

ORGANİK POLİMERLER VE KULLANIM ALANLARI

(Bitirme Tezi)

Tezi Hazırlayan

Burak AY

Tez Yöneticisi

Yard. Doç. Dr. İzzet ŞENER

Denizli – 2007

Burak AY tarafından sunulan ‘‘Organik Polimerler ve Kullanım Alanları’’ başlıklı bu çalışma jürimizce / tez danışmanı tarafından PAÜ, Önlisans, Lisans Eğitim-Öğretim Sınav Yönetmenliği`nin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilip kabul edilmiştir.

...../...../.....

İÇİNDEKİLER

1. Giriş.....	1
2.1 Ön Kavramlar.....	2
2.1.1 Monomer, Polimer.....	2
2.1.2 Yinelenen Birim.....	4
2.1.3 Polimer Zinciri.....	4
2.1.4 Zincir Konformasyonu.....	5
2.1.5 Ana Zincir, Yan Grup.....	6
2.1.6 Doğrusal, Dallanmış ve Çapraz Bağlı Polimer.....	7
2.1.7 Mol Kütlesi.....	8
2.2 Ek Kavramlar.....	10
2.2.1 Başlatıcı.....	10
2.2.2 Oligomer.....	10
2.2.3 Polimerizasyon Derecesi.....	11
2.2.4 Yüksek Polimer, Düşük Polimer.....	13
2.2.5 Homopolimer, Kopolimer.....	14
2.2.5.1 Kopolimer Türleri.....	15
2.2.5.1.a Ardışık Kopolimer.....	15
2.2.5.1.b Blok Kopolimer.....	15
2.2.5.1.c Düzensiz Kopolimer.....	16
2.2.6 Termoplastik.....	16
2.2.7 Termoset Polimer ve Reçine.....	17
2.2.8 Doğal Polimer.....	17
2.2.9 Polimer Kompozitleri.....	18
3.1 Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon.....	20
3.1.1 Poliester Üretimi.....	26
3.2 Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	27

POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIKLARI VE BELİRLEME YÖNTEMLERİ

4.1 Polimerlerin Çözünmesi.....	36
4.2 Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı.....	36
4.2.1 Osmotik Basınç.....	37
4.2.2 Son Grup Analizleri.....	38
4.3 Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı.....	39
4.4 Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı.....	40
4.5 Z – Ortalama Molekül Ağırlığı.....	41
5. Erime Noktası (Te), Camsı Geçiş Noktası (Tg).....	42

POLİMERİK MADDELERİN ENDÜSTRİDE KULLANILMASI

6.1 Plastikler, Fiberler, Elastomerler.....	45
6.2 Endüstri Bakımından Bazı Önemli Polimerler.....	49
6.2.1 Poli(etilenglikoltereftalat).....	49
6.2.2 Naylon 6,6.....	50
6.2.3 Naylon 6.....	50
6.2.4 Alkid Reçineleri.....	51
6.2.5 Poliüretanlar.....	52
6.2.6 Fenol-Formaldehit Reçineleri.....	53
6.2.7 Üre-Formaldehit Reçineleri.....	54
6.2.8 Epoksi Reçineleri.....	55
6.2.9 Polietilen.....	56
6.2.10 Polistiren.....	56
6.2.11 Sentetik Kauçuk.....	57
6.2.12 Poli(metilmetakrila.t).....	58
6.2.13 Poliakrilonitril.....	58
6.2.14 Poli(vinilklorür).....	59
6.2.15 Poli(tetrafloroetilen).....	60

7. DÜNYA VE TÜRKİYE’DE PLASTİK TÜKETİMİ.....	61
8.BAZI POLİMERLERİN ULUSLARARASI KISALTILMIŞ BİÇİMLERİ.....	63
KAYNAKLAR.....	65

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer moleküllerini oluşturması.....	2
Şekil 2.2. Polimer zincirlerinin kısa gösterim şekilleri.....	4
Şekil 2.3 Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisine uygun zig-zag dizilişi.....	5
Şekil 2.4 Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar.....	6
Şekil 2.5 Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri.....	7
Şekil 2.6 Radikalik katılma polimerizasyonunda monomerlerin aktif polimer zincirlerine katılmaları.....	11
Şekil 2.7 Polimerlerin kırma indisi, yoğunluk, kopma dayanımı gibi fiziksel özelliklerinin mol kütlesiyle değişimi.....	14
Şekil 3.1 Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonunun herhangi bir aşamasında ortamda bulunan moleküllerin büyüklükleri açısından karşılaştırılması.....	24
Şekil 3.2 Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi.....	29
Şekil 4.1 Polimer çözeltilerinin osmotik basınç değerlerinin belirlenmesinde kullanılacak bir osmoz hücresinin şekli.....	37
Şekil 4.2 Toluende hazırlanmış polistiren çözeltilerinin osmotik basınç derişim ilişkisi.....	38
Şekil 4.3 Ostwald ve Ubbelohde viskozimetrelerinin şekilleri.....	40
Şekil 5.1 Kristallenebilen polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri.....	43
Şekil 6.1 Elastomer, yumuşak plastik, sert plastik ve fiber örneklerinin gerilme-gevşeme eğrileri.....	46
Çizelge1. Bazı Kondensasyon Polimerleri ve Karakteristik Bağları.....	25
Çizelge2. Bazı katılma polimerleri.....	32
Çizelge3. Katılma ve Basamaklı Polimerizasyonun Tipik Özellikleri Açısından Karşılaştırılması.....	33
Çizelge4. Bazı Polimerlerin Termal Davranışları.....	44

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme ve dokuma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, jüt, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddeler kullanmışlardır.

1930'lardan başlamak üzere, özellikle 2.Dünya Savaşı'ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan bu malzemelerin, insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan iyi olan poli(metil metakrilat)'tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimyası, kimya yanında yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak gözükmektedir. Polimer kimyasında karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve

fiziksel temel kuram veya tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlüktür.[1]

İKİNCİ BÖLÜM

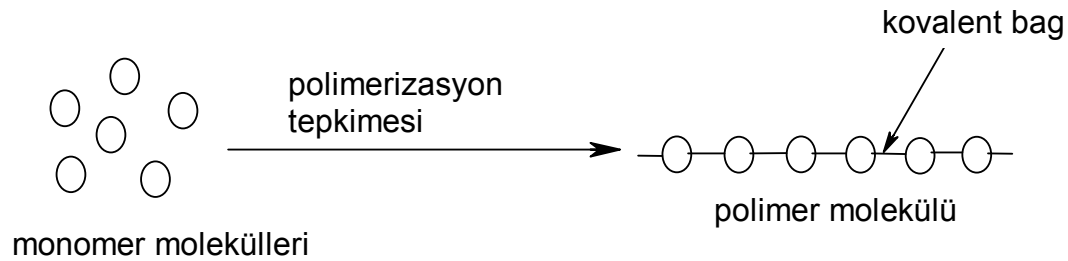
2.1. ÖN KAVRAMLAR

2.1.1. Monomer, Polimer

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

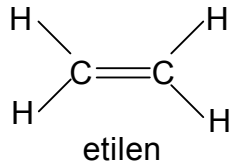
Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen –meros kelimelerinden türemiştir.

Monomer molekülleri, şekil 2.1’de basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde onlarca, yüzlerce, binlerce monomerden gelen birim bulunabilir.

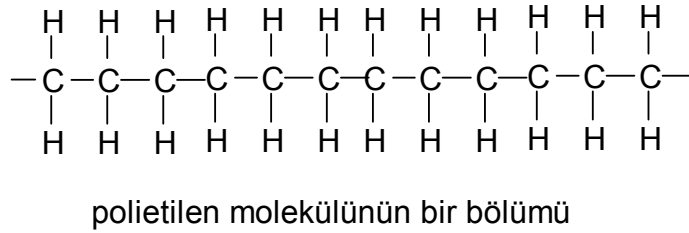


Şekil 2.1. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer moleküllerini oluştururlar.

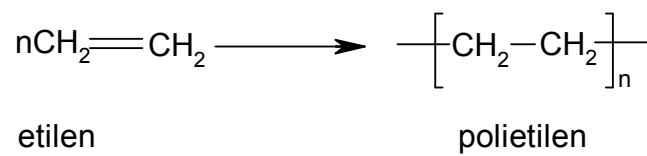
Polietilen, büyük boyutlarda üretimi yapılan önemli ticari polimerlerden birisidir. Ülkemizde, Petkim-Aliğa ve Petkim-Yarımca Petrokimya Komplekslerinde “Petilen” ticari adıyla üretilir. Daha çok; sera örtüleri, hortum, boru, plastik poşetler, bidonlar, deterjan şişeleri türü malzemelerin yapımında kullanılır. Polietilen üretiminin temel girdisi, petrol rafinerilerinden sağlanan gaz halindeki etilen monomeridir.



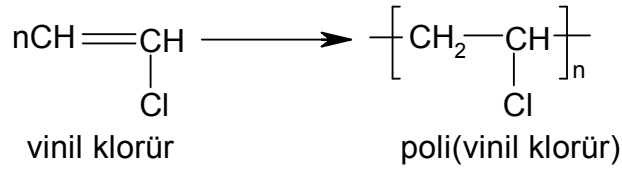
Etilen molekülleri, şekil 2.1’deki gösterime benzer şekilde, birbirlerine bağlanırlar ve aşağıda küçük bir parçası gösterilen polietilen molekülüne dönüşürler.



Polietilen yapısının yukarıdaki gibi verilmesi yanlış olmamakla birlikte, oldukça uzun bir gösterim şeklidir. Etilenden çıkılarak polietilenin sentez tepkimesi (etilenin polimerizasyonu), en genel ve kısa haliyle aşağıdaki biçimde yazılır.



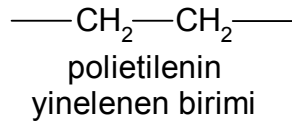
Etilenin polimerizasyonu için yazılan bu tepkime, başka monomerlerin polimerizasyonuna da uygulanabilir. Örneğin, vinil klorür monomerinden,



tepkimesiyle son yıllarda özellikle pencere kasalarının yapımında kullanılan poli(vinil klorür) (PVC) elde edilir.

2.1.2. Yinelenen Birim

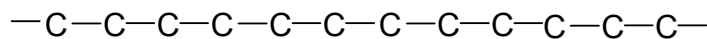
Polietilenin kimyasal gösteriminde, parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim (veya mer) denir. Yinelenen birimlerin yan yana yazılması ile polimer molekülüne geçilir.



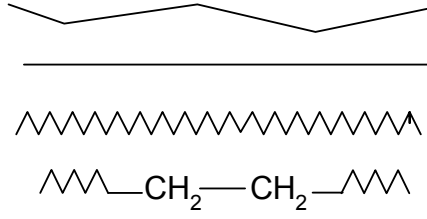
2.1.3. Polimer Zinciri

Çok sayıda monomerin birleşmesiyle oluşan herhangi bir polimer molekülü bir zincire, monomer molekülleri ise zinciri oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer molekülleri için iriliklerinden dolayı makromolekül adlandırılması da sıkça yapılmaktadır.

Polimer molekülleri (zincirleri) farklı biçim ve yazılımlarla gösterilebilir. Bunlardan bazıları polietilen örnek alınarak şekil 1.2.'de verilmiştir. Polietilen zincirlerini oluşturan karbon atomları,

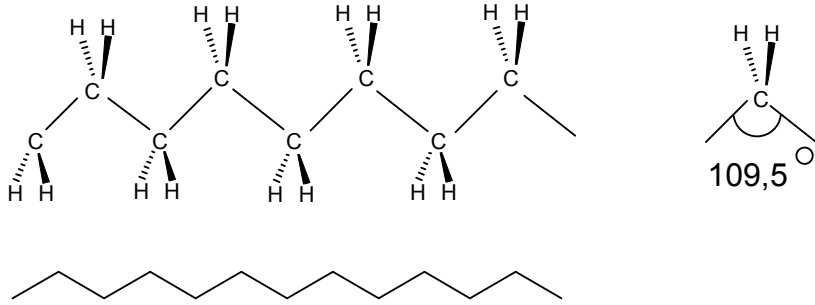


şeklinde bir doğru boyunca dizilmezler. Zincirler, karbon atomlarının sp^3 hibritleşmesi yaparak düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) geometrisinde düzenlenmesi sonucu oluşurlar.



Şekil 2.2. Polimer zincirlerinin kısa gösterim şekilleri (polietilen örnek alınmıştır).

Bu düzenlemeye bağlı olarak polimer zincirleri zig-zag görüntüsünde bir biçim alır.(Şekil 2.3) Düzgün dörtyüzlü geometrisinde, karbon-karbon bağı uzunluğu 0,154 nm kadardır. Zig-zag diziliminde, iki karbon arasındaki uzaklığın bir doğru üzerine izdüşümü yaklaşık 0,126 nm'ye iner. Bu veriden, 10 karbon atomu ve 9 karbon-karbon bağı bulunan dekan molekülünün tam uzamış haldeki boyunun 1,134 nm olduğu hesaplanır. Polietilen zincirlerinde çok sayıda etilen birimleri bulunur ve 1000 etilen molekülünün bulunduğu gerilmiş bir polietilen zincirinin boyu 125,874 nm uzunluğuna erişir. Bu hesaplamada, 1000 etilen molekülünün birleşmesiyle oluşmuş polietilen zincirinin, dekan molekülünden yaklaşık 125 kat daha uzun olabileceği görülmektedir.



Şekil 2.3.Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisine uygun zig-zag dizilişi. Her bir karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapar.

2.1.4. Zincir Konformasyonu

Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketleriyle alabileceği her türlü geometrik düzenlemeyi kapsar (bağ kırılması olmadan). Polimer zincirleri buldukları koşullara göre (çözelti,eriyik gibi) bağlar etrafındaki dönmelerle değişik konformasyonlara girerler. Belli bir yükseklikten yere defalarca bırakılan bir zincir

parçasının alacağı her bir yeni şekil, polimer moleküllerinin farklı konformasyon yapılarına örneklerdir.

Şekilleri göz önüne alınarak polimer zincirlerine yönelik iki uç konformasyon tanımlanabilir. Bunlardan birisi, zincirin tam uzamış halidir ve iki ucundan çekilerek gerilmiş bir zincir parçası bu konformasyona karşılık gelir. Zincirlerin tam büzülmüş hali (yumak gibi) diğer uç konformasyon türüdür. Tam büzülmüş konformasyon, avuç içinde sıkıca yuvarlanmış zincir parçasına benzetilebilir.

Polimer zincirlerinin tam uzamış ya da tam büzülmüş konformasyonlarda bulunabilme olasılığı bulunsa da, genelde bu iki uç konformasyon arasındaki geometridirler. Şekil 2.4'te tam uzamış ve büzülmüş konformasyonlar verilmiştir.



tam uzamış (çubuk)

tam büzülmüş(yumak)

Şekil 2.4.

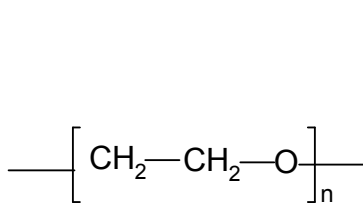
Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar. Tam uzamış ve tam büzülmüş geometri iki uç konformasyonu gösterir.

2.1.5. Ana Zincir, Yan Grup

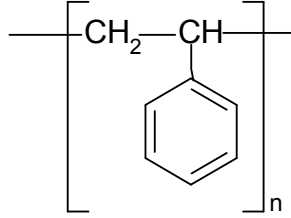
Polimer molekülü boyunca birbirine bağlanarak molekülün ana iskeletini oluşturan atomlar dizisine “ana zincir” adı verilir. Polietilen , polistiren, politetrafloretilen gibi polimerlerin ana zincirlerinde karbon atomları bulunurken, poli(etilen oksit) ana zincirlerinde karbonla birlikte oksijen atomları yer alır.

Polimerlerin ana zincirlerindeki atomlara ayrıca “yan grup” denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır. Polietilen ve poli(etilen oksit)’te yan gruplar hidrojen atomları, politetrafloretilende flor atomlarıdır. Bu örneklerdeki gibi yan grupları benzer olan polimer sayısı fazla değildir, çoğu polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir.

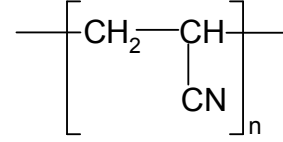
Örneğin, hidrojenle birlikte polistirende fenil, poliakrilonitrilde siyano, polipropilende metil yan grupları vardır. Polimerlerin ana zincirleri boyunca yüzlerce, binlerce atom bulunurken yan gruplardaki atom sayısı azdır.



poli(etilen oksit)



polistiren

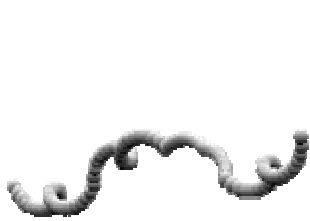


poliakrilonitril

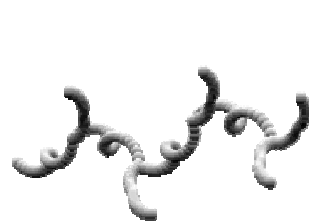
2.1.6. Doğrusal, Dallanmış ve Çapraz Bağlı Polimer

Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere “doğrusal polimer” denir. Bu polimerlerin ana zincirleri, kovalent bağlarla zincirlere de bağlı değildir. Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler.

