

Atık Hematitin Dolgu Malzemesi Olarak Hint Yağı Tabanlı Poliüretan Yapıştırıcılarda Kullanılabilirliğinin Araştırılması

Fatmanur Kübra BAKIR^{1*}, Mehmet DEMİR², Özgür KARAKAŞ², Erdoğan KANCA²

¹Şampiyon Filtre Ar-Ge Merkezi, Hatay, Türkiye

²Makina Mühendisliği / Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, İskenderun Teknik Üniversitesi, Hatay, Türkiye

*Sorumlu yazar, Konuşmacı: kubrabakir@sampiyonfilter.com.tr

Sunum/Bildiri Türü: Sözlü sunum / Tam metin

Abstract – Polyurethane adhesives are widely used in footwear, textile, construction and automotive industries. Adhesives are the most widely used in automotive filters. Filling materials commonly used in filters are lime and calcite. However, alternatives are being sought to reduce cost instead of these materials. Hematite - a by-product of iron and steel industry- has been chosen as the filling material of the polyurethane adhesive to be used in this study since it will reduce the cost compared to the alternatives. In this study, different ratios of lime, calcite and hematite were used in the formulation and the resultant polyurethane adhesives were compared. Specimens for tensile test were prepared by applying the to a 21x25 mm area between the filter paper and the metal. Adhesion was not observed in some of the prepared samples, the adhered ones were broken from the paper during the tensile test. In order to examine the bonding ability of the adhesive the bonding surface was reduced to 5x25 mm. Nevertheless, the tensile test showed that the samples again broke from the paper. Secondly, the prepared adhesives were applied as 21x25 mm between the metal and metal for tensile testing. From the experimental studies made with samples prepared according to the standards of single lap connection with the universal tensile tester, it was found that the waste hematite particles added to the adhesive were used with lime and the polyurethane adhesion joints improved the slip performance by 68.70% compared to those used only with calcite.

Keywords – Adhesive bonding, Castor oil, Polyurethane, Filter, Hematite

Özet – Poliüretan yapıştırıcılar ayakkabı, tekstil, inşaat ve otomotiv endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu malzemenin otomotiv sektöründe ise en yaygın kullanıldığı yer filtrelerdir. Filtrelerde kullanılan yapıştırıcılar için dolgu malzemesi genellikle kireç ve kalsittir. Ancak bu malzemeler yerine maliyeti düşürecek alternatifler aranmaktadır. Demir çelik sanayisinin yan ürünü olan hematitin değerlendirilmesi ve alternatiflerine göre maliyeti azaltacak olması nedeniyle bu çalışmada kullanılacak poliüretan yapıştırıcının dolgu malzemesi olarak seçilmiştir. Çalışmada poliüretan yapıştırıcıları karşılaştırmak için farklı oranlarda kireç, kalsit ve hematit kullanılarak karışımlar hazırlanmıştır. Hazırlanan karışımlar ilk olarak, çekme testi uygulaması için filtre süzücü kağıdı ve metal arasına 21x25 mm olarak uygulanmıştır. Hazırlanan numunelerin tümünde yapışma görülmemiş ancak, yapışmanın olduğu her koşulda ise çekme testinde kağıttan koptuğu görülmüştür. Yapıştırma kabiliyetinin incelenmesi için yapıştırma yüzeyi azaltılması tercih edilmiş, yapıştırma yüzeyi 5x25 mm'ye düşürülmüştür. Buna rağmen yapılan çekme testinde numunelerin yine kağıttan koptuğu gözlemlenmiştir. İkinci olarak ise, hazırlanan yapıştırıcılar çekme testi uygulaması için metal ve metal arasına 21x25 mm olarak uygulanmıştır. Universal çekme test cihazı ile tek bindirmeli bağlantı standartlarına göre hazırlanmış olan numunelerle yapılan deneysel çalışmalardan yapıştırıcıya eklenen atık hematit parçacıklarının kireçle kullanıldığı numunelerde, poliüretan yapıştırma bağlantıları kayma performansını sadece kalsit ile kullanılabileceklere göre % 68,70 oranda iyileştirdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler – Yapıştırıcı ile bağlantı, Hint yağı, Poliüretan, Filtre, Hematit

