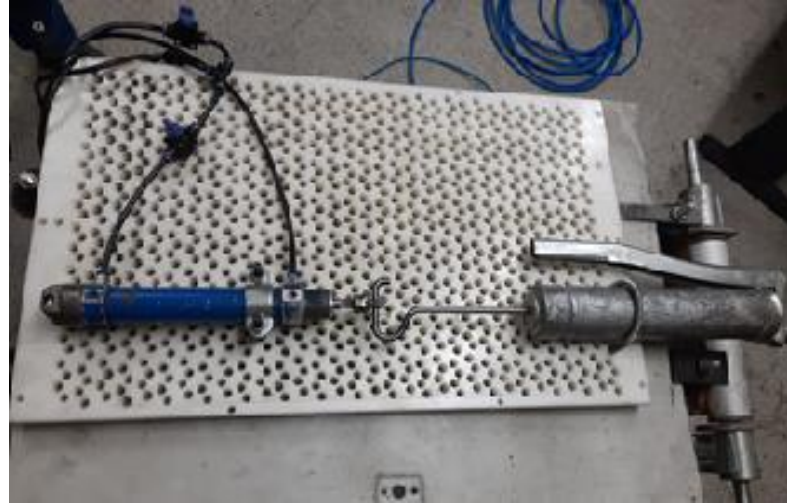
BÖLÜM 13. SENTEZLENMİŞ POLİMERİN İPLİK HALİNE GETİRİLMESİ DÜZENEGİ



Şekil 13.1. Sentezlenmiş polimerin iplik haline getirilmesi düzeneği-a



Şekil 13.2. Sentezlenmiş polimerin iplik haline getirilmesi düzeneği-b



Şekil 13.3. Sentezlenmiş polimerin iplik haline getirilmesi düzeneği-c

Şekil 13.1., 13.2. ve 13.3.'te Temsili olarak hava basıncıyla çalışan sentezlenmiş polimerimizi düzeden çekim silindirlerine ve oradan bobine sarımı gösterilmiştir.

BÖLÜM 14. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Çalışmamda Öncelikle Literatür araştırmasıyla gerekli kimyasallar tespit edilip alımı gerçekleştirildi. (MDI , PTMEG, EDA, DMF) Aynı zamanda deneyleri yapabilmek için 6 boyunlu karıştırıcı deney tüpü temin edildi. Poliüretan eldesi için çalışmalar yapıldı. Her çalışmada kimyasal maske, eldiven ve koruyucu kıyafet kullanıldı. Elde edilen sentez çalışmalarının FTIR ve Mikroskop görüntüleri alındı. Mevcut işletmemizde kullanılan sert ve yumuşak segmentli Elastan ipliklerinin FTIR ve Mikroskop görüntüleri alındı. Sentez çalışmalarıyla kıyaslanarak uygun polimer yapı elde edildi. Mikroskop görüntüleriyle de istenen yapı incelendi. Elde edilen sentezin iplik formuna getirilmesi için Şekil 17,18,19’da görülen pnömatik tek lif üreten düze sistemi tasarlandı. Ancak elde edilen sentez çok çabuk sertleşerek ve oldukça yapışkanlığa sahip olduğu için sistemimizde tıkanıklığa neden oldu.

Çekilebilir formda Poliüretan sentezi yapabilmek için Oksijensiz ortam gerektiği, Ayrıca Soğuk zincir olan MDI ın bozulmuş olma ihtimali nedeniyle yeni malzeme arayışı gerekmiştir. Bilgilerinize arz ederim.

KAYNAKLAR

- [1] Elastan İplik Kullanımı (Tekstil Dershanesi-Mayıs 2013/Erol Türkan),
<https://www.tekstilteknik.com.tr/spandeks-ipliklerin-kullanim-alanlari-ve-urune-katma-degeri/>Erişim Tarihi: 01.01.2021.
- [2] Synthesis and characterization of a Polyurethane Prepolymer for the development of a novel Acrylate-based polymer foam 2008. Kypros Efstathiou Budapest University of Technology and Economics (BME)
- [3] www.pl-deskimya.com.tr. Erişim Tarihi: 05.03.2020.
- [4] Polyurethane: An Introduction Eram Sharmin and Fahmina Zafar Additional information is available at the end of the chapter <http://dx.doi.org/10.5772/51663> 2012Erişim Tarihi: 01.02.2021.
- [5] Poliüretan Kil Nanokompozit Sentezi Ve Karakterizasyonu Yüksek Lisans Tezi Kimya Mühendisi. Tuna Çalış Tez Danışmanı: Prof.Dr. F. Seniha Güner Haziran 2007
- [6] <https://www.Akkim.com.tr/tr>Erişim Tarihi: 10/6/2020
- [7] <https://uygulama.gtb.gov.tr/Tara>.
<https://www.gumruk.com.tr/gtip>.<https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Dis-Ticaret-Istatistikleri-Ekim-2019-30662>Erişim Tarihi: 01.07.2020.
- [8] US5843357A InventorStephen D. SenekerBruce D. LawreyCurrent Assignee Lyondell Chemical Technology LP 11 Ekim 1996 08/728,920 sayılı ABD Patenti No. 5,708,118 sayılı ABD Patenti.
- [9] <https://www.just-style.com/news/spandex-fibre-sales-set-to-hit-1-million-onnes-by-2020-id136489.aspx> Erişim Tarihi: 01.03.2021.
- [10] Bursa 16. Tekstil Sempozyumu Organizasyonu 5 Mayıs 2017 Darius Naroska Klasik Tekstiller İş Geliştirme Müdürü Tanatex Chemicals B.V. ELASTAN Elyafı Elastan İçeren Kumaşların Yaş Prosesleri
- [11] Behrendt, G., Naber, B. W., The Chemical Recycling of Polyurethanes, Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy, 44, 1, 2009, 3-23.

