

BÖLÜM 15

POLİMERLERDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ

Polimerler: üretimleri, işlenmeleri veya kullanımları sırasında yüksek ısı ve UV-ışınları, nem, ozon, kimyasallar vb etkenler ve maddelerle sık karşılaşılır. Sözü edilen etkenler ve maddeler, polimerlerin fiziksel özelliklerini veya kimyasal yapılarını belli düzeyde veya polimerik malzemenin kullanımını tamamen engelleyecek şekilde değiştirebilmektedir (bozunma, degradasyon). Polimerler içlerine ısı stabilizatörleri, UV-stabilizatörleri, antioksidantlar vb katkı maddeleri karıştırılarak bozunmaya karşı korunurlar. Dolgu maddesi ve renklendirici türü katkı maddeleri ise koruma amacı dışında polimerik ürünün fiyatını düşürmek veya estetik bir görünüm sağlamak için polimerlere katılırlar.

Katkı maddelerinin sıkça kullanıldığı polimerlerden bir tanesi poli(vinil klorür)dür. Poli(vinil klorür) yüksek modüllü ve 81 °C lik camsı geçiş sıcaklığı ile normal koşullarda sert ve kırılgan bir polimerdir. Isıl kararlılığı ise zayıftır. Poli(vinil klorür) içerisine ısı stabilizatörler adı verilen kimyasallar katılarak işlenmesi sırasında oluşabilecek ısı bozunma tepkimeleri önlenir. Bir başka uygulamada poli(vinil klorür) plastikleştiricilerle karıştırılır ve camsı geçiş sıcaklığı düşürülür. Yumuşak olan bu polimer, kablo kılıflamada ya da ambalajlamada kullanılabilecek esnekliğe sahip filmlerin yapımında kullanılır.

incelenecektir. Katkı maddeleri içerisinde en fazla kullanılanı dolgu maddeleridir ve toplam polimer katkıları içerisindeki payı %50 den fazladır. Plastikleştiriciler, dolgu maddelerinden sonra en fazla tüketilen katkı maddesidir.

- dolgu maddeleri
- alevlenmeyi geciktiriciler
- ısı stabilizatörleri
- antistatik maddeler
- plastikleştiriciler
- antioksidantlar
- renklendiriciler
- UV-stabilizatörleri

15.1 POLİMERLERİN BOZUNMASI

Polimerlerin genel özelliklerindeki her türlü olumsuz değişim, bozunma başlığı altında incelenir. Bozunmanın en sık karşılaşılanı ve en zararlısı, polimer zincirlerinin daha kısa zincirlere parçalanmasıdır. Polimer zincirlerinin daha küçük parçalara ayrılması polimerin mol kütesini düşürür ve polimerik ürün bir noktadan sonra kullanılamaz hale gelir.

Polimerlerin bozunması,

- mekaniksel bozunma
- fiziksel bozunma
- kimyasal bozunma

başlıkları altında incelenebilir.

15.1.1 MEKANİKSEL BOZUNMA

Mekaniksel bozunma; öğütme, kesme, kırılma, ezme, sürtünme, çizilme, aşınma, yırtma gibi mekanik etkenlerin polimerlere verdiği zararları kapsar. Polimerler bu tür mekaniksel etkiler altında genelde radikaller üreten zincir kırılması şeklinde bozunurlar. Mekaniksel bozunma, hareket eden veya hareketli parçalarla temas eden polimerik ürünlerde önemlidir. Normal kullanımda çoğu polimerin mekaniksel bozunması önemli değildir. Kauçuklar ilk mekaniksel bozunma ile içlerine değişik katkı maddeleri karıştırılırken karşılaşırlar. Hamur kıvamındaki kauçuk yoğun karıştırma işlemi sırasında mekaniksel bozunmaya uğrar.

15.1.2 FİZİKSEL BOZUNMA

Fiziksel bozunma türleri arasında: polimer içerisine katılmış olan plastikleştirici, antioksidant veya diğer katkı maddelerin uzaklaşması, aşırı soğuk veya sıcaklığın etkisi, gerilim ve yorulmaya bağlı çatlamlar sayılabilir. Fiziksel bozunmada polimerin kimyasal yapısı ya da zincir boyutlarında bir değişim gözlenmez.

Gerilim çatlaması genelde, sıvıların ve su buharının polimer üzerine yaptığı gerilimlerin sonucudur ve daha çok polistiren, poli(metil metakrilat) gibi camsı geçiş sıcaklığı üzerindeki polimerlerde gerilim çatlaması gözlenir. Gerilim çatlaması ile polimerik malzemenin yüzey görüntüsü, geri dönülemeyecek şekilde bozulur.