I. GİRİŞ

Polimer kelimesi Yunanca poly; birçok ve meros; parça kelimelerinden türetilmiştir[1]. Polimer molekülleri, monomer adı verilen küçük moleküllerin uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yapması ile oluşurlar. Polimerler, günlük hayatımızın her alanında yaygın olarak kullanılan plastik, kauçuk, sentetik lif, bazlı boyalar ve yapıştırıcılar gibi ürünlerin temel maddesidir[2]. Günümüzde oldukça yüksek miktarlarda sentetik polimer üretilmektedir[3]. 1900'lerin başında, şu ana kadar alıştığımız sentetik polimerlerin az bir kısmı varken

1930'larda, poliüretanlar (PU) olarak bilinen polimer ailesi icat edilmiştir. Poliüretanlar ve bu dönemde geliştirilen tüm polimerler, modern yaşamın ayrılmaz bir parçası haline gelmiştir[4]. Poliüretan performansının çok yönlülüğü, farklı uygulamaları için onları iyi bir seçenek haline getirmiştir[5].

Poliizosiyanatların poliollerle reaksiyonu poliüretanları hazırlamanın en yaygın yolu ve ticari olarak en çok kullanılanıdır[6]. Poliüretan malzemeleri üretmek için hammadde olarak kullanılan çok sayıda izosiyanat, farklı fonksiyonelliklere ve molekül ağırlıklarına sahip birçok sayıda polioller mevcuttur[5]. İzosiyanatlar poliüretan

kimyasında poliüretanların yüksek oranda tanımlanmalarını sağlayan kilit materyallerden biridir [7],[8],[9]-[15].

Petrolün yakın zamanda tükenme tehlikesinin bulunması nedeniyle son yıllarda kimyasal sentezler için yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelimler olmuştur[18]. PU malzemelerin sentezi için gerekli olan fosil yağların yerine biyo bazlı PU sentezi için yenilenebilir biyokütle kaynaklarının kullanımları zaman geçtikçe daha fazla dikkat çekmektedir. Bitkisel yağlar PU sentezinde çevreye dost oluşu, sürdürülebilirliği, geniş kullanım alanlarının oluşu ve yüksek işlevselliğinden dolayı kullanılmaktadır[19]-[22].

Hint yağı doğal olarak oluşan bir poliöl olup, poliüretan sentezleri için daha çok tercih edilen yenilenebilir hammaddelerden biridir[16],[17]. Hint yağının diğer bitkisel yağların aksine, yağ asidi profili mahsulün nerede veya ne zaman toplandığına bakılmaksızın, imalat amaçları için istenen bir homojenliktedir[16]. Hint yağı kullanılarak sentezlenen PU'lar düşük hidroksil ve düşük çapraz bağlama yoğunluğuna bağlı olarak yumuşaktır. Bu problemin üstesinden gelmek için doğrudan uygulanabilecek ve etkili yaklaşım inorganik dolgu maddelerinin PU matrisine dahil edilmesidir[23].

Birçok mekanik yapı çeşitli parçalardan üretilir. Farklı malzemelerin bir araya getirilmesi mekanik sabitleme (cıvata, perçin) ve yapıştırıcı ile yapışma yöntemiyle sağlanmaktadır[24]. Yapıştırıcı, yapıştırılan iki maddenin her iki yüzeye de yapışmasını sağlayarak birleştirip kalıcı olarak bir arada tutabilen bir malzeme olarak tanımlanabilir[25].

Yapıştırıcı kullanılan yapışmalı bağlantılar mekanik bağlantılara göre; kullanılan parça sayılarında azlık, hafiflik, kurulum süresinde azalma, sızdırmazlık, maliyet düşmesi, estetik duruş gibi avantajlara sahiptirler. Yapıştırılmalı bağlantıların performansı çoğunlukla yapıştırıcının mekanik özellikleriyle sınırlıdır, genellikle yapışkanlar yapıştırılan malzemelerden çok daha zayıftır[26]. Yapıştırma bağlantıların mekanik ilişkileri ve bozulma süreçleri bağlantının dayanımına bağlı olarak değişmektedir. Bağlantı dayanımı da; yapıştırıcı türü, yapıştırılan malzemelerin türü, yapışma uzunluğu, yapışkan kalınlığı gibi birçok faktörlerden etkilenir[27]. Yapıştırıcının gelişmiş yapışma özelliklerine sahip olabilmesi, yaşlanmaya karşı dayanıklılık sağlaması, maliyeti düşürmek amacıyla dolgu maddeleri kullanılmaktadır.