- [12] https://www.globenewswire.com/newsrelease/2019/01/17/1701737/0/en/global_spandex-fiber-market-to-collect-more-than-us-8-860-mn-by-2025-qy-research-inc.html, Erişim Tarihi: 07.03.2020.
- [13] Kul, E.,2005. PES/VİS/Elastan İçerikli İplik Tiplerinde Kalite İyileştirici Proses Çalışmaları ve Dokuma Kumaşlarda Kalite Analizi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana. <https://www.kaygisiz.com/index.php/elestanlar/31-elestanlar> Erişim Tarihi: 05.03.2020
- [14] Joshi, P.V., “Studies on Synthesis & Characterization of Thermoplastic Polyurethane-urea Copolymers”, Doctora Thesis, Pune Universty, Pune, 2009.
- [15] Madden, J. P., Baker, G. K. ve Smith, C. H., A Study of Polyether-Polyoland Polyester-Based Rigid Uretha 1971
- [16] O Sickey, M., Lawrey, B. and Wilkes, G. (2002). Structure-Property Relationships of Poly(urethane-urea)s with Ultra-low Monol Content Poly(propylene glycol) Soft Segments. J.Appl.Polym.Sci., 84, pp229-243.
- [17] Dr. Öğr. Üyesi Kemal Karadeniz’in N. 2018, Polymer Y. Lisans rev.1.doc Ders Notları,
- [18] <https://www.nesteknik.com/ptmeg-2000> Erişim Tarihi: 01.04.2021.
- [19] <https://www.chemwhat.info.tr/44-difenilmetan-diizosiyanat-kasas%C4%B1-101-68-8> Erişim Tarihi: 08.04.2021.
- [20] <https://www.sigmaaldrich.com/TR/en/substance/ethylenediamine6010107153> Erişim Tarihi: 20.03.2020.
- [21] Rehab, A. and Salahuddin, N., 2005, Nanocomposite materials based on polyurethane intercalated into montmorillonite clay, Materials Science and Engineering, 399, 368-376.
- [22] Synthesis and characterization of speciality polyurethane elastomers Fazal Ur-Rehman M.Sc.(PU) Department of chemistry& Biochemistry University of Agriculture, Faisalabad, Pakistan 2010
- [23] PhaseSeparatingPolyurethanePrepolymers And Eastomers Prepared By Reacting A PolyolHavingAmolecularWeight Of 600-3500 AndIsocyanateAnd A LowMolecularWeightChainExtenderInWhichTheRatios Of ReactantsHave A LimitedRangeInventor: Robert L. Henn, Wilmington, Del. Assignee: W. L. Gore &Assoc.,Inc., Newark, Del. Appl. No.: 614,131 Filed: May 29, 1984Patent Number: Date of Patent: 4,532,316 Jul. 30, 1985

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Fuat Taşkeser

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Yılı
YüksekLisans	Sakarya Üniversitesi/Fen Bilimleri Enstitüsü/Kimya Bölümü 2018	Devam ediyor
Lisans	Uludağ Üniversitesi/Mühendislik Fakültesi/Tekstil Mühendisliği	1995
Lise	Muş Lisesi	1989

İŞ DENEYİMİ

Yıl	Yer	Görev
2005-Halen	Aydın Örme Tekstil/Sakarya	Ham Üretimler Md Yrd.
2003-2005	Akbaşlar Tekstil/Bursa	Dokuma ve Planlama Şefi
1997-2003	Saydam Tekstil/Bursa	İplik Dokuma ve ARGE Şefi
1996-1997	Dikimevi Atölye Subayı/Ankara	Askeri Konfeksiyon İşl. Şefi

YABANCI DİL

Almanca, İngilizce

ESERLER (makale, bildiri, proje vb.)

1. Pamuk/Poliamid/Elastan İçerikli Kumaşların Ön Terbiyesinde Biyoproses Uygulamaları
- 2.Poliamid Dokuma Kumaşlara Su İtici Apre Uygulamaları

HOBİLER

Satranç, Bilgisayar Programı, Tasavvuf, Kitap Okuma