Plastikleştiricinin polimerden uzaklaşması, içerisine plastikleştirici katılarak kullanılan polimerlerde karşılaşılan önemli bozunmalardan birisidir. Plastikleştiricinin zamanla uzaklaşması ile polimer içerisindeki miktarı azalır ve polimerin sertliği artar. Ayrıca plastikleştirici, polimerik malzemenin yüzeyine difüzlenererek yüzeyde birikir ve ürünün yüzeyini yağmsı hale getirir. Bu etki plastikleştiricilerin neden olduğu ikinci bir fiziksel deformasyondur. Plastikleştiricilerden kaynaklanan fiziksel deformasyonlar özellikle poli(vinil klorür), selüloz asetat gibi fazla miktarda plastikleştiricinin kullanıldığı polimerlerde önemlidir. Plastikleştiriciler dışında dolgu maddeleri ve antioksidantlar gibi diğer katkı maddeleri de polimerik ürünün yüzeyine difüzlenererek fiziksel bozunmaya neden olabilirler.

15.1.3 KİMYASAL BOZUNMA

Polimerlerin bozunması açısından, polimer zincirlerinin karıştığı kimyasal tepkimeler daha önemlidir (kimyasal bozunma). Kimyasal bozunma polimer özelliklerini geriletme yanında, bozunmayı zincirleme sürdürerek polimerin kullanım ömrünü kısaltır (otooksidasyon gibi).

Polimer yapısında kimyasal değişikliklere yol açan en önemli etkenler; ışık, ısı, oksijen, nem, ozon veya atmosferik kirlilikler ve biyolojik etkilerdir. Bu etkenlerin polimere verdiği zarara bağlı olarak,

- ısıl bozunma
- oksidatif bozunma
- biyobozunma
- hidrolitik bozunma
- fotobozunma

türü bozunmalardan söz edilir.

Kimyasal bozunma polimer üzerinde; solma, kırılgenlık, yüzey çatlamaları, terleme, ufalanma (özellikle köpüklerde), koku, yüzey asitliğı, yüzeyde madde toplanması, metal bulunan parçalarda korozyon gibi sonuçlara yol açar. Polimerik yarı-ürün veya son ürünleri depolanmaları sırasında bozunmadan korumak için bazı önlemler alınabilir. Bunlar aşağıda sıralanmıştır.

- karanlık yerde depolama
- serin, tozsuz ve az oranda havalandırma yapılan yerlerde depolama
- yumuşak ürünleri normal şekilleriyle depolama (pakitleme ile sıkıştırmama)
- esnek parçaları dikkatli ele alma (gerekirse eldiven kullanma)
- beyaz kağıda sarılarak depolama
- kuvvetli ışıktan koruma
- nemli yerlerde depolamama
- hava almayı tamamen önleyen pakitleme yapmama
- polimeri türü bilinmeden çözücüler veya deterjanlarla temizlememe
- ürünleri birbirleriyle doğrudan temas ettirmeme