Yapıştırma bağlantısı olarak kullanılan yapıştırıcılar ayakkabı, tekstil, inşaat ve otomotiv endüstrilerinde yaygın olarak kullanılırlar[28]-[32]. Son yıllarda mekanik özellikleri etkileyen parçacıklar polimer malzemelerin ve yapıştırıcıların mukavemetini arttırmak için cazip seçenek haline gelmiştir. Bu anlamda Zhai ve ark., 2006 tarafından yapılan çalışmada Al_2O_3 , $CaCO_3$ ve SiO_2 nano partikülleri ile takviye edilen epoksi reçine ile yapıştırılan çelik numunelerin kayma testleri yapılmış ve testler neticesinde en iyi sonucu Al_2O_3 takviyeli reçinenin verdiği bildirilmiştir. Saf epoksi reçineye göre mukavemetin 5 kat artırıldığı diğer nano partiküllerin ise mukavemeti 3 kata kadar artırdığı bildirilmiştir. Hernández-Pérez ve ark., 2008 %1.5, 3 ve 5 oranlarında epoksi içerisinde Al_2O_3 takviye ederek numun hazırlamış bu numunelerin içerisinde en iyi mekanik özelliklerin %1.5 oranındaki takviye edilmiş epoksi reçineden elde edildiği görülmüştür. Ghadami ve ark., 2016' da yapmış olduğu çalışmalarda %0,5-5 oranında karbon nano tüple takviye

edilmiş epoksi reçine ile yapıştırılarak oluşturulan tek taraflı bindirme bağlantılarının dayanımında artış olduğu görülmüş ve en iyi sonuçların %1 takviye oranında elde edildiği bildirilmiştir. Zhou ve ark. yarı statik yük altında saf epoksi ve nano-silika katkılı epoksi ile bağlanmış tek bindirmeli yapıştırılmalı çelik bağlantıların kayma dayanımını araştırmıştır. Epoksi matrise ağırlıkça % 10 ve 20 oranında nano-silika eklenmesinin yapıştırıcı mukavemetini %20 oranında artırdığını belirtmişlerdir. S.Das ve ark. 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.

PU üretiminde yaygın olarak kullanılan dolgu maddeleri talk, kalsiyum karbonat, silika, titanyum oksit, karbon lifi, kil vs.'dir. PU yapıştırıcıların beklenen özellikleri sağlayarak maliyeti düşürmek amacıyla farklı dolgu malzemeleri kullanımının araştırılması, endüstriyel uygulamalarının artmasına neden olmaktadır.

Sıcak haddelenmiş yassı çeliklerin yüzeyinde, 25 g/m² ila 60 g/m² arasında değişen miktarlarda, tufal olarak adlandırılan bir oksit tabakası bulunur. Çoğunluğu FeO (Wustite) olan mavimsi gri tufal tabakası, bir miktar Fe₂O₃ (magnetite) ve Fe₃O₄ (magnetit) de içerir. Tufal tabakası çeliğe göre, sert, kırılğan, pürüzlü ve gevşek tutunumlu bir tabakadır. Sıcak haddelenmiş sacın yüzeyinde bulunan tufaller temizlendikten sonra aynı saclar soğuk haddeleme ve galvanizleme gibi işlemlere tabi tutulur. Hematit'in yaklaşık %70'i demirdir ve cevherden üretim yapan demir çelik fabrikalarında, yan ürün olarak oluşur.

Bu çalışmada filtre sektöründe yapıştırıcı olarak kullanılan hint yağı tabanlı poliüretan malzemeler için kalsit, kireç aynı zamanda demir çelik sanayisinin yan ürünü olan hematitin değerlendirilmesi ve alternatiflerine göre maliyeti azaltacak olması nedeniyle dolgu malzemesi olarak seçilmiştir. Hint yağı tabanlı kireç ve kalsit içeren poliüretan yapıştırıcıya dolgu malzemesi olarak aynı zamanda atık hematit eklenerek kullanılabilirliği araştırılmış, mekanik özellikleri incelenmiştir.

II. MATERYALLER VE METOD

Bu çalışmada, hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcı içerisine kireç, kalsit ve daha önce uygulanmamış olan atık hematit parçacıkları eklenerek filtre kağıdı-metal arasına ve metal-metal plakalar arasına uygulanmıştır.