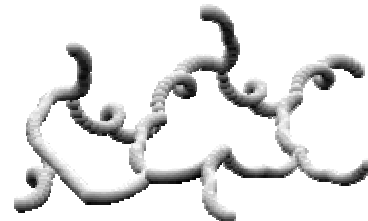
Bazı polimerlerin ana zincirlerine, kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır. “Dallanmış polimerler” adı verilen bu polimerlerin zincirleri, polimerizasyon sırasında dallanmaya yol açan yan tepkimeler ya da ikincil tepkimeler sonucu oluşur. Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirinden farklı olabilir veya bu yan dalların üzerlerinde ayrıca başka dallarda bulunabilir. Yan gruplar yan dal değildir.



Doğrusal polimer



Dallanmış polimer



Çapraz bağlı (ağ yapılı) polimer

Şekil 2.5. Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri. Ağ-yapılı polimerler erimez ve çözünmezler.

Dallanmış polimerlerin özellikleri, genelde doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin, dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünebilirler. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerinden farklıdır. Yan dalların engellemesi nedeniyle kristallenme eğilimlerinin zayıflığı açısından da doğrusal polimerlerinden ayrılırlar.

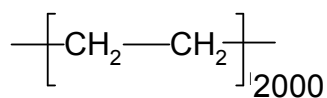
Doğrusal ve dallanmış polimerlerin zincirleri arasında kovalent bağ düzeyinde bir etkileşim bulunmaz. Bazı polimerlerin ana zincirleri birbirine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır.”Çapraz bağlı polimer” denilen bu polimerlerde çapraz bağın yoğun olması “ağ-yapılı” polimer yapısına yol açar. Ağ yapılı polimerlerde tüm zincirler birbirlerine kovalent bağlarla bağlı olduğu için sistem bir tek molekül gibi düşünülebilir. Ağ-yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi, tüm polimer örneğinin harekete zorlanması anlamına gelir.

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler. Şişme oranı, çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır ve yoğun çapraz bağlanmada polimer çözücülerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz, kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir.

2.1.7. Mol Kütleleri

Polietilen gösteriminde parantez dışında sağ altta yer alan –n- simgesi, 1 tane polietilen molekülünde bulunan ortalama yinelenen birim sayısına karşılık gelir.

Yapısı,



şeklinde verilen polietilen örneğinde, 1 zincirin ortalama 2000 tane etilen molekülünün birleşmesiyle oluştuğu anlaşılır. Böyle bir polietilen örneğindeki 1 polimer zincirinin (molekülünün) kütlesi ve mol kütlesi aşağıdaki adımlar izlenerek hesaplanır.

Etilenin mol kütlesi (28g/mol) Avagadro sayısına (N) bölüldüğünde, 1 etilen molekülünün kütlesi elde edilir. Her zincirde, bu kütleye sahip ortalama 2000 tane birim bulunacağından örnek polietilenin 1 molekülünün mol kütlesi,

$$(28/N) \times 2000$$

İşlemine eşittir.

1 mol polimer, Avagadro sayısı kadar polimer zinciri anlamına geldiğinden,

$$(28/N) \times 2000 \times N$$

$$28 \times 2000 = 56000 \text{ g/mol}$$

İşlemlerle polietilenin mol kütlesi (M_p) 56000 g/mol olarak bulunur. Bu değer, polimer zincirlerinin sayısı göz önüne alınarak hesaplandığından polietilenin “sayıca-ortalama mol kütlesine” karşılık gelir (M_n) ve birimi g/mol’dür.

Polimerlerin sentezi sırasında polimerizasyon ortamında oluşacak zincirlerin uzunluğu kontrol edilemez. Polimerizasyonun her aşamasında farklı büyüklüklerde polimer molekülleri bulunur ve polimerizasyon sonunda elde edilecek polimer için de aynı durum geçerlidir. Bu nedenle, polimerler için verilen mol kütlesi değerleri kesin değil ortalama sayılardır. Yukarıda incelenen polietilen örneği içerisinde, yinelenen birim sayısı tam 2000’e eşit olan zincirler bulunabilse de, bu zincirlerin sayısı istatistiksel olasılık kadardır.

Üç ayrı polietilen örneği,

- | | |
|---------|---|
| 1.örnek | 50 ve 3950 yinelenen birim |
| 2.örnek | 1999 ve 2001 yinelenen örnek |
| 3.örnek | 250, 1200, 2800 ve 3750 yinelenen birim |

Taşıyan zincirlerin eşit sayıda karıştırılmasıyla hazırlırsa, her üç örneğin ortalama yinelenen birim sayıları ve sayıca-ortalama mol kütleleri yukarıda incelenen örnekle aynı olacaktır. ($M_n=56000$)

Polimerlerin mol kütlelerinin büyüklükleri, polimerin türüne ve kullanım yerine bağlı olarak değişir. Ticari poli(vinil klorürün) mol kütlesi 100 000, polistirenin 300 000, poliamitlerin 15 000, poli(etilen teraftalat)ın 20 000 dolayındadır. Normal doğrusal polietilenin mol kütlesi 300 000 - 500 000 arasında değişmekte, ultra-yüksek mol kütleli polietilenin mol kütlesi ise 3 000 000 – 6 000 000 gibi değerlere çıkabilmektedir.

2.2.Ek Kavramlar

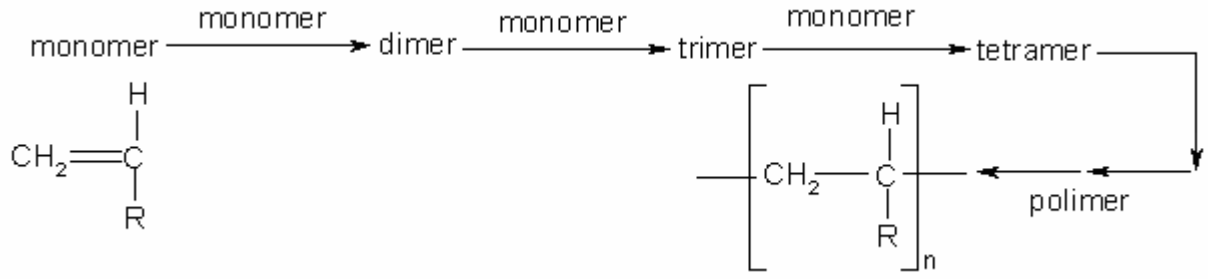
2.2.1. Başlatıcı

Basamaklı polimerizasyon tepkimeleri genelde katalizörler kullanılarak hızlandırılır. Örneğin, poliestereleşme tepkimeleri asitlerle katalizlenir. Katalizör olarak kullanılan asit, katalizör tanımına uyarak yalnız tepkimeyi hızlandırır ve tepkime sonunda kimyasal yapısı değişmeden ortamda kalır.

Çoğu katılma polimerizasyonu ise, “başlatıcı” adı verilen kimyasal bileşiklerden yararlanılarak başlatılır. Benzoil peroksit yaygın kullanılan bir başlatıcıdır. Polimerizasyonun başlamasını sağlayan benzoil oksid radikalleri oluşurken benzoil peroksitin yapısı bozunur. Ayrıca, benzoil oksid radikalleri polimer zincirlerine katılabilirler. Bu nedenle, başlatıcılar bir katalizör değildir. Uygulamada, başlatıcı ve katalizör kavramları birbiri yerine sıkça kullanılmaktadır.

2.2.2. Oligomer

Katılma polimerizasyonunda serbest radikal ve monomer etkileşimiyle oluşan ilk monomerik aktif merkez, diğer bir monomer birimini katarak dimere dönüşür. Dimer bir başka monomer molekülünü katarak trimer, trimer bir monomer daha katarak tetramer verir ve bu tepkimeler iri bir polimer molekülü oluşturacak şekilde ilerler.(Şekil 2.6.)

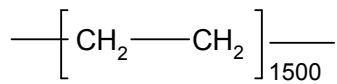


Şekil 2.6. Radikalik katılma polimerizasyonunda monomerler hızla ve tek tek aktif polimer zincirlerine katılırlar.

Dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine “oligomer” adı verilir. Genel bir kural olmamakla beraber yinelenen birim sayısı 10’dan büyük olan sistemler polimer olarak düşünülür. Düşük mol kütleli polimerler ve oligomerler, belli bir mekaniksel dayanımın arandığı alanlarda kullanılmazlar.[1]

2.2.3. Polimerizasyon Derecesi

Polimerizasyon derecesi kavramı katılma polimerleri ve iki çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerler için farklı değerlendirilir. Katılma polimerlerinde polimerizasyon derecesi (D_p) tanımı, zincir başına düşen ortalama monomer molekülü sayısı (yinelenen birim veya monomer kalıntısı sayısı) şeklinde yapılır. Bu nedenle, katılma polimerlerinde yinelenen birim sayısına karşılık gelen -n- simgesi polimerizasyon derecesine doğrudan eşittir. Polimerlere yönelik verilen polimerizasyon derecesi değerleri, mol kütlelerine benzer şekilde ortalama sayılardır. Aşağıda polimerizasyon derecesi 1500 olan polietilen gösterilmiştir.



$$D_p = 1500$$

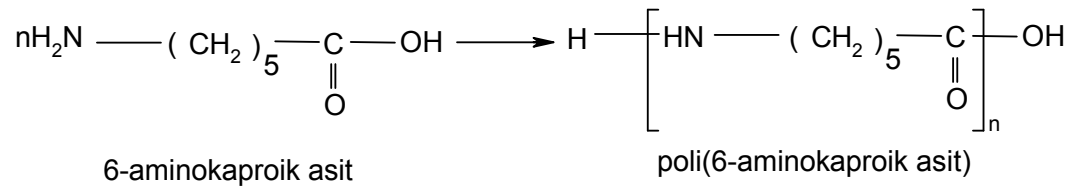
Monomer molekülleri katılma polimerizasyonunun ilerlediği ortamda bulunan aktif zincirlere kütlelerinde bir değişiklik olmadan katılırlar. Bu özellik nedeniyle katılma polimerlerinin mol kütlesi (M_p), D_p ile doğrudan monomerin mol kütlelerinin (M_m) (yinelenen birimin mol kütleleriyle aynıdır) çarpımından hesaplanır.

$$M_p = D_p \times M_m$$

Örneğin, polimerizasyon derecesi 2000 olan polietilenin mol kütlesi aşağıdaki işlemle 56000 olarak bulunur. Katılma polimerlerine yönelik bu tür hesaplamalar yapılırken, başlatıcıdan (veya başka malküllerden) gelen zincir uçlarındaki kalıntılar göz önüne alınmaz.

$$M_p = D_p \times M_m = 28 \times 2000 = 56000$$

Tek çıkış maddeleri kullanılarak sentezlenen basamaklı polimerlerde, polimerin yinelenen biriminin ve kullanılan monomerin mol kütleleri farklıdır. Bu nedenle, polimerin mol kütlesi yinelenen birimin mol kütlesi (M_o) ile D_p 'nin çarpımından hesaplanır. Zincir sonlarındaki fonksiyonel gruplar bilindiğinden, incelikli sonuçlar arandığında fonksiyonel grup kütlesi de bu çarpıma eklenebilir. Poli(6-aminokaproik asit), 6-aminokaproik asitten,



tepkimesi ile sentezlenir. Poli(6-aminokaproik asit)'in yinelenen biriminin mol kütlesi 113 g/mol'dür. Polimerizasyon derecesi 200 olan bu polimerin mol kütlesi, polimer zincirlerinin uçlarındaki -H ve -OH grupları göz önüne alınarak,

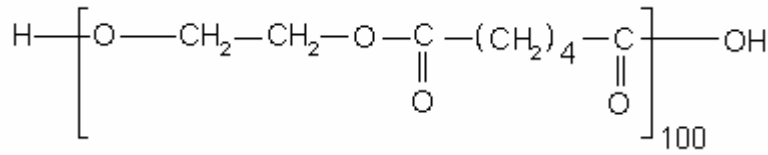
$$M_p = D_p \times M_o + 18 = (200 \times 113) + 18 = 22618$$

İşlemlerle yaklaşık 22600 olarak hesaplanır. Daha önce de vurgulandığı gibi polimerlerin mol kütleleri kesin değil ortalama sayılardır. Bu özelliklerinden dolayı polimerlerin mol kütleleri verilirken dikkat edilmeli ve yuvarlama yapılmış sayılar halinde sonuçlar yazılmalıdır.

İki farklı çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerlerde polimerizasyon derecesi, bir zincirde bulunan "ortalama yapısal birim sayısı" şeklinde tanımlanır. Bu tür basamaklı polimerlerin her bir yinelenen biriminde iki çıkış maddesinden gelen iki farklı yapısal birim bulunacaktır. Bu anlamda ortalama yapısal birim, iki çıkış maddesi kalıntısından türemiş iki

yeni özdeş yapı olarak düşünülmelidir ve yapısal birimin kütlesi, iki çıkış maddesi kalıntısının kütlelerinin ortalamasına eşittir.

Yinelenen birim sayısı 100 olan poli(etilen adipat)'ın bir zincirinde, 100 tanesi etilen glikol'den ve 100 tanesi adipik asitten gelen toplam 200 kalıntı (yapısal birim) yer alır. Bu nedenle polimerizasyon derecesi 200'dür.



Poli(etilen adipat)'ın yinelenen biriminin mol kütlesi 172 g/mol olduğundan “yapısal biriminin mol kütlesi” bunun yarısına eşittir. ($M_{\text{oyb}} = 86$ g/mol). Polimerizasyon derecesi 200 olan bu polimerin mol kütlesi ise, zincirlerin ucundaki gruplar göz önüne alınarak yapılacak hesaplamayla,

$$M_p = D_p \times M_{\text{oyb}} + 18 = (200 \times 86) + 18 = 17\,200$$

şeklinde bulunur.

Ticari polimerlerin D_p değerleri geniş bir aralıkta değişir. Poli(etilen tereftalat) (poliester) 200, poliamitlerin 250, polistirenin 300, poli(vinil klorür)ün 1500 dolayında iken; ultra-yüksek mol kütleli polietilende D_p , 10000'e kadar yükselir.[2]

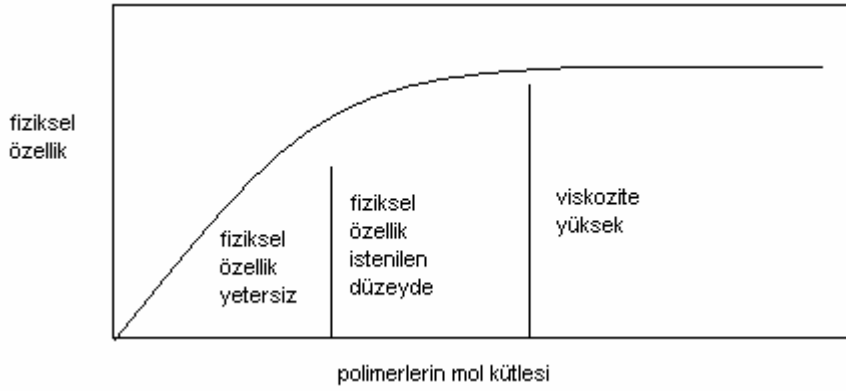
2.2.4. Yüksek Polimer, Düşük Polimer

Polimerler, mol kütlelerinin büyüklüğü açısından “yüksek polimerler” ve “düşük polimerler” şeklinde iki gruba ayrılırlar. Kesin bir sınır olmamakla birlikte mol kütlesi 10 000 – 20 000'den daha küçük olan polimerlere düşük polimer, daha büyük mol kütleli polimerlere yüksek polimer denir.

Polimer zincirlerinde bulunan ortalama yinelenen birim sayısı belli bir büyüklüğe ulaştığında polimerin yoğunluk, kırma indisi, kopma dayanımı gibi fiziksel özellikleri mol kütesinden bağımsız bir davranışa geçer.(Şekil 2.7.) Bu kritik D_p değeri de, düşük ya da

yüksek polimerler için bir ayırım sınırı olarak kullanılmaktadır. Polimerden polimere değişebilen sınır D_p 'nin büyüklüğü poliamitlerde 40, selülozda 60, vinil polimerlerinde 100 dolayındadır.

Polimerlerin mol kütledeki artış, polimer çözeltilerinin ve polimer eriyiklerinin viskozitesini yükselterek polimerin işlenmesini zorlaştırır. Bu nedenle, polimer fiziksel özelliklerinin daha fazla değişmeyeceği ilk mol kütlesi yakınlığında elde edilen ürün kullanım açısından yeterlidir.

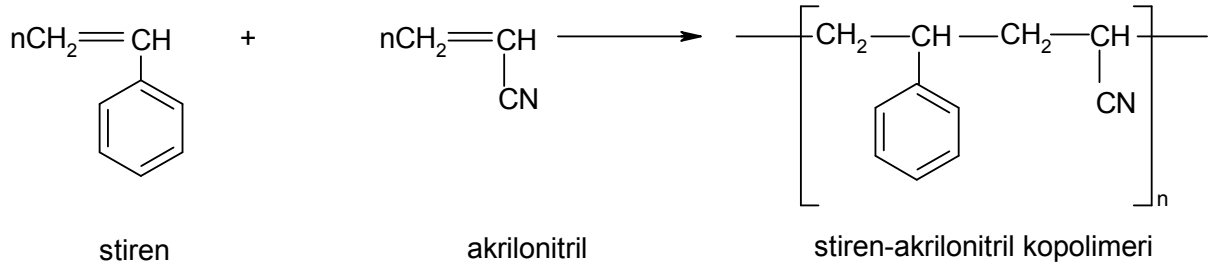


Şekil 2.7. Polimerlerin kırma indisi, yoğunluk, kopma dayanımı gibi fiziksel özelliklerinin mol kütlesiyle değişimi.

2.2.5. Homopolimer, Kopolimer

“Homopolimer”, tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere verilen addır. Örneğin, saf haldeki polietilen, polistiren, politetrafloretilen, poli(vinil klorür) polimerleri birer homopolimerdir.

Kopolimer, zincirlerinde kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunan polimerdir. Akrilonitril ve stiren monomerlerinin birlikte polimerizasyonu, zincirler üzerinde akrilonitril ve stiren birimlerinin yer aldığı aşağıdaki kopolimeri verir. Bu kopolimerin Luran, Tyril ticari adlarıyla üretimi yapılmaktadır.



Stiren-bütadien kauçuğu (SBR) olarak bilinen stiren ve bütadienin kopolimeri Ülkemizde Petkim tarafından üretilmektedir. Kopolimer zincirlerinde kimyasal yapıları farklı üç polimer bulunursa terpolimer tanımlaması kullanılır. Akrilonitril, bütadien ve stirenden ABS olarak kısaltılan ticari kopolimer hazırlanır. İki çıkış maddesinden sentezlenen ve yinelenen birimlerinde iki farklı kalıntı bulunan poli(etilen teraftalat)'ı poli(hekzametilen adipamit) gibi kondensasyon polimerleri kopolimer değil homopolimer grubunda incelenir.[1]

2.2.5.1. Kopolimer Türleri

Kopolimerlerin çeşitlerini üçe ayırabiliriz.

a-) Ardışık Kopolimer: Ardışık kopolimerde, A ve B monomer birimleri polimer zincirinde bir A bir B olacak şekilde sıralanmıştır. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerinin özelliklerinden farklıdır.

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-

b-) Blok Kopolimer: Blok kopolimerler kimyasal yapısı farklı iki homopolimer zincirinin uçlarından birbirine bağlanmasıyla oluşur. A ve B monomerlerinin verdiği iki bloklu kopolimerde, zincirin bir parçasında A monomer bloğu, diğer kısmında ise B monomer bloğu yer alır.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-

c-) Düzensiz Kopolimer: Bu tip kopolimerde, A ve B monomer birimlerinin zincir boyunca sıralanmalarında belli bir düzen yoktur. Düzensiz kopolimerlerin özellikleri çoğu kez kendisini oluşturan homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.[2]

-A-A-B-B-B-A-B-A-B-B-A-B-A-B-A-A-B-B-

2.2.6. Termoplastik

Termoplastik, ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir kavramdır. Plastik kelimesini karşılayan polimer grubunu oluşturur ve kullanım alanları geniştir. Polietilen, polistiren, poli(vinil klorür), poli(etilen teraftalat), poli(hekzametilen adipamit), polipropilen; termoplastik davranışlı ticari polimerlerden bazılarıdır.

Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir, zincirler arası çapraz bağ gözlenmez. Polimer zincirlerini küçük moleküller için de geçerli olan London kuvvetleri (0-1,5 kcal/mol), polar etkileşimler (1,5-3 kcal/mol) ve hidrojen bağları (3-7 kcal/mol) bir arada tutar.

Moleküller arasında gözlenen ve yukarıda sözü edilen etkileşimlere “Van der Waals kuvvetleri” veya moleküller arası kuvvetler denir. Çoğu kez Van der Waals kuvvetleri tanımı, London kuvvetleri yerine de kullanılmaktadır. Hidrojen bağları güçlü bir polar etkileşimdir. Polimer zincirleri arasındaki ikincil etkileşimler, çözücü veya ısı etkisi ile kırılabilirler. Bu nedenle termoplastikler, uygun çözücülerde çözünürler ve ısıtıldıklarında erirler. Termoplastik polimerler daha çok; plastik bardaklar, çöp ve alışveriş poşetleri, oyuncaklar, tükenmez kalem gövdeleri, şişe kapakları, ambalaj amaçlı filmler türü ürünlerin yapımında kullanılır.

Isıl kararlılığı iyi olan polipropilen ve poli(fenilen oksit) gibi polimerler, ısı sterilizasyona dayanıklılığın arandığı alanlarda; optik özellikleri iyi olan polistiren ve poli(metil metakrilat) ışık geçirgenliğinin önemli olduğu yerlerde; üstün kimyasal direnci ve yüksek sürtünme katsayısı nedeni ile politetrafloroetilen koruyucu giyim eşyalarının hazırlanmasında ve mutfak eşyalarının yapımında kullanılmaktadır.

Termoplastikler üretildikten sonra genelde küçük tanecikler (cips, granül, pelet) haline getirilerek torbalanır ve pazarlanır. Cips, şekillendirilmiş eşya veya malzemenin üretileceği yere taşınır, polimer eritilir ve uygun yöntemlerle (kalıplama, lif çekme gibi) şekillendirilir. Termoplastiklerden yapılmış malzemeler kullanımlarından sonra toplanarak yeniden eritilerek işlenebilirler.

2.2.7. Termoset Polimer ve Reçine

Termosetler, zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ-yapı), ısı ile eritemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit polimerleri termosetlere örnektir.

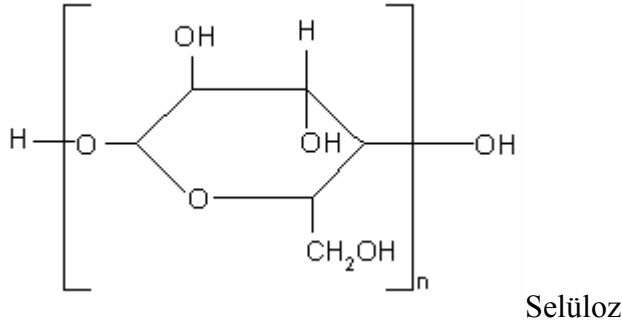
Termosetlerin polimerizasyonu genelde iki aşamada tamamlanarak üretilecek eşya ya da malzeme elde edilir. İlk aşamada mol kütlesi 500-5000 arası değişen düşük mol kütleli doğrusal bir polimer hazırlanır.(önpolimer). Önpolimer içerisine boya gibi çeşitli katkı maddeleri katılır ve viskoz sıvı görünümünde bir karışım elde edilir. Kalıplama işleminden sonra kullanılabilir termoset malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvıya “reçine” denir. Bu adlandırmadan dolayı termoset polimerler yerine, “termoset reçineler” tanımlaması daha yaygın kullanılmaktadır. Reçine tanımlaması, daha sonra eritilerek şekillendirilecek olan termoplastik granülleri için de kullanılmaktadır.

İkinci aşamada reçine uygun kalıplara konarak; radikalik başlatıcı kullanımı, ısı, ışın gibi etkilerle çapraz bağlı yapıya dönüştürülür. Telefon kutuları, bilgisayar klavyesi, televizyon kabinleri, mutfaklarda kullanılan melamin tabaklar termoset polimerlerden yapılmış malzemelerdir. Bu malzemelerin eritilip yeniden şekillendirilmesi söz konusu değildir.

2.2.8. Doğal Polimer

Doğal polimerler, doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir ve insanlar her dönem bu polimerleri değişik alanlarda kullanmışlardır. Çok farklı doğal polimer vardır. Bitki ve

ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğada en bol bulunan polimerdir, pamuğun temel bileşeni de selülozdur.



Selüloz gibi genelde doğal polimerlerin önemli bir kısmı canlıların yapısında yer alır. Yün, saç, tırnak; protein yapısındaki doğal polimerlere örneklerdir. Canlılarda ayrıca polimerik yapıda olan karbonhidratlar, deoksiribonükleik asitler ve ribonükleik asitler bulunur. Canlıların hareketlilik, yaşlanma, duyu gibi özelliklerinden sorumlu olan bu polimerlere “biyopolimerler” denir.

Bazı durumlarda, uygun işlemlerle doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilir ve başka özelliklere sahip polimerler hazırlanır. Örneğin, çözünmez karakterdeki selülozun hidroksil gruplarının tamamına yakınının asetillenmesiyle, çözünebilir selüloz triasetat elde edilir. Benzer şekilde selülozun nitrolanması, çözünebilir selüloz nitrat verir. Doğal polimerlerden çıkılarak yapılarının değiştirilmesiyle elde edilen bu tür polimerlere yarı-sentetik polimerler adı verilir. Sentetik polimerler ise uygun monomer veya çıkış maddeleri kullanılarak insanlar tarafından hazırlanır. Sentetik polimerlere yönelik zaman içerisinde geliştirilmiş olan her türlü analiz teknikleri, test yöntemleri ve bilgi birikimleri doğal polimerlere uygulanabilir.

2.2.9. Polimer Kompozitleri

Kompozit tanımı, en genel anlamıyla, iki veya daha fazla farklı maddenin (veya malzemenin) kullanım amacına yönelik karıştırılması veya belli bir düzende bir araya getirilmesiyle hazırlanan sistemler için kullanılır. Kompoziti oluşturan madde ya da malzemeler arasında birincil kimyasal etkileşimler bulunmaz.

Kompozitlerin hazırlanmasında temel amaç, farklı maddelerin iyi özelliklerini bir malzeme altında toplayabilmektir. Örneğin, inşaat yapımında kullanılan beton; çimento, çakıl, kumdan hazırlanmış bir kompozit malzemedir. İnşaatlarda beton dökümü sırasında çoğu kez takviye amacıyla demir çubuklardan da yararlanır ve yeni bir kompozit malzemeye geçilir.

Polimer-metal, polimer-seramik, türü çeşitli kompozit sistemleri yanında polimer-polimer kompozitleri de hazırlanmakta ve yaygın kullanılmaktadır. Örneğin, iki pamuk dokuma arasına kauçuktan yapılmış bir tabakanın yerleştirilip ısı altında sıkıştırılmasıyla hazırlanan üç katmanlı bir polimer-polimer kompozit yağmurluk olarak kullanılır. Kauçuk bileşen sudan etkilenmeyi önlerken, pamuk dokuma giyim kolaylığı sağlar.

Günümüzde polimerik kompozitlerin hazırlanmasında yaygın olarak lifsel maddelerden yararlanır (lif takviyeli veya katkılı kompozitler). Fiberglas olarak bilinen lif takviyeli kompozit, stiren ve doymamış bir poliesterin uygun yöntemlerle cam lifler ya da dokumalar üzerinde polimerleştirilmesiyle hazırlanır. Poliesterdeki doymamış bağlar üzerinden gerçekleşen çapraz bağlanma sonucu, içerisine cam lif ya da dokuma gömülmüş mekanik özellikleri daha iyi olan termoset ürünler ele geçer.[1]

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

3. POLİMERLERİN SENTEZİ

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından;

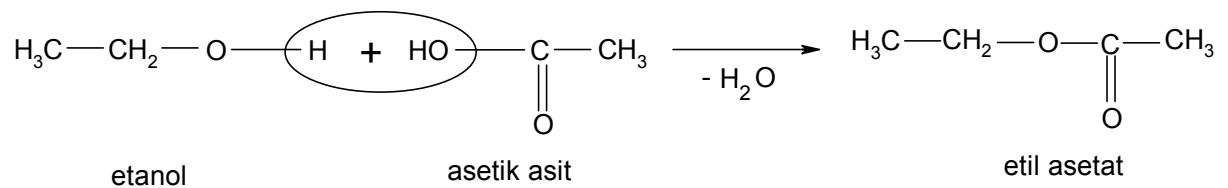
- 1) Basamaklı (kondensasyon) Polimerizasyon
- 2) Katılma (zincir) Polimerizasyonu

3.1. Basamaklı (Kondensasyon) Polimerizasyon

Basamaklı polimerler; kondensasyon, Micheal Katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu türü organik tepkimelerle hızlandırılabilir. Bu tepkimeler içerisinde en sık kullanılanı ve laboratuvar ya da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu **kondensasyon** tepkimeleridir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez “kondensasyon polimerizasyonu” kavramı kullanılır.

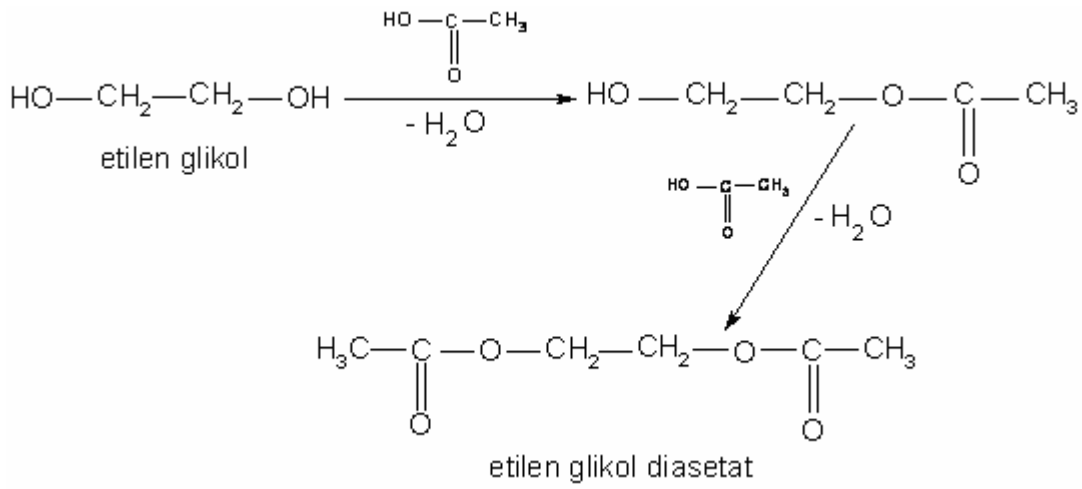
Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır.

Monofonksiyonel bir alkol olan etil alkol ve monofonksiyonel bir asit olan asetik asit,



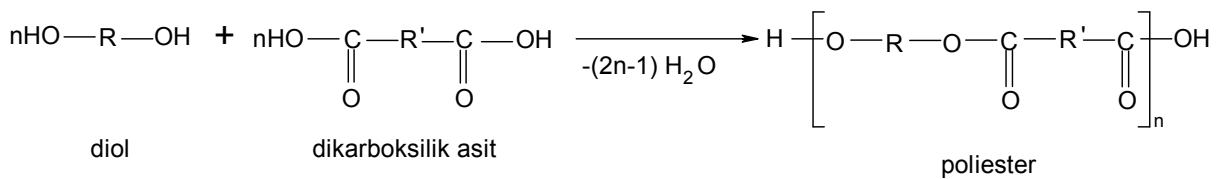
şeklinde ilerleyen kondensasyon tepkimesiyle etil asetat verirler. Tepkime sırasında bir su molekülü açığa çıkar. Ürün olan etil asetatın üzerinde kondensasyon tepkimesi koşullarında yeniden tepkimeye girebilecek fonksiyonel grup kalmadığı için yeniden etanol veya asetik asitle etkileşemez.

Alkol veya karboksilik asitten birisi bifonksiyonel seçilirse, örneğin etil alkol yerine etilen glikol kullanılırsa, yukarıda verilen kondensasyon tepkimesi,

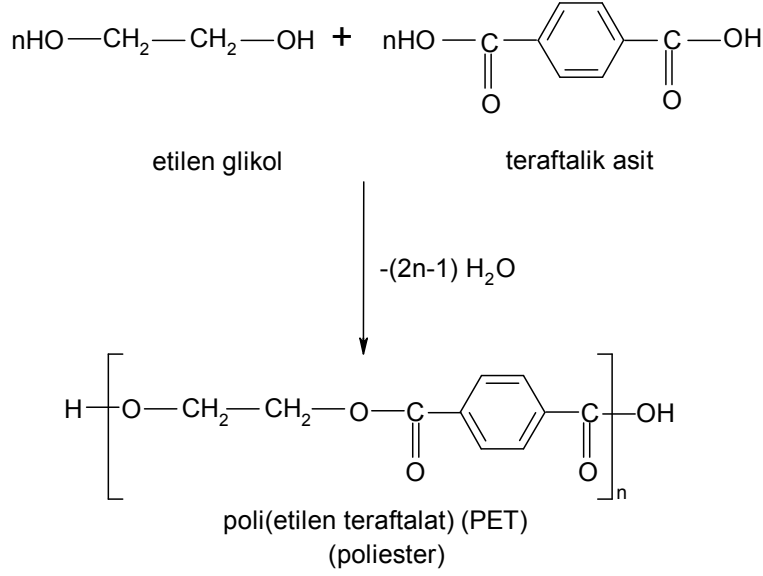


şeklinde bir adım daha ilerler. Tepkime sonucu daha yüksek mol kütleli bir ester olan etilen glikol diasetat elde edilir. Ancak, etilen glikol diasetatta, ileri kondensasyon tepkimesine girebilecek fonksiyonel grup yoktur ve tepkime bu adımdan öteye gidemez.