Numunelerin hazırlanmasına, sac ve filtre kağıtlarının istenilen ölçülere getirilmesi ile başlanmıştır. Bu ölçüler çekme deneyi yapılacağından dolayı tek bindirmeli bağlantı standartlarına göre belirlenmiştir. Sac ve süzücü kağıt numuneleri 25x100 mm olarak kesilmiştir. Tek bindirmeli bağlantı mukavemeti üzerindeki etkileri göz önünde bulundurularak bindirme uzunluğu yaklaşık 21 mm, yapıştırıcı kalınlığı 0,2 mm olacak şekilde standart olarak yapılmıştır. Tek bindirmeli yapıştırılmalarda kalsit, kireç parçacıkları ile atık hematit parçacıklarının ilave oranının mekanik etkisi araştırılmıştır.

Yapıştırıcının etkisinin tam olarak araştırılması ve tüm numunelerde aynı şekilde olmasını sağlamak için yapıştırıcının uygulandığı yüzeylerin temizliği önemlidir. Bu amaçla, numunelerin yapıştırılacak olan bölgeleri ve kalıp

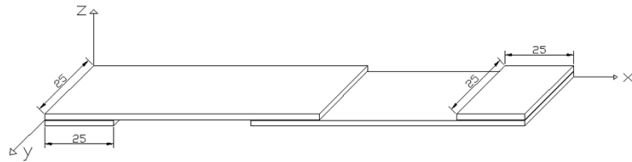
yüzeyleri saf aseton ile temizlenip yağdan ve kirden arındırılmıştır. Kullanılan kalıp, tek bindirmeli yapıştırma testlerinde numunelerin istenilen bindirme uzunluğu ve yapıştırma kalınlığını sağlamak amacıyla imal edilmiştir (Şekil 1).



Şekil 1 Yapıştırma işleminde kullanılan kalıp

Hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcı içerisindeki katkı oranı değiştirilerek kireç, kalsit, atık hematit (%0,%25,%50,%75,%100) eklenmiştir. Hazırlanan karışım homojenliğinin sağlanabilmesi için homojenizatör ile 500 rpm hızda 30 dakika süre ile karıştırılmıştır. Hazırlanan homojen karışıma sertleştirici izosiyanat eklenmiş, numunelere sürülerek yapıştırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

Kalınlık farkından dolayı oluşacak eğilme momenti önlenerek bağlantının direkt kayma gerilmesine maruz kalması amaçlanmıştır, Şekil 2 de görüldüğü üzere numunelerin uç kısımlarına 25x25 mm olarak kesilen parçalar yapıştırılmıştır.



Şekil 2. Uç bölmelerdeki ekstra yapıştırmanın numune üzerinde gösterilmesi [33]

Deneyler oda sıcaklığında, aksenal çekme testleri ASTM D 3039 standartlarına uygun olarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, 1 mm/dak ilerleme hızında 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.

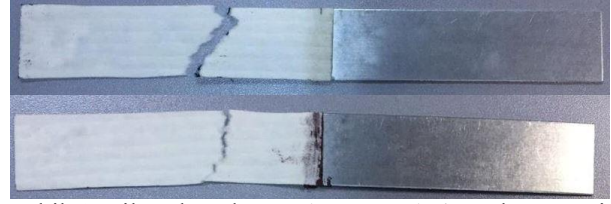
$$\tau = \frac{F}{wb} \quad (1)$$

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

III. BULGULAR

25x100 mm ölçülerinde kesilen filtre kağıdı ve metal numuneleri arasında, hazırlanan yapıştırıcı karışımları 21x25 mm olarak uygulanmıştır. Hazırlanan numunelerin tümünde yapışma görülmemiş ancak, yapışmanın olduğu her koşulda ise çekme testinde kağıttan koptuğu görülmüştür. Yapıştırma kabiliyetinin incelenmesi için yapıştırma yüzeyi azaltılması tercih edilmiş, yapıştırma yüzeyi 5x25 mm' ye düşürülmüştür. Buna rağmen yapılan çekme testinde numunelerin yine kağıttan koptuğu gözlemlenmiştir (Şekil 3). Yapılan çekme deneyleri sonucunda tüm numuneler kağıttan

koptuğu için çekme kuvvetleri 110 N ile 140 N aralığında değişmiştir.