Çıkış maddelerinin her ikisinin de bifonksiyonel seçilmesi halinde (diol ve dikarboksilik asit gibi) her tepkime adımında oluşan yeni molekül iki fonksiyonel grup taşıyacaktır. Bu fonksiyonel grupların her ikisi -OH veya -COOH olabileceği gibi, birisi -OH diğeri -COOH'da olabilir. Böyle bir molekül kondensasyonu sürdürülebilir ve sonuçta aşağıda verilen genel tepkimeye uygun olarak yüksek mol kütleli polimer (poliester) sentezlenir.

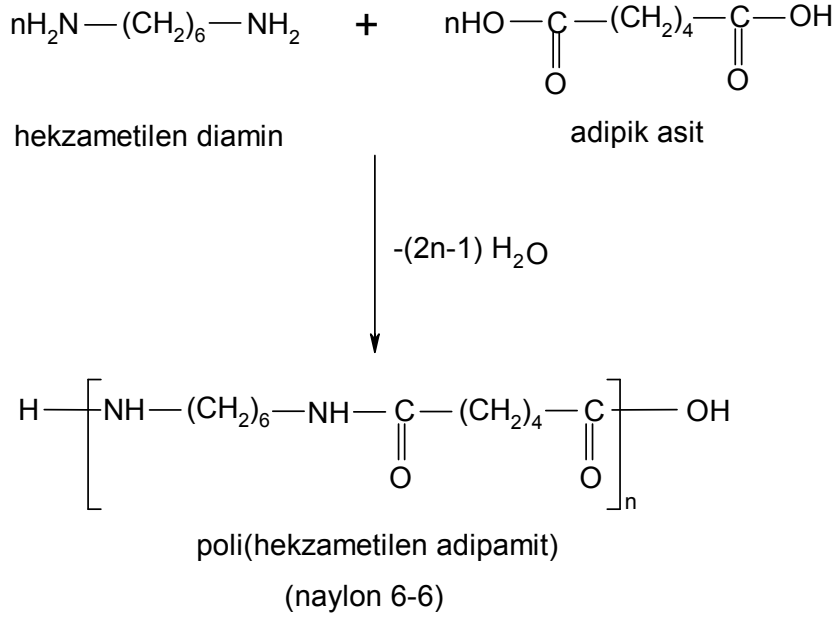


Önemli ticari poliestere yapıdaki polimerlerden birisi olan poli(etilenteraftalat) (PET), etilen glikol ve teraftalik asit (veya dimetil teraftalat) arasındaki polikondensasyon tepkimesiyle sentezlenir.

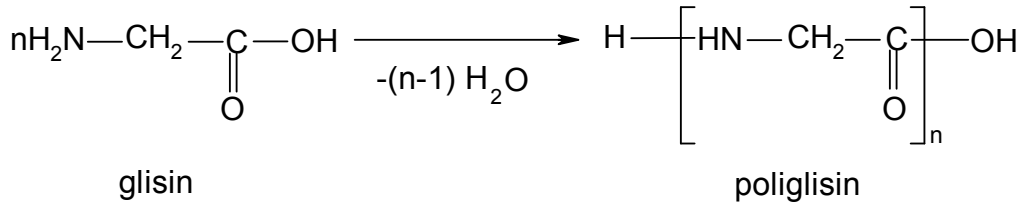


Poliamitler, bir başka önemli basamaklı polimer grubunu oluşturur. Naylon geleneksel adıyla bilinen poliamitler, daiminler ile karboksilik asitlerin kondensasyonundan sentezlenebilirler. Naylon 6-6, heksametilen diamin ve adipik asit arasındaki polikondensasyondan elde edilen poli(heksametilen adipamit) polimeridir.

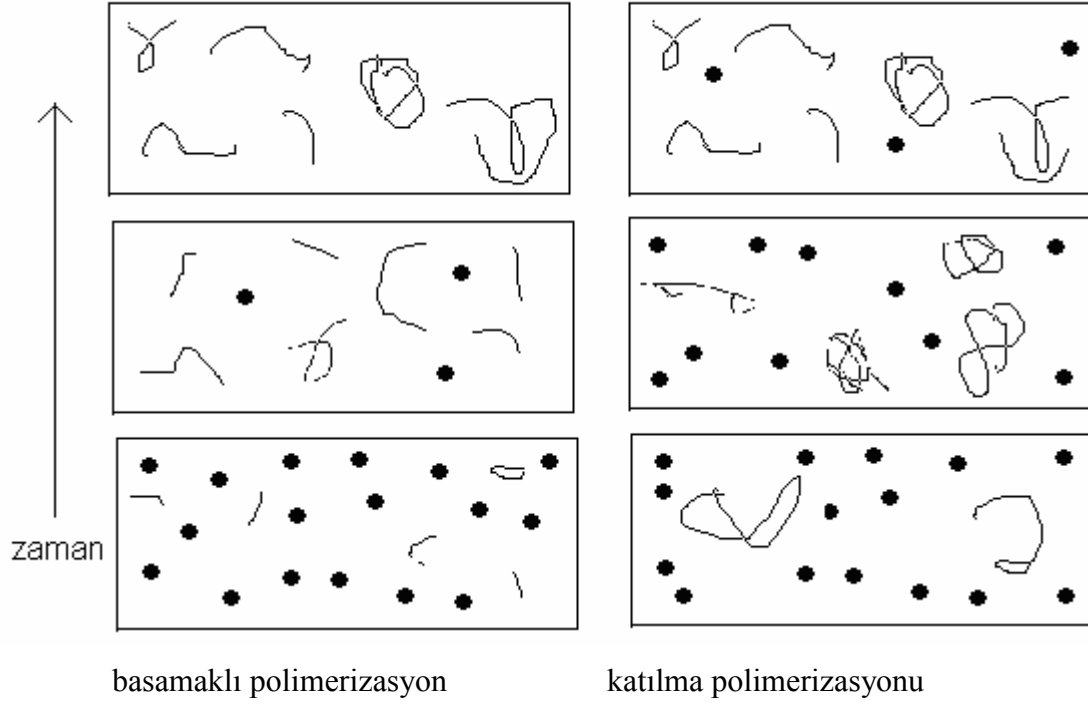
Naylon 6-6 adlandırmasındaki ilk sayı diaminin, ikincisi dikarboksilik asitin karbon sayısına karşılık gelir.



Yukarıda verilen poliester ve poliamit sentez tepkimelerinde, farklı fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekülden çıkılarak polimere geçilmiştir. Polikondensasyon tepkimeleri, kondensasyon tepkimesine girebilecek iki fonksiyonel grubu birlikte taşıyan bir moleküle de gerçekleştirilebilir. Bir aminoasit olan glisin üzerinde $-\text{NH}_2$ ve $-\text{COOH}$ grupları bulunur. Glisin, bu grupların katıldığı kondensasyon tepkimeleriyle polimerleşerek poliglisin verir.



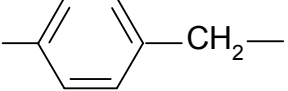
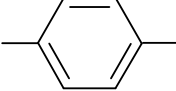
Bu ana kadar incelenen polikondensasyon tepkimelerinden görüleceği gibi, polimer zincirlerinin büyümeleri adım adım ve yavaş bir şekilde ilerler. Örneğin, glisin polikondensasyonundaki ilk tepkimede, iki glisin molekülü birleşir ve daha sonra bu yeni molekül, glisin molekülü veya kendisi gibi bir başka molekül ile tepkimeye girebilir. Polimerizasyon benzer tepkimelerin yinelenmesiyle ard arda ilerleyerek zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyonun başlamasından sonra belli bir aşamada monomer, dimer türü küçük moleküller kalmaz, yüksek mol kütleli polimer ise ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir. Ayrıca polimerizasyonun her aşamasında ortamda farklı boylarda zincirler bulunur (Şekil3.1). Sözü edilen davranışlar, basamaklı polimerizasyonun tipik özellikleridir.



Şekil 3.1. Basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonunun herhangi bir aşamasında ortamda bulunan moleküllerin büyüklükleri açısından karşılaştırılması. Basamaklı polimerizasyon ortamında farklı büyüklükte moleküller, katılma polimerizasyonunda ise monomer molekülleri ve uzun polimer zincirleri bulunur.

Basamaklı polimerlerin zincirleri boyunca, bazı temel kimyasal bağlar yinelenir. Poli(etilen tereftalat)'ta ester, naylon 6-6 ve poliglisinde amit bağları yinelenen kimyasal bağlardır. Bu bağların kimyasal yapısı göz önüne alınarak basamaklı polimerler ayrıca kendi içlerinde gruplandırılırlar.[1]

Çizelge 1. Bazı Kondensasyon Polimerleri ve Karakteristik Bağları.

Polimer	karakteristik bağ	Polimer	karakteristik bağ
Poliester	—O—C— \parallel O	üre-formaldehit	$\text{—NH—CH}_2\text{—}$
Poliamidit	—NH—C— \parallel O	melamin-formaldehit	$\text{—NH—CH}_2\text{—}$
Protein, yün, ipek	—NH—C— \parallel O	selüloz	—O—C—
Poliüretan	—NH—C—O— \parallel O	polikarbonat	—O—C—O— \parallel O
Poliasetal	$\text{—CH}_2\text{—O—R—O—}$	polieter	—O—
Fenol-formaldehit		Poliarilen	

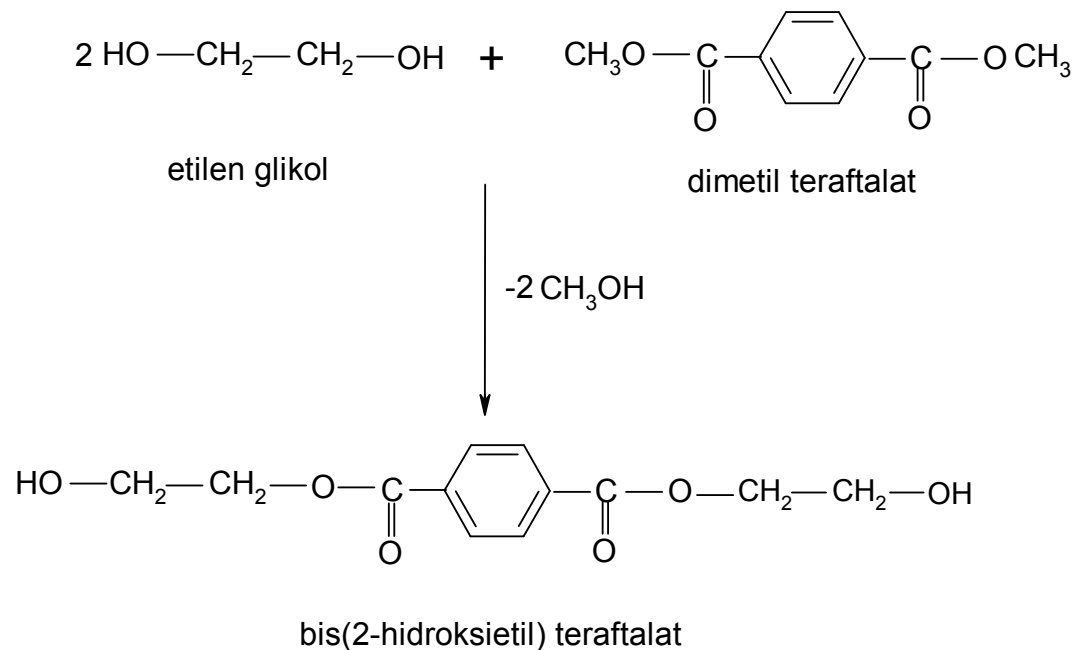
3.1.1.Poliester Üretimi

Carothers, lif üretmek amacıyla ilk kez adipik asit ve etilen glikol gibi maddeler kullanarak doğrusal alifatik poliestерler sentezlenmiştir. Carothers'in bu çalışmaları lif üretimine uygun olmayan düşük mol kütleli, kristalitesi yetersiz ve ütüleme sıcaklığına dayanmayan ürünler vermiştir.

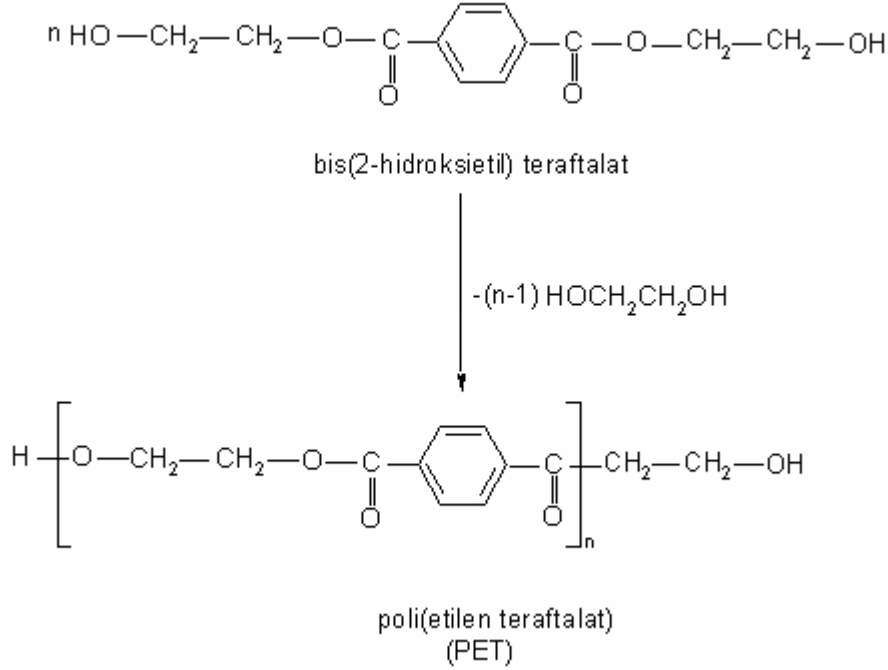
Araştırmalarını ester değişim tepkimeleri üzerine yönlendiren Carothers, etilen glikol ile dimetil tereftalat arasındaki iki aşamalı ester değişim tepkimesiyle, bugün de poli(etilen tereftalat) (PET) üretiminde kullanılmakta olan yöntemi geliştirmiştir. Daha önce de vurgulandığı gibi ester değişim tepkimeleri yüksek mol kütleli kondensasyon polimeri elde etme yollarından birisidir.

Etilen glikol ve dimetil tereftalattan çıkılarak poli(etilen tereftalat) sentezi iki aşamada yürütülür.

İlk aşamada, etilen glikol fazla alınarak kalsiyum asetat ve antimon trioksit gibi katalizörler yanında 200 °C dolayında gerçekleştirilen aşağıdaki ester değişim tepkimesiyle dimerler, bis(2-hidroksietil) tereftalat elde edilir. Tepkime ortamında -OH son grupları taşıyan düşük mol kütleli poliestерler de oluşur. Tepkime yan ürünü olan metanol ortamdan sürekli uzaklaştırılmalıdır.



İkinci aşamada, sıcaklık 238 °C dolayına çıkartılarak ester değişim tepkimesi sürdürülür ve kondensasyon tamamlanır. Bis(2-hidroksietil) teraftalatın katıldığı ester değişim tepkimesi aşağıda verilmiştir. Bu aşamada tepkime yan ürünü etilen glikoldür. Ester değişim tepkimesi denge üzerinden ilerlediğinden, yüksek mol kütleli polimer eldesi için yan ürün olan etilen glikolün kontrollü şekilde sistemden uzaklaştırılması gerekir



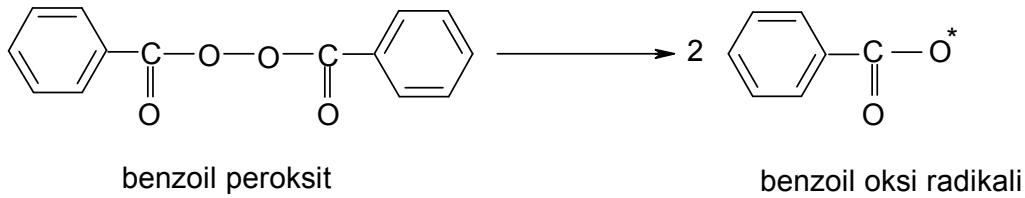
Poli(etilen teraftalat), 260-270 °C dolayında erir. Lif yapımında uygundur ve önemli bir kısmı lif olarak tüketilir. Ayrıca çeşitli kalıplanmış parçaların, sıvıların konduğu plastik şişelerin (plastik su şişeleri gibi) ve filmlerin yapımında da kullanılır.