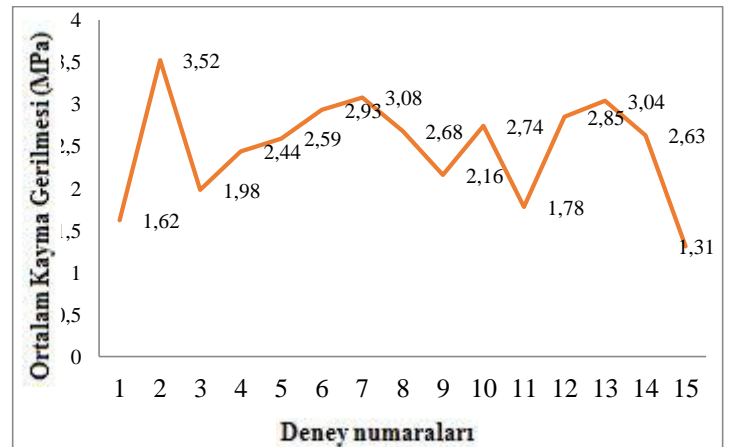


Şekil 3 Filtre kağıdı-metal numunelerin çekme testinde kağıttan kopması

İkinci olarak ise, hazırlanan yapıştırıcılar çekme testi yapılabilmesi için metal ve metal arasında 21x25 mm olarak uygulanmıştır. Üniuersal çekme test cihazı ile tek bindirmeli bağlantı standartlarına göre hazırlanmış olan metal - metal numunelere uygulanan mekanik testlerin sonuçları ve hesaplanan ortalama kayma gerilmesi değerleri Tablo 1 ile verilmektedir. Tüm değerler grafik halde Şekil 4'te gösterilmiştir.

Tablo 1. Çekme deney sonuçlarından elde edilen sonuçlar

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



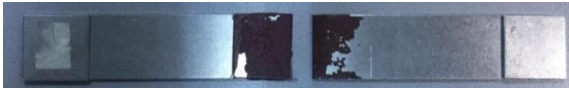
Şekil 4. Yapıştırıcı katkı oranlarına göre ortalama kayma gerilmeleri

Deney sonuçları incelendiğinde kalsit, kireç ve hematitin tek başına kullanıldığı durumlarda en düşük kayma değerlerini verdikleri gözlemlenmiştir. Bu üçlü arasında kalsit en düşük kayma değeri verirken (1,31 MPa), en iyi değer hematitin tek başına kullanıldığı numunede (1,78 MPa) elde edilmiştir. Tüm numuneler içerisinde en iyi kayma gerilmesi değerini ise %75 kireç, %25 hematit karışımı olan ikinci deneyde elde edilmiştir (3,52 MPa).

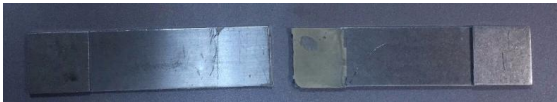
Kireç oranı %75 olan ikinci ve üçüncü deneylerde %25 oranında atık hematit kullanımının aynı oranda kalsit kullanımından daha yüksek kayma değerleri verdiği görülmüştür. Kireç oranının %50 olduğu dördüncü, beşinci ve altıncı deneyler incelenmiş atık hematitin karışımında yarı yarıya kullanıldığı durumda kayma gerilmesinin en düşük, kalsitin yarı yarıya kullanıldığı durumda ise kayma gerilmesinin en yüksek olduğu görülmüştür. Tablo 1 deki değerler göz önüne alındığında karışım oranının yarı yarıya kireç olduğu durumda, içerisine eşit oranlarda kalsit ve atık hematit eklenmesin (beşinci deney) kayma dayanımı yapıştırıcı karışımı içerisinde yarı yarıya kireç ve kalsit kullanıldığı (altıncı deney) duruma göre azalttığını göstermektedir. Kireç oranının %25 olduğu yedinci, sekizinci, dokuzuncu deneylerde atık hematitin sırayla %75, %50, %25 olarak azaltılması kalsit oranının ise sırasıyla %0, %25, %50 oranlarında artırılması ile numunelerde kayma dayanımlarında düşüş olduğu tespit edilmiştir.