3.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

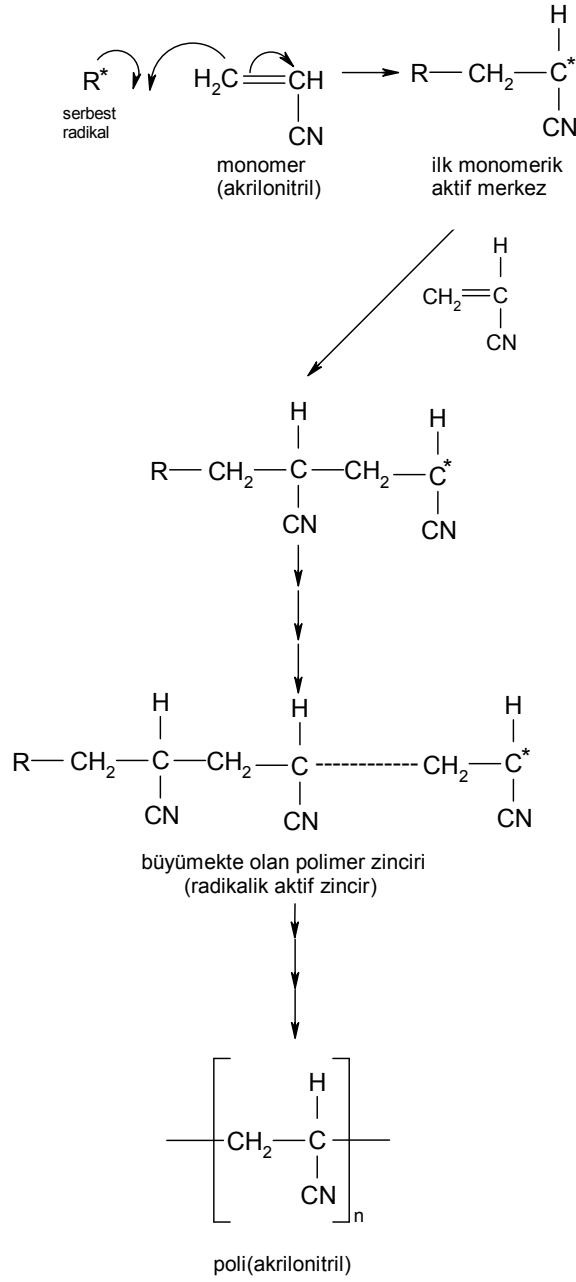
Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.(şekil 3.2.)

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanmaktır. Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Örneğin, benzoil peroksit (BPO), azobisisobütironitril (AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar.

Ticari polimerlerden polistiren, radikalik katılma polimerizasyona yatkın bir monomer olan stirenin katılma polimerizasyonu ile üretilir. Stirenin toluende hazırlanan çözeltisine az miktarda benzoil peroksit katıldıktan sonra (monomere göre kütlece yaklaşık %1) karışım 70-80 °C dolayına ısıtılırsa; benzoil peroksit, aşağıdaki tepkimeyle parçalanır ve iki benzoil oksid radikali verir.



Benzoil oksid radikali (kısaca R•) daha sonra, monomerin π -elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Bu yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif zincire ard arda katılmasıyla ilerler. Sözü edilen adımlar akrilonitrilin polimerizasyonu örneği alınarak aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi.

Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbiriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilir iken, katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

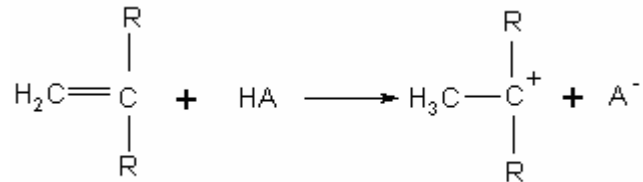
Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri adı verilen tepkimelerle aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler, aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin aktif iki zincir, uçlarındaki radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan kendilerinden daha uzun bir ölü polimer zincirine dönüşebilir. Aktif

zincirlerin birisinden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu), bir başka sonlanma türüdür.

Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır. Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) katılma polimerizasyonuna uygun monomerlerdir.

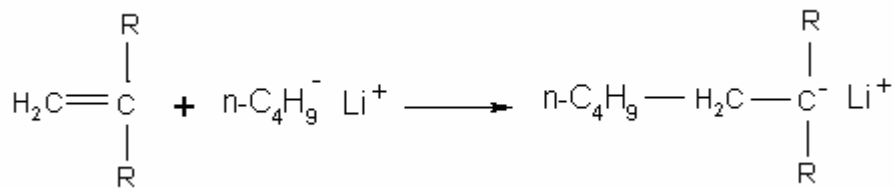
Katılma polimerizasyonu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de gerçekleşebilir (iyonik katılma polimerizasyonu). İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir.

Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Polimerizasyon ortamında bir viniliden monomeri yanında HA şeklinde gösterilen bir protonoik asit bulunursa,

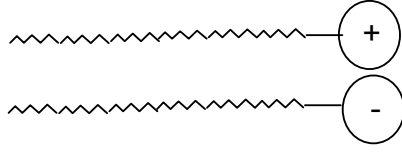


tepkimesiyle monomere bir proton aktarılır ve ilk katyonik aktif merkez oluşur.

Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler (genellikle karbanyon). Anyonik polimerizasyonu etkin başlatabilen bileşiklerden birisi n-bütillityumdur. n-bütillityumun bütill kısmı, monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturur.



İyonik polimerizasyon tepkimesine giren monomer molekülleri katyonik ve anyonik aktif merkezlere şekil 3.2 'de radikalik katılma için verilen örneğe benzer şekilde ard arda katılırlar ve aşağıda basitçe gösterilen aktif polimer zincirlerine dönüşürler.[1]



katyonik polimerizasyon

anyonik polimerizasyon

Çizelge 2. Bazı katılma polimerleri.[5]

monomer	polimer
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{H} \end{array}$ etilen	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{H}}{\text{CH}} \right]_n$ polietilen
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ stiren	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$ polistiren
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ vinil klorür	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$ poli(vinil klorür)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CN} \end{array}$ akrilonitril	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} \right]_n$ poliakrilonitril
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ propilen	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$ polipropilen
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ izobütülen	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$ poliizobütülen

Çizelge 3. Katılma ve basamaklı polimerizasyonun tipik özellikleri açısından karşılaştırılması.[1]

Basamaklı Polimerizasyon	Katılma Polimerizasyonu
Ortamda bulunan herhangi iki molekül tepkimeye girerek zinciri büyütür.	Yalnız aktif polimer zincirleri monomer katarsa zincir büyür.
Önce iki molekül tepkimeye girer ve dimer oluşturur; dimer, monomerle tepkimeye girerek trimer ya da başka bir dimerle tepkimeye girerek tetramer verir ve zincirler bu şekilde büyümeyi sürdürür.	Monomerler hızla aktif merkezlere ard arda katılırlar.
Polimerizasyon belli bir süre ilerledikten sonra ortamda çıkış maddesi (veya monomer) kalmaz, $D_p=10$ olduğunda başlangıçta alınan çıkış maddesinin %99'u harcanır.	Monomer her zaman ortamda bulunur ve derişimi tepkime süresince azalır.
Polimerizasyon süresince polimerin mol kütlesi sürekli artar.	Yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonunun ilk anlarında oluşur ve tepkime boyunca da polimerin mol kütlesi fazla değişmez.
Yüksek mol kütleli polimer eldesi için uzun polimerizasyon süresi gerekir.	Yüksek dönüşümler için uzun polimerizasyon süresi gerekir, ancak bu sürenin polimerin mol kütlesi üzerine etkisi önemsizdir.
Polimerizasyon ortamındaki her molekül türü birbiriyle tepkimeye girebilir.	Yalnız radikalik türler birbirleriyle veya diğer moleküllerle tepkimeye girebilir.

Polimerizasyon süresince polimerizasyon ortamında her büyüklükte polimer zinciri vardır.

Polimerizasyon süresince ortamda monomer, yüksek mol kütleli polimer ve büyüyen aktif zincirler bulunur.

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

4.POLİMERLERİN MOLEKÜL AĞIRLIKLARI VE BELİRLEME YÖNTEMLERİ

Polimerizasyon reaksiyonlarında; reaksiyon ortamındaki monomerler polimer zincirini oluşturmak üzere birbirleriyle tamamen rastlantısal olarak tepkime verirlerken, polimer zincirinin sonlanması da tamamen rastlantısal olup, zincirlerdeki monomer birimlerinin sayısı birbirlerinden farklıdır. Bu nedenle ister doğal ister yapay olarak elde edilsin ortaya çıkan ürün çeşitli moleküler ağırlıklardaki polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu yüzden polimerler için bir moleküler ağırlık dağılımından ve ortalama bir molekül ağırlığından söz etmek gerekir. Polimerlerin molekül ağırlık ortalamaları moleküler ağırlığın elde edilmesine göre dört kategoride incelenir.

Molekül Ağırlığı Türü

Belirleme Yöntemi

Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n)

- Kaynama noktası yükselmesi
- Donma noktası alçalması
- Buhar basıncı düşmesi
- Osmotik basınç
- Son grup analizleri

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w)

Işık saçılması yöntemi

Viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v)

Viskozite ölçümleri

z-ortalama molekül ağırlığı (M_z)

Ultrasantrifüj yöntemi

Yukarıda verilen sayısal özelliklerden yararlanarak molekül ağırlığı belirleme yöntemleri küçük moleküllü maddelere de uygulanabilir. Son grup analizleri ve viskozite ölçümleri gibi yöntemler sadece polimerlerde kullanılabilir. Bu molekül ağırlığı belirleme yöntemleri aynı polimer için farklı sonuçlar verir. İri moleküllü, zor çözünen ve buhar fazına geçmeyen polimerlerin molekül ağırlığını belirlemek kolay değildir. Molekül ağırlığı türlerinin deneysel olarak bulunabilmesi için polimerlerin çözelti halinde olması gerekir. Bundan dolayı polimerin iyi bir çözücüsü bulunmalıdır.

4.1. Polimerlerin Çözünmesi

Polimerlerin çözünmesi iki aşamada olur. İlk aşamada çözücü moleküllerinin polimer içine difüzyonu sonucu, polimer şişmiş jel yapısına geçer. Doğrusal dallanmış ve az oranda çapraz bağ içeren bütün polimerlerde bu ilk aşama meydana gelir. İkinci aşama ise şişmiş jel gerçek bir çözelti oluşturacak şekilde dağılır. Yoğun çapraz bağ içeren polimerlerde ikinci aşama gözlenmez ve hiçbir çözücüde çözünmezler.

Genelde polimerler benzer benzeri çözer kuralı ile fiziksel ve kimyasal özellikleri kendine yakın olan çözücülerde çözünürler. Örneğin polistiren kendi yapısına yakın olan toluen, etil benzen gibi maddelerde, poli(metil metakrilat) asetonda kolayca çözünür. Polimerlerin çözünmesi bazen günler hatta haftalarca sürebilir.[1]

4.2. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

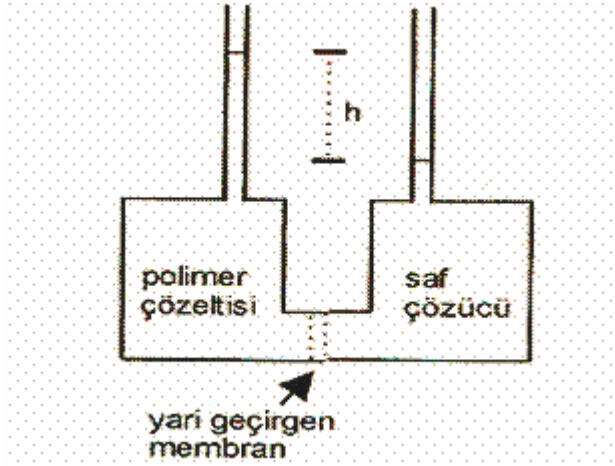
Çözeltilerde gözlenen buhar basıncı düşmesi, kaynama noktası yükselmesi (ebülyoskopi), donma noktası alçalması (kriyoskopi) ve osmotik basınç gibi özellikler yalnızca çözeltide çözünen maddenin molekül sayılarından etkilenir. Örneğin, çözelti ve çözücünün donma noktaları arasındaki sıcaklık farkı, K_d çözücünün donma noktası alçalma sabitini, m molaliteyi göstermek üzere,

$\Delta T = K_d m$ bağıntısıyla hesaplanabilir.

Bu bağıntıdan aynı çözücü içerisinde molekül ağırlığı 10 g/mol ve 100 000 g/mol olan iki ayrı maddenin 0,1'er molal çözeltileri kullanılarak hesaplanan donma noktası alçalması değerlerinin aynı olacağı görülebilir. İkinci maddenin her bir molekülünün ağırlığı diğerlerinin 10 000 katı olduğu halde, çözeltideki molekül sayıları eşit olduğu için aynı sıcaklık farkı bulunmuştur. Bu tür molekül sayısına bağlı olarak değişen özelliklere sayısal (koligatif) özellikler denir. Bu özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri "sayıca ortalama molekül ağırlığını" verir.

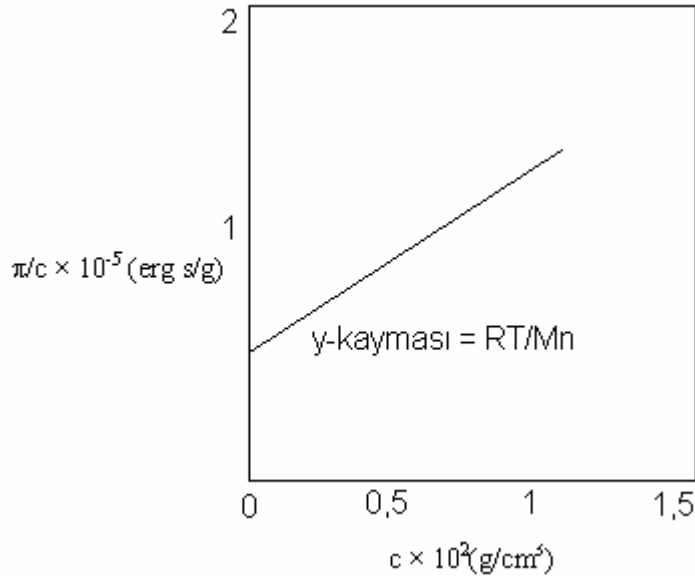
4.2.1. Osmotik Basınç

Bir polimer çözeltisinin osmotik basıncı aşağıdaki şekilde verilen düzenek ile belirlenebilir. Sistem polimer moleküllerinin diğer tarafına izin vermeyen, fakat çözücü moleküllerinin geçişine izin veren yarı geçirgen membran ile ayrılmış iki bölmeden oluşur. Sıcaklığı sabit tutulan sistemin bir bölümüne saf çözücü diğer bölümüne ise polimer çözeltisi konur. Kimyasal potansiyel farkı nedeniyle çözücü molekülleri yarı geçirgen membrandan polimer çözeltisinin bulunduğu bölmeye difüzyon ederler ve kılcalda sıvı seviyesi yükselir. Difüzyon, osmotik basınç (π dyn/cm³) denilen değere ulaşıldığında durur. Osmotik basınç değeri her iki bölmedeki kılcallar arasındaki sıvı seviyesi farkı (h: cm), yoğunluk (d: g/cm³) ve yer çekimi ivmesi (g: cm/s²) yardımıyla $\pi=h.d.g$ bağıntısından bulunabilir.



Şekil 4.1. Polimer çözeltilerinin osmotik basınç değerlerinin belirlenmesinde kullanılacak bir osmoz hücresinin şekli.

Osmotik basınç ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ilişkisi $\pi/c = R.T/Mn + B.c$ şeklindedir. Farklı derişimlerdeki polimer çözeltileri hazırlanıp osmotik basınç değerleri belirlendikten sonra π/c , c ye karşı grafiğe geçirilirse bir doğru elde edilir. Şekil 2.4'de verilen doğrunun y kaymasından polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı hesaplanır. (y kayması= RT/Mn) pratik olarak ise polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı otomatik membran osmometreler kullanılarak belirlenir.

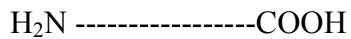
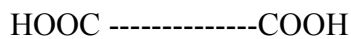


Şekil 4.2. Toluende hazırlanmış polistiren çözeltilerinin osmotik basınç derişim ilişkisi.

Diğer sayısal özelliklerdeki bağıntılar yardımıyla da polimerlerin molekül ağırlığı hesaplanabilir. Teorik olarak herhangi bir sayısal özellik polimerlerin molekül ağırlığının belirlenmesinde kullanılabilir ise de osmotik basınç yöntemi en iyi sonucu verir. Osmotik basınç yöntemi 20 000 – 1 000 000 g/mol arasındaki molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılabilir. Diğer koligatif özelliklerin polimerlerin molekül ağırlıklarının bulunmasında kullanımı sınırlıdır ve 3 000 – 4 000 g/mol değerinden küçük molekül ağırlıklarının ölçülmesinde faydalı olabilirler.

4.2.2. Son Grup Analizleri

Poliester, poliamit gibi basamaklı polimerlerde zincirlerin uçlarında bulunan son grup türleri bilinir. Bu tür polimerlerde yapılacak son grup analizleriyle sayıca ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Örneğin karboksil ve amin grubunu birlikte taşıyan $\text{NH}_2\text{-R-COOH}$ yapısındaki bir maddenin polimerizasyonu $\text{H-[-NH-R-CO-]}_n\text{-OH}$ formülüne uygun bir poliamit verir. Bu polimerlerde zincirler uç grup türleri açısından



$H_2N-----NH_2$, şeklinde üç ayrı olasılıkta bulunabilirler. Görüldüğü gibi toplam zincirlerde yer alan $-COOH$ grubu sayısı veya $-NH_2$ grubu sayısı toplam polimer zinciri sayısına eşittir. Uygun bir yöntemle bu son grupların birisi sayılırsa polimer örneğindeki zincir sayısı da elde edilmiş olur.

Örnek verilecek olursa; yukarıdaki polimerin 0,15 gramı bir çözücüde çözülüp, asit gruplarının analizi için 0,001 N NaOH'ten 5 cm³ harcanmış ise polimer örneğinin mol sayısı

Polimerdeki asit grubu mol sayısı = harcanan bazın mol sayısı

= $0,001 \times 5 \cdot 10^{-3} = 5 \cdot 10^{-6}$ mol polimer şeklinde hesaplanır.

Uygulamada kullanılan polimer miktarı 0,15 gram olduğuna ve bu miktar polimerin $5 \cdot 10^{-6}$ mol polimere karşılık geldiği bilindiğine göre polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı,

$M_n = 0,15 / 5 \cdot 10^{-6} = 30\ 000$ g/mol olur.

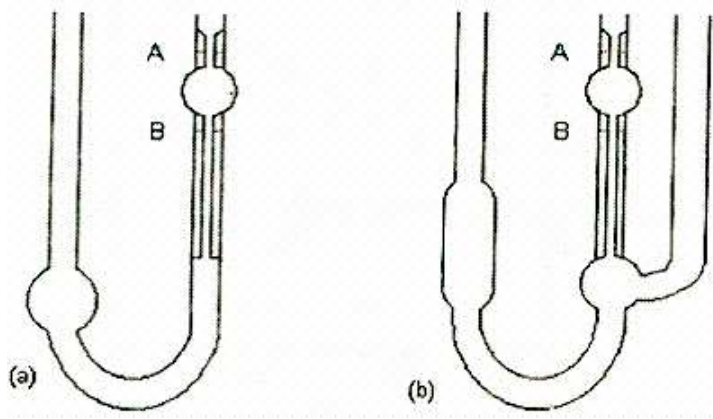
Son grup analizleri 10 000-40 000 g/mol sınırları arasındaki molekül ağırlığı ölçümleri için uygundur. Basamaklı polimerlerin molekül ağırlığı sınırlarının genelde 10 000-50 000 g/mol arasında olması ve polimer zincirlerinde belli son gruplar bulunması bu yöntemi daha avantajlı kılar.

4.3. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı belirlenirken genelde ışık saçılması yöntemi kullanılır. Monokromik bir ışık demeti madde ile karşılaşır, ışık madde tarafından absorplanabilir veya gelen ışık doğrultusuna göre her yönde saçılabilir. Saçılan ışık gelen ışık ile aynı dalga boyunda ise elastik saçılma, farklı dalga boylarında ise elastik olmayan saçılma meydana gelir. Gelen ışığın önemli bir oranı elastik saçılmaya uğrar. Elastik olmayan saçılma, polimer kimyasında da yararlı olan Raman spektroskopisi tekniğinin temelini oluşturur. Bir ışık demetinin seyreltik polimer çözeltilerinden geçmesi esnasında gözlenen elastik saçılma, saçılmaya neden olan taneciklerin sayısından çok büyüklüğüne karşı duyarlıdır. Bu nedenle yöntem polimerin ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını verir.

4.4. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri aynı ağırlıkta küçük molekül içeren çözeltilere göre oldukça yüksek değerdedir. Bundan faydalanarak polimerlerin viskozite ortalama molekül ağırlığı belirlenir. Staudinger 1920 yılında düşük derişimlerde bile polimer çözeltilerinin çözücü viskozitesine göre çok daha yüksek değerler aldığını gözlemlemiştir. Polimer çözeltilerinin viskozitesi; çözücü ve polimer türünden, polimerlerin molekül ağırlığından, polimer derişiminden ve sıcaklıktan etkilenir. Çözeltilerin viskozitelerinin belirlenmesinde aşağıda verilen Ostwald viskozimetresi veya onun değiştirilmiş bir şekli olan Ubbelohde viskozimetresi kullanılabilir.



Şekil 4.3. (a) Ostwald viskozimetresi (b) Ubbelohde viskozimetresi

Şekillerdeki kapilerler üzerinde işaretlenen A ve B noktaları arasındaki (V hacmindeki) bir çözeltili veya bir sıvının akış süresi (t) belirlenerek , Poiseuille bağıtısından sıvıların viskozite (η) hesaplanabilir.

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi p r^4}{8 \eta l}$$

r: Kapiler yarıçapı
l: Kapiler boyu
p: Çözeltilinin basıncı

4.5. Z-Ortalama Molekül Ağırlığı

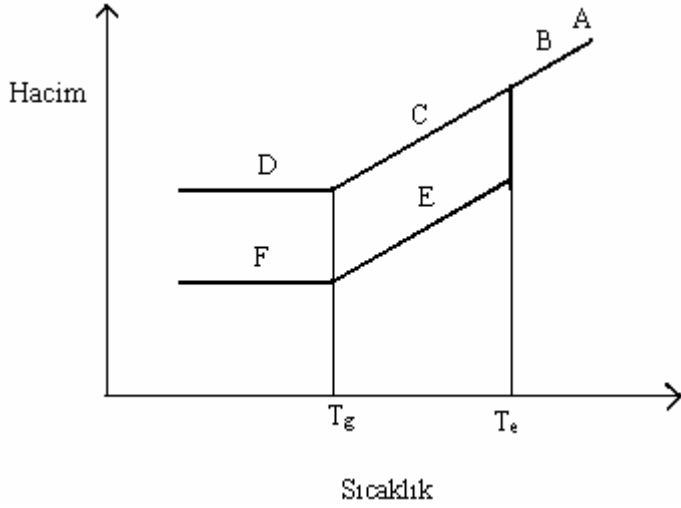
Fazlaca kullanılmayan bir molekül ağırlığı türüdür ve ultrasantrifüj yöntemi ile belirlenir. Santrifüj etkisi altındaki polimer çözeltilerinin iki ayrı özelliği molekül ağırlığı belirlenmesinde kullanılır. Farklı büyüklüklerdeki polimer molekülleri santrifüj etkisi altında değişik hızlarla santrifüj hücresinin tabanına doğru hareket eder. Sedimentasyon hızındaki bu farklılıktan ve polimerin kısmi hacmi yardımıyla molekül ağırlığı bulunur. İkinci olarak ise santrifüj etkisi ile santrifüj hücresi boyunca oluşan derişim gradientinden yararlanır. Homojen bir polimer çözeltilisinde bölgesel derişim farkları olmadığı için derişim gradienti her yönde sıfırdır. Santrifüjlenen çözeltide ise dönme noktası ve santrifüj hücresi tabanı arasında her düzeyde derişimler farklıdır. Bu derişim gradienti optik yöntemlerle ölçülerek polimerin molekül ağırlığı belirlenir.[8]

BEŞİNCİ BÖLÜM

5. ERİME NOKTASI (T_e), CAMSI GEÇİŞ NOKTASI (T_g)

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme (wriggling) evinimleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, öbürü ise camsılaşmadır. Bazı polimerlerde kristallenme önemli bir olay olduğu halde, bazılarında camsılaşma öne geçer. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca T_e (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir.

Düzgün bir molekül yapısı gösteren bir organik polimerin hacim sıcaklık davranışları aşağıdaki şekilde verilmiştir. Erimiş halde bulunan sıcak bir polimer soğutulursa, T_e sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar ve genellikle bir miktar amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Organik polimer hızla soğutulursa, polimerin çoğu kristallenmeksizin T_e sıcaklığının altına inebilir. Bu durumda, termodinamik bakımından yarı kararlı (metastable) aşırı-soğumuş, amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin dönüp bükülme evinimleri sürdürüldüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha düşürülürse, moleküllerin evinimleri gitgide yavaşlar ve camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında durur. Şimdi polimer, sert, kırılğan, camsı bir katı durumunu alır.



Şekil 5.1. Kristallenebilen polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri. (A) sıvı bölgesi, (B) bir miktar esneklik gösteren sıvı, (C) kauçuksu bölge, (D) camsı bölge, (E) kauçuk, (F) camsı bir matris içindeki kristaller.

Öte yandan T_g sıcaklığının üstünde ve altında, kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır. T_g 'nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. T_g ve T_m sıcaklıkları arasında ise, kristaller yumuşak amorf bir ortam içinde bulunur. Amorf kütlelerin kesri büyükse, bu sistem, yumuşak amorf bir matris içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde, kırılman olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Polimer zinciri çeşitli yapı birimlerinden oluşursa (yinelene birimleri farklı bir kopolimerde olduğu gibi), düzgün olmayan zincir parçalarının bir kristal örgüsüne yerleşmeleri olasılığı bulunmayabilir. Bu durumda sürekli amorf bir polimer söz konusudur. Böyle bir polimerin hacim-sıcaklık davranışı yukarıdaki şekilde'deki abcd eğrisini izler. T_g camsı geçiş sıcaklığı gözlenir, ancak kristallenme belirtisi yoktur.

Bir polimer örneğinin her iki termal geçişi (T_m ve T_g) ya da bunlardan sadece birini, göstermesi bu polimerin morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümü ile kristal polimerler ise sadece T_m geçişi gösterir. Polimerlerin çoğu T_m sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde, T_m değerleri düşük ise, T_g değerlerinin de genellikle düşük olduğu; T_m yükseldikçe T_g 'nin de yükseldiği görülür.[3]

Çizelge 4. Bazı Polimerlerin Termal Davranışları [7]

Polimer	Yinelenen birim	T_e(°C)	T_g(°C)
Polietilen	— CH ₂ CH ₂ —	137	-115
Poli(metilen oksit)	— CH ₂ O —	181	- 85
Polipropilen	— CH ₂ CH(CH ₃) —	176	- 20
Poli(vinil klorür)	— CH ₂ CHCl —	212	81
Polistiren	— CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ —	240	100
Poli(metil metakrilat)	— CH ₂ C(CH ₃)(COOCH ₃) —	200	105
Poli(ε-kaprolaktam)	— (CH ₂) ₅ CONH —	223	50
Poli(hekzametilen adipamid)	— NH(CH ₂) ₆ NHCO(CH ₂) ₄ CO —	265	53
Poli(etilen tereftalat)	— OCH ₂ CH ₂ OCO C ₆ H ₄ CO —	265	69
Doğal kauçuk	— CH ₂ C (CH ₃)=CHCH ₂ —	14	- 73
Poliizobütilen	— CH ₂ C (CH ₃) ₂ —	44	- 73
Poliakrilonitril	— CH ₂ — CH(CN) —	317	105

ALTINCI BÖLÜM

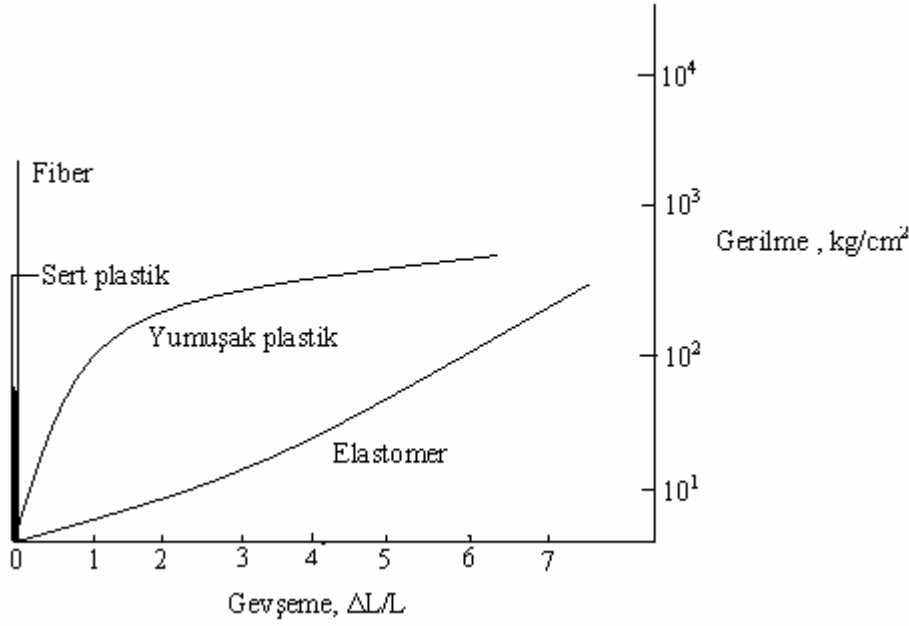
6. POLİMERİK MADDELERİN ENDÜSTRİDE KULLANILMASI

6.1. Plastikler, Fiberler, Elastomerler

Endüstride ve çağdaş insanın yaşamında önemli yer tutan polimerik maddeler çok değişik yapılar ve özellikler gösterirler. Bazı polimerlerin yararlılığı bu maddelerin elektriksel özelliklerine dayanır. Bu tür polimerler, elektriksel yalıtkan, dielektrik kapasitörü ya da mikrodalga aygıtlarının parçalarında kullanılırlar. Bazı polimerlerin üstün optik özellikleri önem taşır. Bu polimerlerden uçak camları, güvenlik camlarının iç katmanları yapılır. Bazı plastikler ve elastomerler, operasyonla insan vücudunun çalışmayan organları yerine konur. Bu tür maddelerin biyokimyasal davranışları bu amacı karşılamalıdır. Örneğin, organizma ile reaksiyon vermemeleri, gerektiğinde denetlenen koşullarda ayrıştırılarak vücuttan atılmaları sağlanabilmelidir. Polimerik maddeler ısı yalıtkanı olarak da geniş ölçüde kullanılabilirler. Bu durumda termal özellikler önem kazanır.

Polimerik maddelerin en önemli yanı, bu maddelerin doğal ürünler yerine materyal olarak kullanılmasına olanak sağlayan mekanik özellikleridir. Bir polimerin mekaniksel davranışları gerilme-gevşeme (stress-strain) özellikleri özellikleri ile incelenir. Bu amaçla, bir doğrultuda gerilen polimer örneğinin kopma noktasına kadar uzaması sırasındaki davranışı gözlenir. Gerilme, polimer örneğinin birim alanına uygulanan kuvveti; gevşeme ise, örneğin bu kuvvetin etkisi ile uzamasını belirtir. (örneğin başlangıçtaki boyu L ise, gevşeme $\Delta L/L$).

Çeşitli polimerik maddeler için, gerilme-gevşeme eğrileri aşağıda verilmiştir. Bir polimerin gerilme-gevşeme davranışları başlıca dört nicelikle belirtilir: (1) modül, örneğin biçim değiştirmeye karşı direnci (gerilme/gevşeme); (2) kopma kuvveti (tensile strength), örneğin kopması için gerekli olan gerginlik; (3) kopma uzaması, örneğin kopma noktasındaki uzaması; (4) esnek uzama, tersinir uzama olarak ölçülen esnekliktir.



Şekil 6.1. Elastomer, yumuşak plastik, sert plastik ve fiber örneklerinin gerilme-gevşeme eğrileri.

Sentetik polimerlerden sert, camsı reçineler (resin); yumuşak, yapıştırıcılar (adhesive); kuvvetli, sağlam dokuma lifleri (fiber); kauçuk davranışları gösteren elastomerler; dayanıklı kaplayıcılar (coating) gibi çok değişik amaçlar için kullanılan maddeler yapılabilir. Uygulamaların çoğunda, sentetik polimerlerin üstün özellikleri (birçok durumda da yetersizlikleri) bu tür maddelerin, hem kullanılma koşullarında hem de fabrikasyon sırasındaki mekanik özelliklerine dayanır.

Şekil 6.1’de elastomer, yumuşak plastik, sert plastik, fiber olarak nitelendirilen polimerlerin tipik örneklerinin gerilme-gevşeme eğrileri çizilmiştir. Bu eğrilerin başlangıçtaki eğimleri modül değerlerini verir. Eğrilerin son noktalarından kopma kuvveti ve kopma uzaması bulunabilir.

Elastomer olarak bölümlenen polimerler, oldukça küçük gerilmelerle esnek bir uzama gösterir. Bu uzama, elastomer örneğinin başlangıçtaki boyunun 5-10 katına kadar tersinir olarak sağlanabilir.

Belirli elastomer özellikleri gösterebilmesi için polimerin camsı geçiş sıcaklığının düşük ve tümü ile amorf olması gerekir. Ayrıca, polimer zincirlerinin çeşitli evinimleri kolayca yapabilmesi ve moleküller arası çekim kuvvetlerinin küçük olması zorunludur. Az

miktarlardaki çapraz bağlar, esnekliğin tersinir olmasını sağlar. Doğal kauçuk (poliizopren) tipik elastomer özellikleri gösterir: polimer

($T_g = -73^\circ\text{C}$) amorf olup, kolayca çapraz bağlanabilir. Doğal kauçuk gerildiği zaman başlangıç modülü düşüktür. ($<7 \text{ kg/cm}^2$) Gerilme ile zincirler uygulanan kuvvet doğrultusunda yönlendir ve bir miktar kristallenir. Böylece uzamaya karşı gittikçe artan bir direnç belirir. Uzama modülü, %400 uzama için $\sim 140 \text{ kg/cm}^2$, %500 uzama için ise $\sim 210 \text{ kg/cm}^2$ değerlerine yükselir. Kopma noktasına erişilinceye kadar uzama tümü ile tersinirdir, bir başka deyişle örneğe uygulanan kuvvet kaldırılırsa, polimer başlangıçtaki boyunu alır. Yukarıda açıklandığı gibi yüksek modül, gerilme sırasında elastomerin kristallenmesi sonucu belirir. Öte yandan, elastomerde oluşan kristalin bölgelerin T_e erime noktası, gerilme kaldırıldığında, elastomerin tersinir bir esneklikle başlangıçtaki durumuna dönebilmesi için, örneğin kullanıldığı sıcaklığın altında olmalıdır. Doğal kauçuğun erime noktası düşük ($T_e=14^\circ\text{C}$) olduğundan bu koşul kolayca sağlanmaktadır.