Sonuç olarak kağıt ve metal yapıştırmada en düşük kayma gerilmesi değerinin 1,31 MPa ile dolgu oranın %100 kalsit olduğu durumda gerçekleşmiş olduğu görülmüştür. Kireç oranının %75, atık hematit oranın %25 olarak kullanılmasıyla kayma gerilmesi değerinin 3,52 MPa'a yükselerek %68,70 oranında kayma dayanımda iyileşme sağladığı tespit edilmiştir.

Şekil 5'te hematit katkılı (en yüksek ortalama kayma gerilmesi değerini veren) ve Şekil 6'da, kalsit katkılı yapıştırıcıların(en düşük ortalama kayma gerilmesi değerini veren) çekme testi yapıldıktan sonra hasar sonrası fotoğrafları görülmektedir. Yapıştırma yüzeyleri incelendiğinde, hematit katkılı numuneler deney sonrası gözle muayene edildiklerinde hasarın kohezyon (yapışkan tabakanın kopması) olduğu yani yapışkanın metal plakalara iyi tutunduğu anlaşılmaktadır. Yapıştırıcı içerisinde dolgu olarak yalnızca kalsitin kullanıldığı (on beşinci deney) numunelerin çekme testi sonrası yüzeyleri incelendiğinde yapıştırıcının metal plakada kaldığı, dolayısıyla plakalar üzerinde oluşan hasarının adezyon kaynaklı olduğu görülmüştür.



Şekil 5 Kireç ve atık hematit katkılı bağlantıların kopma yüzeylerinin metal plakalar üzerinde görünümü (ikinci deney)



Şekil 6 Kalsit katkılı bağlantıların kopma yüzeylerinin metal plakalar üzerinde görünümüne örnek (on beşinci deney)

IV. TARTIŞMA VE SONUÇLAR

Bu çalışmada, hint yağı tabanlı poliüretan yapıştırıcıya kireç, kalsit ve atık hematit parçacıkları eklenerek filtre kağıdı-metal ve metal-metal tek-bindirmeli yapışkanlı bağlantıların çekme yükleri ve kayma dayanımları çekme test makinesi ile incelenmiştir. Deneysel çalışmanın sonuçları aşağıda verildiği gibi özetlenebilir.

- Kağıt - metal numunelerine hazırlanan yapıştırıcıların uygulanmasının ardından numunelerin tümünde yapışma görülmemiş ancak, yapışmanın olduğu her koşulda ise çekme testinde kağıttan kopmuş tespit edilmiştir.
- Metal - metal numunelerde kalsit, kireç ve atık 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 atık hematit kullanıldığı durumda elde edildiği tespit edilmiştir (3,52 MPa).
- Tüm sonuçlar kıyaslandığında en yüksek kayma gerilmesi değerinin, en düşük kayma gerilmesi değerine göre %70 oranında iyileşme sağladığı görülmüştür.
- Dolgu malzemesi olarak atık hematit kullanılmasının metal - metal plakalara yapılan çekme deneyi sonrasında kopmaların yapıştırma tabakasından olduğu (kohezyon hasarı) tespit edilmiştir.
- Atık hematitin yapıştırıcı içerisinde dolgu malzemesi olarak kullanılması hem atık bir malzemenin geri dönüştürülmesi açısından olumlu sonuç vermiş, hem de kayma gerilme değerlerinde artışa sebep olmuştur.

TEŞEKKÜR

Yapılan bu çalışma Şampiyon Filtre Ar-Ge Merkezi SF.DE.AR.2019.2 nolu proje ile desteklenmiştir.

REFERENCES

- [1] [http://hysz.nju.edu.cn/wangxl/downloadpolymer/Polymer%20Chemistry%20\(Carraher\).pdf](http://hysz.nju.edu.cn/wangxl/downloadpolymer/Polymer%20Chemistry%20(Carraher).pdf)
- [2] Saçak, M. (1998). Polimer kimyasına Giriş. Ankara: A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları
- [3] Charles E. Carraher, Jr. (2003) Seymour/Carraher's Polymer Chemistry, Sixth Edition Basel: Marcel Dekker Inc.
- [4] Mark F. Somenschein Wiley (2015) Polyurethanes Science, Technology, Markets and Trends Hooboken: John Wiley & Sons, Inc
- [5] Randall, D., & Lee, S. (2002). The polyurethanes book. Everberg, Belgium: Huntsman Polyurethanes.
- [6] A. Shirke, B. Dholakiya, K. Kuperkar, Novel applications of castor oil based polyurethanes: a short review. Polym. Sci., Ser. B, 57 (2015) 292-297.