Sentetik liflerin mekanik davranışları elastomerlerden bütünü farklıdır. Bir polimerin lif (fiber) olarak kullanılabilmesi için, kristallik derecesinin çok yüksek olması, zincirleri arasında büyük çekim kuvvetleri bulunan polar gruplu moleküllerden oluşması gerekir. Nylon 66 olarak bilinen poli(hekzametilen adipamid) tipik bir sentetik lifdir. Bu polimerin gerildiği zaman kristallik derecesi çok yüksektir. Zincirde bulunan amid grupları hidrojen bağları yaparak çok kuvvetli çekim kuvvetlerinin belirmesine yol açar. Polimerin gerilme ile uzaması küçük

($< \%20$), kopma kuvveti ($7\ 000 \text{ kg/cm}^2$) ve modülü ($50\ 000 \text{ kg/cm}^2$) çok büyüktür. Polimerin erime noktası $T_e=265^\circ\text{C}$ olup, liflerden dokunan kumaşların temizleme ve ütüleme sırasında bozulmasını sağlar. Öte yandan, erime noktası 300°C 'nin altında olduğundan eriyik halinde eğilip bükme kolaylığı bulunur. (300°C 'nin üstünde organik polimer bozunabilir). Camsı geçiş sıcaklığı $T_g=53^\circ\text{C}$ olduğundan bu sentetik lif dokuma endüstrisi için elverişli bir polimerdir. Camsı geçiş sıcaklığı çok yüksek olursa, liflerin gerilmesi güçleşeceği gibi, ütüleme işlemi de zorlaşır. Camsı geçiş sıcaklığı çok düşük liflerden dokunan kumaşlar ise buruşuk olur.

Sentetik plastiklerin mekanik davranışları elastomerler ile fiberler arasında yer alır. Plastikler çok çeşitli özellikler gösteren büyük bir polimer grubunu kapsar. Sert (rigid) ve yumuşak (flexible) plastiklerin mekaniksel davranışları oldukça farklıdır. Yumuşak plastiklere örnek olarak polietilen alınabilir. Bu polimerin kopma kuvveti 250 kg/cm^2 , uzama

modülü $2\ 000\ \text{kg/cm}^2$, kopma uzaması ise % 500'dür. Yumuşak polimerlerin kristallik oranı orta ile yüksek değerler arasında değişir; T_e ve T_g değerleri ise geniş bir bölgeyi kapsar. Polipropilen de gevşek bir plastik verir. Gerilmemiş durumda plastiklik yüzdesi orta olan poli(hekzametilen adipat) yumuşak bir plastiktir. Yukarıda belirtildiği gibi gerilme ile sağlam bir fibere dönüşür. Yumuşak plastiklerin kopma uzaması elastomerler kadar büyük olduğu halde, uzama tersinir değildir. Gerginlik kaldırıldığında esnek olmayan polimer örneği başlangıçtaki durumuna dönmez.

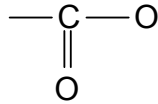
Sert plastikler biçim değiştirmeye karşı büyük direnç gösterirler. Polistiren'in uzama modülü $32\ 000\ \text{kg/cm}^2$, kopma kuvveti $500\ \text{kg/cm}^2$ dolaylarındadır. Kopma uzaması ise %3'ten küçüktür. Sert zincirlerin oluşturduğu amorf polimerler sert plastikler verir. Polistirende, ana zincire bağlı büyük yan gruplar, camsı geçiş sıcaklığının yüksek ($T_g=100^\circ\text{C}$) ve polimerin sert olmasını sağlar. Çapraz bağ oranı büyük olan polimerler de sert plastiklerin davranışlarını gösterir. [3]

6.2. ENDÜSTRİ BAKIMINDAN BAZI ÖNEMLİ POLİMERLER

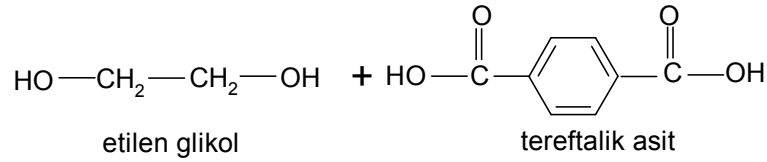
6.2.1. Poli(etilenglikol tereftalat) :

Polimer türü: Kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen bir poliester.

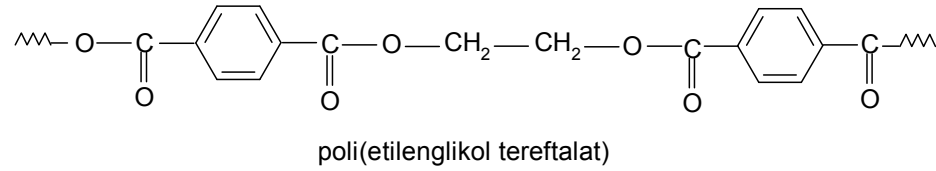
Birimler Arası Bağlantı:



Monomerler:



Polimer:



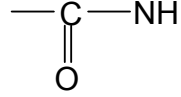
Özellikleri: Kristal yapılı, $T_e = 265 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_g = 80^\circ\text{C}$, $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar kullanışlı, asitlerden etkilenmez, alkalilere karşı biraz duyarlı.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Filmler, elektriksel yalıtkan olarak; fiberler (Dakron, Terilen, Trevira), dokuma endüstrisinde lif olarak pamuk veya yün ile birlikte; tekerlek lastiklerinde kord olarak kullanılır.

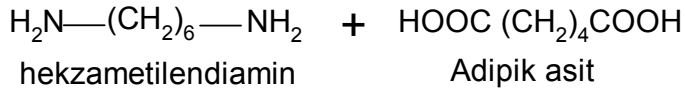
6.2.2. Naylon 6,6 :

Polimer türü: Kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen bir poliamid.

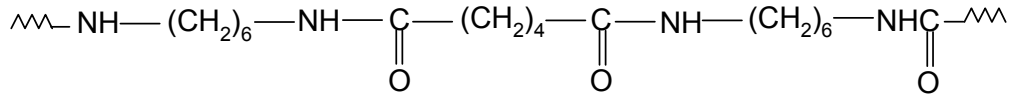
Birimler Arası Bağlantı:



Monomerler:



Polimer:



Poli(hekzametilen adipamit)

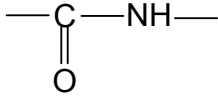
Özellikleri: Kristal yapılı, $T_e = 265 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_g = 53 \text{ }^\circ\text{C}$, 150°C 'ye kadar kullanışlı. Darbe (impact) direnci geniş bir sıcaklık bölgesinde yüksek. Alkalilerden etkilenmez, anorganik asitlerden etkilenir.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Üretilen naylon 66 liflerinin hemen hemen yarısı otomobil lastiklerinde "kord" olarak kullanılır. Halat, ip ve iplik yapmakta uygundur. Dokuma endüstrisinde kadın giysileri için fiber olarak kullanılır. Mil yatağı, kam, dişli takımı gibi aşınmaya dayanıklı makine parçaları yapımında önemli yer tutar.

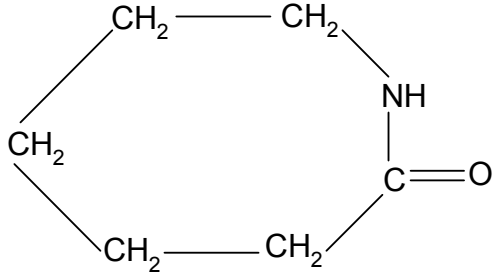
6.2.3. Naylon 6 :

Polimer türü: Kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen bir poliamid.

Birimler Arası Bağlantı:

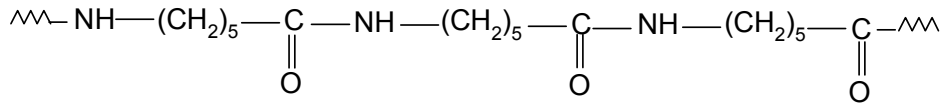


Monomer:



€-Kapolaktam

Polimer:



polikaprolaktam

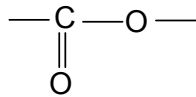
Özellikleri: Kristal yapılı, $T_e = 223 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_g = 50 \text{ }^\circ\text{C}$, Naylon 66 ‘dan daha yumuşak .

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Perlon, Karpolan adları ile bilinir. Geniş kalıplama amaçları için uygun, otomobil lastiklerinde “kord” olarak kullanılır.

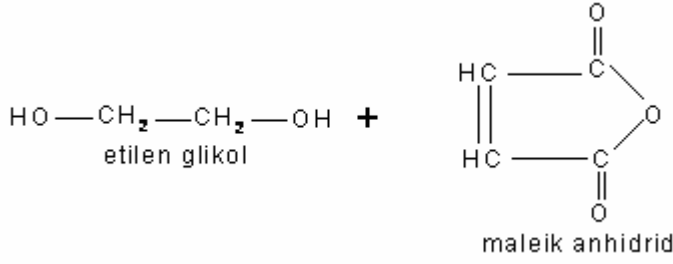
6.2.4. Alkid Reçineleri:

Polimer türü: Kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen bir poliester.

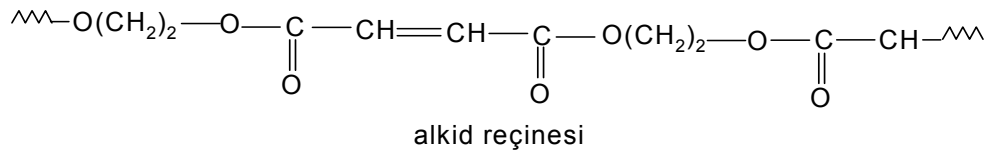
Birimler Arası Bağlantı:



Monomerler:



Polimer:



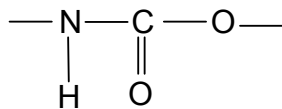
Özellikleri: Çapraz bağ oranı yüksek, $T_g = 175-200^\circ\text{C}$, kimyasal direnç, üstün elektriksel ve ısıl özellik, geniş esneklik-sertlik aralığına sahip.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Alkid reçineleri, alkol ve asitlerden yapılan poliestерlerdir. Bileşimleri çok değişik olabilir. En çok üretilen alkid reçinesi ftalik anhidrit ile gliserinden yapılır. Organik boya, cila ve lake üretiminde geniş ölçüde kullanılır. Maleik anhidrit ile yapılan alkid reçineleri, cila ve lake kaplamalarında sertleştirici olarak işlev görür.

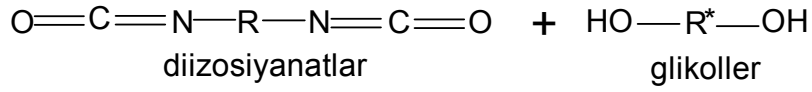
6.2.5. Poliüretanlar:

Polimer türü: Kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilirler.

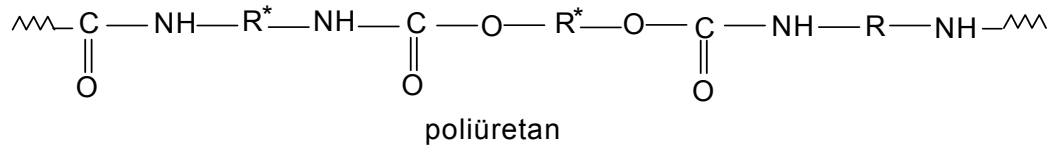
Birimler Arası Bağlantı:



Monomerler:



Polimer:



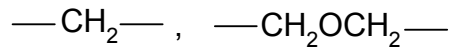
Özellikleri: Kristal yapılı, $T_e = 200^\circ\text{C}$. Sert poliüretanlar 150°C 'ye kadar dayanıklı. İyi fiziksel ve kimyasal elektriksel özelliğin yanı sıra diğer reçinelerle kullanıldığında üstün ürün çeşitliliği.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Elastomer, fiber, kaplayıcı, yumuşak ve sert köpük olarak geniş bir uygulama alanı bulunur. Roket yakıtı bileşeni olarak da kullanılır.[3]

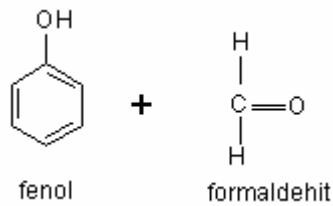
6.2.6. Fenol – Formaldehit Reçineleri:

Polimer türü: Kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen bir reçine .

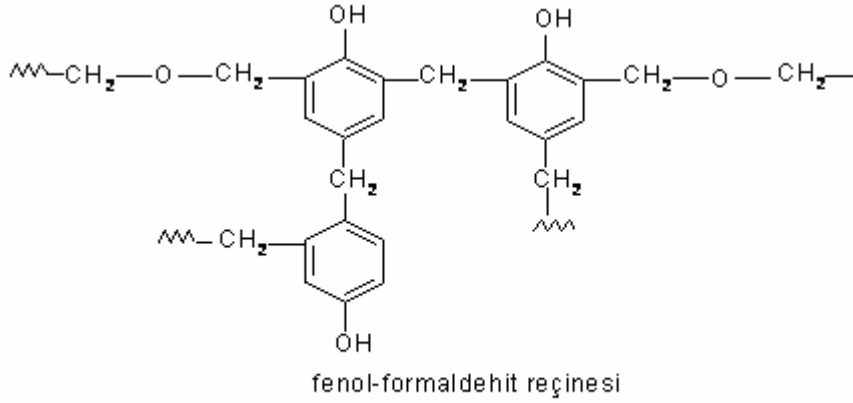
Birimler Arası Bağlantı:



Monomerler:



Polimer:



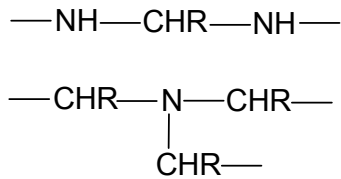
Özellikleri: Çapraz bağ oranı yüksek, sert, $T_g = 150-170^\circ\text{C}$, termosetting, boyutsal kararlılık gösterir. Su absorpsiyonu düşük. 160°C 'ye kadar dayanıklı. Kimyasal korozyona karşı yüksek dirençli, düşük nem geçirgenliği ve kolay işlenebilirliğe sahip.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Bakalit türünden kalıplanmış eşya yapımında, cila, lake, yapıştırıcılar, elektrik aletleri parçaları, levha ve plakalar, fren astar ve balatasında kullanılır.

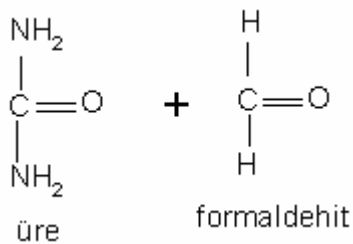
6.2.7. Üre-Formaldehit Reçineleri:

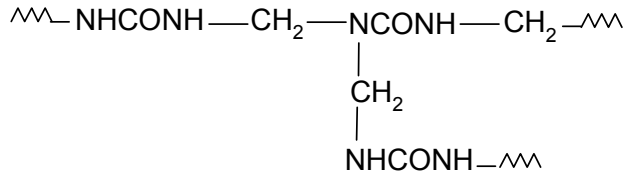
Polimer türü: Kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen bir reçine.

Birimler Arası Bağlantı:



Monomer:



Polimer:

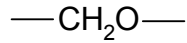
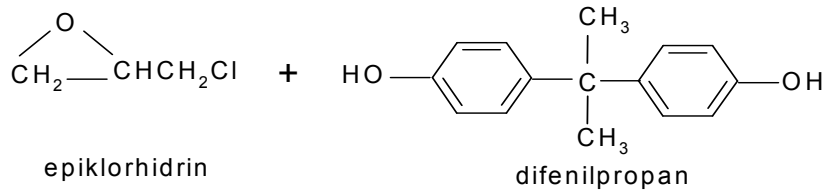
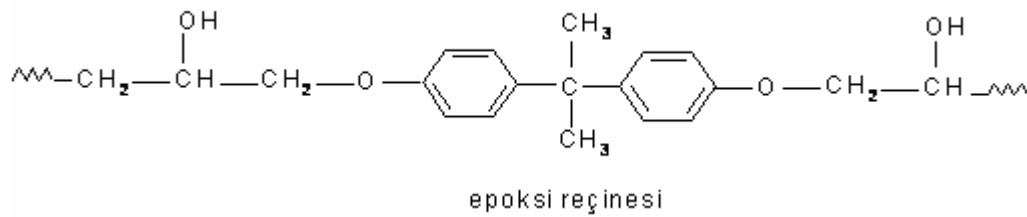
üre-formaldehit reçinesi

Özellikleri: Çapraz bağ oranı yüksek, sert, $T_g = 130^\circ\text{C}$, 75°C 'ye kadar dayanıklı, termosetting, dielektrik kuvveti yüksek, su absorpsiyonu yüksek maddeler.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Kalıplanmış eşya, yapıştırıcılar, elektrik aygıtlarının parçaları, tekstil kaplamalarında kullanılır.[4]

6.2.8. Epoksi reçineleri:

Polimer türü: Kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilen bir polieter.