- [7] Sonnenschein, M. F. (2015). Polyurethanes: Science, technology, markets, and trends.
- [8] Szycher, M. (2013). Szycher's handbook of polyurethanes. Boca Raton, FL: CRC Press.
- [9] Randall, D., & Lee, S. (2002). The polyurethanes book. Everberg, Belgium: Huntsman Polyurethanes.
- [10] Clemitsen, I. R. (2015). Castable Polyurethane Elastomers, Second Edition. Hoboken: CRC Press.
- [11] Hepburn, C. (2000). Polyurethane Elastomers. Dordrecht: Springer Netherlands.
- [12] Ionescu, M. (2016). Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes. Shrewsbury: iSmithers Rapra Publishing.
- [13] Meier-Westhues, U. (2007). Polyurethanes: Coatings, adhesives and sealants. Hannover: Vincentz Network.
- [14] Prisacariu, C. (2011). Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects. Vienna: Springer-Verlag/Wien.
- [15] Ashida, K. (2007). Polyurethane and related foams. CRC/Taylor & Francis: Boca Raton, Fla.
- [16] B. Nohra, et al., From petrochemical polyurethanes to biobased polyhydroxyurethanes, *Macromolecules* 46 (2013) 3771–3792.
- [17] J.-M. Raquez, et al., Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: a critical review, *Prog. Polym. Sci.* 35 (2010) 487–509.
- [18] D.P. Pfister, Y. Xia, R.C. Larock, Recent advances in vegetable oil-based polyurethanes, *ChemSusChem* 4 (6) (2011) 703–717.
- [19] M.A.R. Meier, J.O. Metzger, and U.S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 36, 1788 (2007).
- [20] D.P. Pfister, Y. Xia, and R.C. Larock, *ChemSusChem*, 4, 703 (2011).
- [21] S.D. Miao, P. Wang, Z.G. Su, and S.P. Zhang, *Acta Biomater.*, 10, 1692 (2014).
- [22] Y.Q. Zhu, C. Romain, and C.K. Williams, *Nature*, 540, 354 (2016).
- [23] M.A. Mosiewicki, and M.I. Aranguren, *Eur. Polym. J.*, 49, 1243 (2013).
- [24] Poljanšek, I., Fabjan, E., Moderc, D. and 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
- [25] Brockmann, W. Emrich, S. (2000). *Adhesion*, 44 No.9, p.40-44
- [26] Tutunchi, A., R. Kamali, and A. Kianvash, Adhesive strength of steel–epoxy composite joints bonded with structural acrylic adhesives filled with silica nanoparticles. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 2015. 29 (3): p. 195–206
- [27] Goudarzia, R.H. and M.R. Khedmati, An experimental investigation of static load capacity of AL-GFRP adhesively bonded single lap and double butt lap joints. *Latin American Journal of Solids and Structures*, 2015. 12:p. 1583-1594
- [28] Dietrich D, Grigat E, Hahn W. Chemical and physical-chemical principles of polyurethane chemistry. In: O'ertel G, editor. *Polyurethane Handbook*. Munich: Hanser; 1985. p. 7–39.
- [29] Schauerte K, Dahm M, Diller W, Uhlig K. Raw materials. In: O'ertel G, editor. *Polyurethane Handbook*. Munich: Hanser; 1985. p. 42–89.
- [30] Dollhausen M, Wiczorrek W. Polyurethane adhesives. In: O'ertel G, editor. *Polyurethane Handbook*. Munich: Hanser; 1985. p. 548–62.
- [31] Frisch Jr. KC. Chemistry and technology of polyurethane adhesives. In: Pocius AV, Chaudhury M, editors. *Adhesion Science and Engineering Vol 2: Surfaces, Chemistry and Applications*. Amsterdam: Elsevier; 2003. p. 760–81.
- [32] Kro' l P. Synthesis methods, chemical structures and phase structures of linear polyurethanes. Properties and applications of linear polyurethanes in poly- urethane elastomers, copolymers and ionomers. *Prog Mater Sci* 2007;52(6):915–1015
- [33] Çakır M. Veysel, Kınay Didem, 2017, Effect of Nano-Silica Particles on Shear Strength of Al-GFRP Bonding Joints, *International Advanced Researches & Engineering Congress*