Birimler Arası Bağlantı:**Monomerler:****Polimer:**

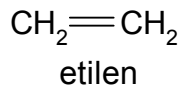
Özellikleri: Aminler gibi çapraz bağ oluşturan maddelerle birlikte termosetting polimer; sağlam, eğilip bükülebilen, kimyasal etkenlere son derece dayanıklı, iyi yapışma özelliği olan, iyi ısı yalıtımı olan maddeler.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Yüzey kaplamalarında, yapıştırıcı olarak, metal bağlayıcı yapıştırıcılarda geniş ölçüde kullanılır. 80°C'ye kadar dayanıklı.

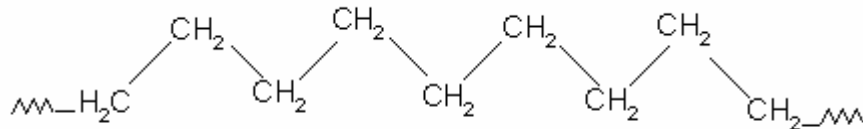
6.2.9. Polietilen:

Polimer türü: Katılma polimerizasyonu ile; (a) yüksek basınç (1000-2000atm), (b) düşük basınç, organometalik katalizörlerle.

Monomer:



Polimer:



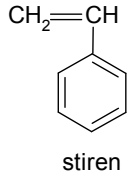
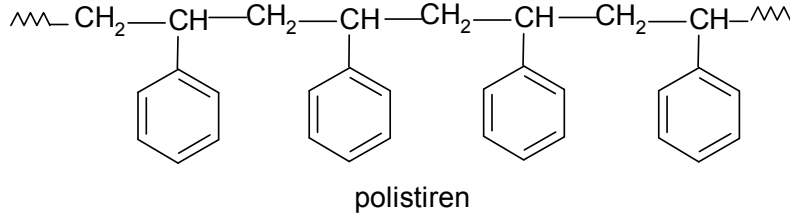
polietilen

Özellikleri: (a) yüksek basınç polimeri, kristal yapılı, balmumu görünüşünde, polimer molekülleri biraz dallanmış, sağlam, $T_e = 110-125\text{ }^\circ\text{C}$, $T_g = -120^\circ\text{C}$; (b) düşük basınç ürünü, molekülleri dallanmamış, daha yoğun, daha az geçirgen ve daha sağlam polimer. Oda sıcaklığında hiçbir çözücüde çözünmez. Asit ve alkalilere dayanıklı, ışık ve oksijen etkisi ile bu özelliklerini yitirir.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Filmler, borular, kalıplanmış eşya, elektriksel yalıtıcı, asit kapları, kap ve kutular, oyuncak, mutfak eşyaları, kablolarda yalıtkan tabakalar.

6.2.10. Polistiren:

Polimer türü: Katılma, serbest radikal, anyonik, katyonik yollarla elde edilir.

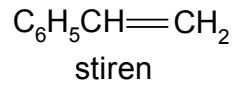
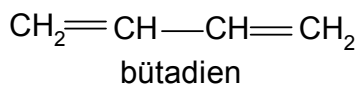
Monomer:**Polimer:**

Özellikleri: Amorf, camsı, $T_g = 100^\circ\text{C}$, 75° 'ye kadar kullanışlı, sağlam, dayanıklı, UV ışınlarına dirençli, iyi vurma ve gerilme direnci, düşük fiyat ve işleme kolaylığı, asit alkali ve tuzlara üstün direnç. Bütün frekans ve sıcaklık bölgelerinde elektrik kaybı düşüktür.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Kalıplanmış plastik eşya, sinema filmleri, elektrik yalıtıcısı, izolasyon malzemesi, köpük boru, otomobil parçaları ve panellerde kullanılır.[3]

6.2.11. Sentetik kauçuk:

Polimer türü: Serbest radikal katılma polimerizasyonu ile elde edilen bir kopolimer.

Monomer:

Polimer: Stiren ve bütadienin rastgele kopolimeri.

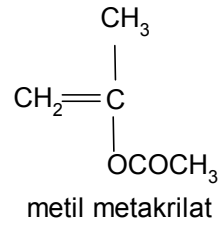
Özellikleri: Amorf, kauçuksu, $T_g = -50^\circ\text{C}$, 50°C 'ye kadar dayanıklı. Soğuk kauçuğun özellikleri doğal kauçuğa yakın.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Otomobil lastiği, ayakkabı, kayış, yer döşemeleri, kaplama, elektrik yalıtıcısı.[4]

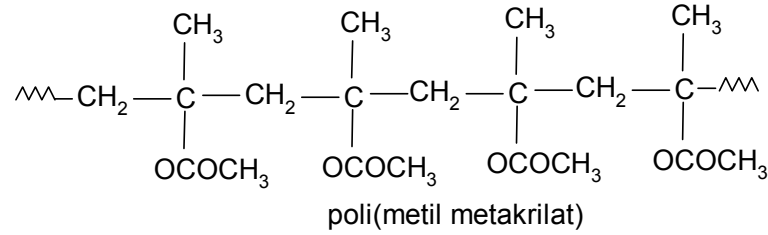
6.2.12. Poli(metil metakrilat) :

Polimer türü: Serbest radikal, anyonik, katyonik reaksiyonlarla elde edilir.

Monomer:



Polimer:



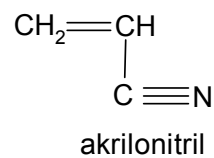
Özellikleri: Amorf, $T_g = 105^\circ\text{C}$, 80°C 'ye kadar kullanışlı, çok saydam ve berrak, dielektrik kuvveti yüksek, su absorpsiyonu düşük.

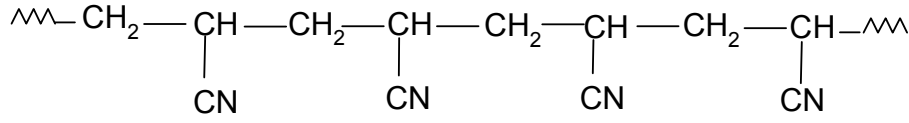
Başlıca Kullanıldığı Yerler: Saydam levha, çubuk ve boru yapımı (lucit, pleksiglas), cam elyaf ile desteklenerek plastik yapımında.

6.2.13. Poliakrilonitril:

Polimer türü: Sulu çözeltilerde redoks başlatıcılarla katılma polimerizasyonu.

Monomer:



Polimer:

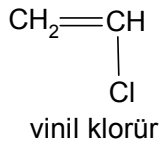
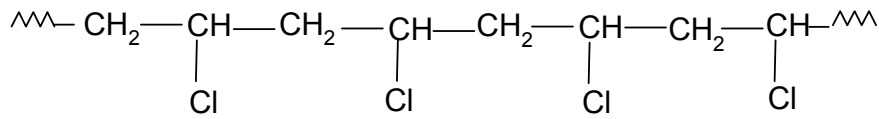
poliakrilonitril

Özellikleri: Düzensiz kristaller, T_e yüksek, $T_g = 105^\circ\text{C}$, 95°C 'ye kadar kullanışlı. Asitlere dayanıklı dimetil formamid, tetrametilen sülfon dışında çözücülerden etkilenmez, yanmaya dayanıklı.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Orlon, dralon adları ile sentetik lif olarak, süveter ve diğer giyim eşyalarında.

6.2.14. Poli(vinil klorür):

Polimer türü: Süspansiyon ve emülsiyon yöntemleri ile katılma polimerizasyonu ile elde edilir.

Monomer:**Polimer:**

poli(vinil klorür)

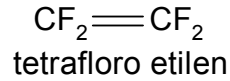
Özellikleri: Kristal yapılı oranı çok düşük, $T_g = 81^\circ\text{C}$, -55°C ile 80°C arasındaki sıcaklıklarda kullanışlı. Sağlam, aşınma direnci yüksek.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Film, levha yapımında, yağmurluk, çanta, banyo perdeleri, döşeme, yer kaplamaları, elektrik kablo ve tellerinde yalıtıcı olarak, kumaş örtülerin kaplanmasında, plak yapımında, su tesisat malzemelerinde.

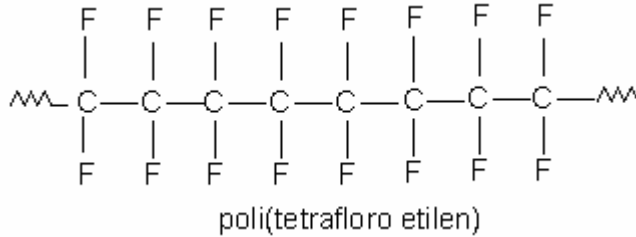
6.2.15. Poli(tetrafloro etilen):

Polimer türü: Yüksek basınçlarda serbest radikal başlatıcıları ile katılma polimerizasyonu ile elde edilir.

Monomer:



Polimer:



Özellikleri: Kristal yapılı, $T_e = 327^\circ\text{C}$, $T_g = 117^\circ\text{C}$, olup -200 ile 260°C arasındaki sıcaklıklarda kullanışlı; bütün kimyasal maddelere çözücülere dayanıklı ; dielektrik kuvveti yüksek, geniş bir sıcaklık bölgesinde mekanik özellikleri kararlı.

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Teflon, kimyasal etkilere dayanıklı filmler, kalıplanmış eşya, elektrik yalıtıcısı.[3]

YEDİNCİ BÖLÜM

7. DÜNYA VE TÜRKİYE'DE PLASTİK TÜKETİMİ

Sentetik polimerlerin önemli bir bölümü termoplastik (plastik) malzemelerin yapımında kullanılır. Plastik türlerinin dünyada üretilen toplam miktarı bugün için dünya çelik üretiminden fazladır ve polimerlere olan talepteki artış devam etmektedir. Ancak polimer kullanımındaki artışla birlikte doğaya bırakılan atık polimer miktarı da günden güne çoğalmaktadır. Atık polimer miktarı ile birlikte sentetik polimerlerin doğada bozunarak yok olma sürelerinin yaklaşık 100 yıl kadar olduğu da göz önüne alınırsa, polimerlerin çevreyi kirlenici özellikte oldukları düşünülebilir. Ancak, değişik polimerlerden yapılmış ve yaygın kullanılan içecek kapları, kırtasiye malzemeleri, mutfak eşyaları, mobilyalar, ambalaj malzemeleri, tıbbi malzemeler, endüstriyel aletler, elektronik malzemeler vb. ürünlerin bir an için tamamen ağaç, metal türü doğal malzemelerden yapılmış olduğu varsayılır ise, doğaya verilen zararın daha fazla olacağı anlaşılabilir.

Günümüzde ülkelerin kişi başına plastik tüketim miktarları gelişmişliğin bir ölçüsü olarak değerlendirilmektedir. Çizelge 5'de bazı ülkelerin 1999 yılı için kişi başına ortalama plastik tüketim değerleri verilmiştir. Aynı çizelgede, plastik malzemelerin yapımında ağırlıklı kullanılan ve 5 temel plastik olarak görülen alçak yoğunluklu polietilen, yüksek yoğunluklu polietilen, poli(vinil klorür), polipropilen ve polistiren polimerlerinin tüketimleri ayrıca verilmiştir. Türkiye'de kişi başına plastik tüketimi, Amerika Birleşik Devletleri (ABD) ve Batı Avrupa Ülkeleri gibi ülkelerin oldukça gerisindedir.

Çizelge 5. Bazı ülkelerde 1999 yılı için kişi başına plastik tüketimi (kg/kişi)

ülke	AYPE	YYPE	PVC	PP	PS	diğer	toplam
ABD	24,5	22,6	21,8	21,6	9,1	2,3	101,9
Kanada	25,2	18,1	13,8	21,1	6,7	2,1	87,0
Batı Avrupa	17,18	11,5	17,8	14,4	5,9	1,9	69,4
Malezya	9,0	6,6	9,8	4,9	6,4	4,4	41,1
Macaristan	10,02	6,5	9,6	8,9	5,3	0,2	40,7
Bulgaristan	5,7	1,1	6,2	9,2	3,5	0,1	25,9
TÜRKİYE	5,7	2,4	7,1	6,1	2,6	0,5	24,3
Polonya	4,2	3,8	3,9	6,6	11,3	0,1	21,4
Brezilya	2,7	3,8	3,7	3,8	1,5	0,1	17,2
Çin	2,7	1,7	2,6	2,4	1,5	1,1	11,9
Romanya	1,7	0,9	0,7	1,3	0,6	0,0	5,3
Hindistan	0,5	0,7	0,8	0,9	0,2	0,1	3,1

AYPE: alçak yoğunluklu polietilen, YYPE: yüksek yoğunluklu polietilen, PVC: poli(vinil klorür), PP: polipropilen, PS: Polistiren [6]

SEKİZİNCİ BÖLÜM

8.BAZI POLİMERLERİN ULUSLARARASI KISALTILMIŞ BİÇİMLERİ [2]

Kısaltılmış Adı	Polimer
ABS	Akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri
AMMA	Akrilonitril-metil metakrilat kopolimeri
ANM	Akrilik ester-akrilonitril kopolimeri
BR	Polibütadien
BT	Poli(1-büten)
CA	Selüloz asetat
CAB	Selüloz asetobütirat
CF	Kresol-formaldehit reçinesi
CHR	Poliepiklorhidrin
CL	Poli(vinil klorür) lif
CPVC	Klorlanmış poli(vinil klorür)
CR	Polikloropren
EEA	Etilen-etil akrilat kopolimeri
EP	Epoksit reçinesi
EPDM	Etilen-propilen-dien elastomeri
EVA	Etilen-vinil asetat kopolimeri
FE	Flor içeren elastomer
GEP	Cam lif takviyeli elastomer
GFK	Cam lif takviyeli plastik
IIR	Bütül kauçuğu
MA	Modakrilik lif
MF	Melamin-formaldehit çözeltisi
MOD	Modakrilik lif
NBR	Akrilonitril-bütadien elastomeri
NR	Doğal kauçuk
PA	Poliamit
PAC	Poliakrilonitril lif
PAN	Poliakrilonitril
PBMA	Poli(bütül metakrilat)
PCF	Poli(triflorokloroetilen) lif

PCTFE	Poli(triflorokloroetilen) lif
PDAP	Poli(dialil ftalat)
PDMS	Poli(dimetil siloksan)
PE	Polietilen
PEO	Poli(etilen oksit)
PES	Poliester lif
PETP	Poli(etilen teraftalat)
PF	Fenol-formaldehit reçinesi
PFEP	Tetrafloroetilen-hekzafloropropilen
PIB	Poliizobütülen
PL	Poli etilen
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PO	Fenoksi reçinesi
POM	Polioksi metilen
POR	Propilen oksit-allilglisidil eter elastromeri
PP	Polipropilen
PPO	Poli(fenilen oksit)
PS	Polistiren
PSB	Stiren-bütadien kopolimeri
PST	Polistiren lif
PTF	Poli(tetrafloroetilen) lif
PTFE	Poli(tetrafloroetilen)
PU	Poliüretan lif
PUA	Poli üre lif
PVA	Poli(vinil eter)
PVAC	Poli(vinil asetat)
PVAL	Poli(vinil alkol)
PVB	Poli(vinil bütiral)
PVC	Poli(vinil klorür)
PVCA	Vinil klorür-vinil asetat kopolimeri
PVDC	Poli(viniliden klorür)
PVDF	Poli(viniliden klorür)
PVF	Poli(vinil florür)
PVFM	Poli(vinil formal.)
PVM	Vinil eter-vinil klorür kopolimeri
SAN	Stiren-akrilonitril kopolimeri

KAYNAKLAR

- [1] SAÇAK Mehmet, **Polimer Kimyası**, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi, 2002.
- [2] BEŞERGİL Bilsen, **Polimer Kimyası**, Celal Bayar Üniversitesi, Gazi Kitabevi, 2003.
- [3] BAYSAL Bahattin, **Polimer Kimyası**, ODTÜ, Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 1994.
- [4] OSKAY Enis, **Organik Kimya**, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, Kasım 1975.
- [5] HAROLD Hart (Michigan State University), David J. Hart (The Ohio State University), Leslie E. Craine (College of the Holy Cross) (Çeviri Editörü: Tahsin Uyar), **Organik Kimya**, Palme Yayınları, Ankara ,1998.
- [6] Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, **Plastik Ürünleri Sanayi Özel İhtisas Komisyonu Raporu**, DPT:2547- ÖİK:563, Ankara, 2001.

İNTERNET ADRESLERİ

- [7] WEB_1. <http://www.balikesir.edu/polimer kimyası.html> (15.12.2006)
- [8] WEB_2. <http://www.kimyaevi.org/polimer kimyası.html> (15.12.2006)