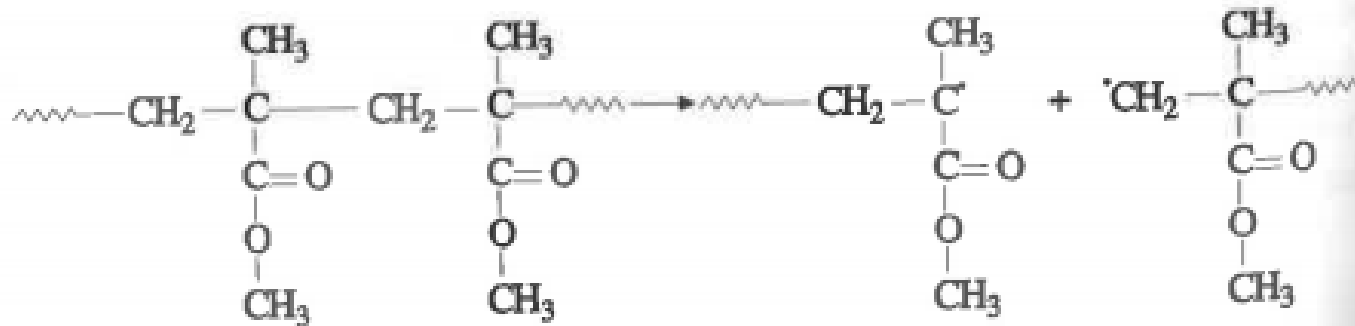
ıslıl bozunma

Polimerlerin enerjileri; ısıtma, ses, ışık, vurma gibi etkiler altında yükselir. Polimere verilen fazla enerji, kimyasal bağların yapacağı bükölme, gerilme, titreşim türü hareketlerle karşılanır ve polimer içerisinde dağıtılır. Polimer, kendisine verilen enerjinin tamamını sözü edilen hareketlerle absorpladığında, polimer zincirlerinde kimyasal bağ kırılmaları gözlenmez. Verilen enerjinin fazla olması veya hızlı bir şekilde polimere yüklenmesi durumunda, polimer enerjinin tamamını absorblayamaz. Enerji yığılması bazı bölgelerde, kimyasal bağları kıracak düzeye ulaşır ve sonuçta polimer zincirlerindeki kimyasal bağlar kopar.

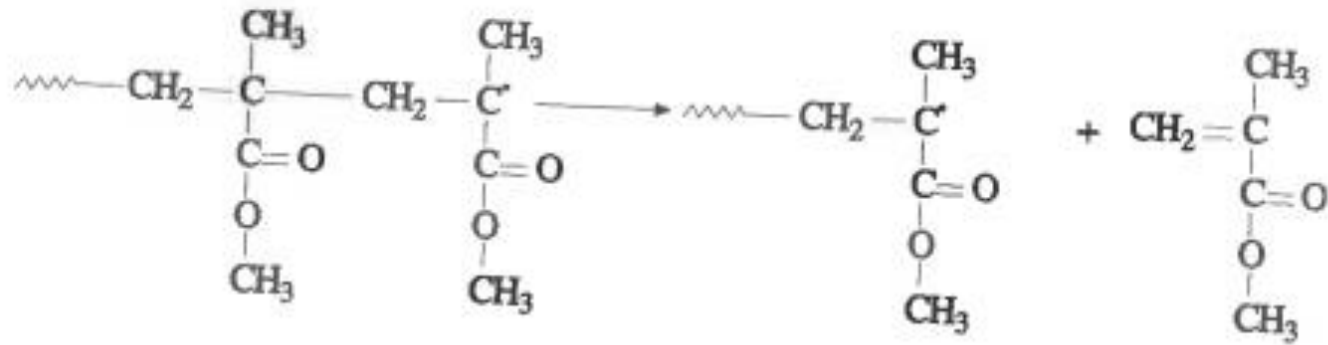
Isı polimerlerin en sık karşılaştığı enerji türlerinden birisidir. Çoğu polimerin üretimi ve şekillendirilmesi belli sıcaklıklarda yapılır ve polimerler bu ilk aşamalarda kısa süreli ısı etkisinde kalırlar. Kullanımları sırasında ise uzun süreli ısı enerjisi ile karşılaşırlar. Özellikle dış ortamda ve sıcak ortamlarda kullanılan polimerik malzemelerin ısıl bozunmaları kaçınılmazdır.

Aşağıda polimerlerin ısıl bozunması sonucu verebileceği tepkimelere örnekler verilmiştir.

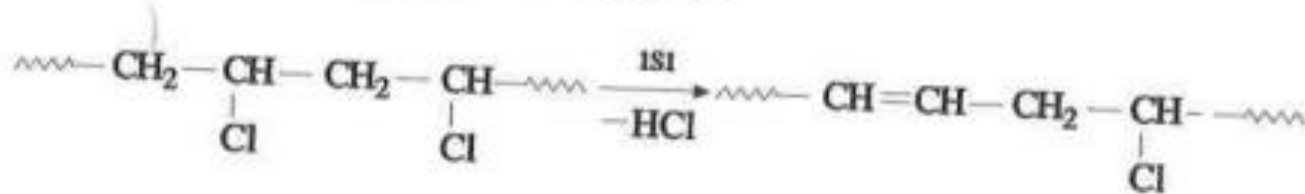
- Zincir parçalanması, polimerlerde gözlenen ısıl bozunma türlerinden birisidir. Polimer zincirleri ısı etkisiyle rastgele bir yerlerinden kırılarak daha küçük zincirlere parçalanırlar ve sonuçta polimerin mol kütlesi düşer. Aşağıda poli(metil metakrilat) polimerinde zincir kırılma tepkimesi verilmiştir. Polietilen ve polipropilen rastgele zincir kırılması tepkimeleri ile ısıl bozunmaya uğrarlar.



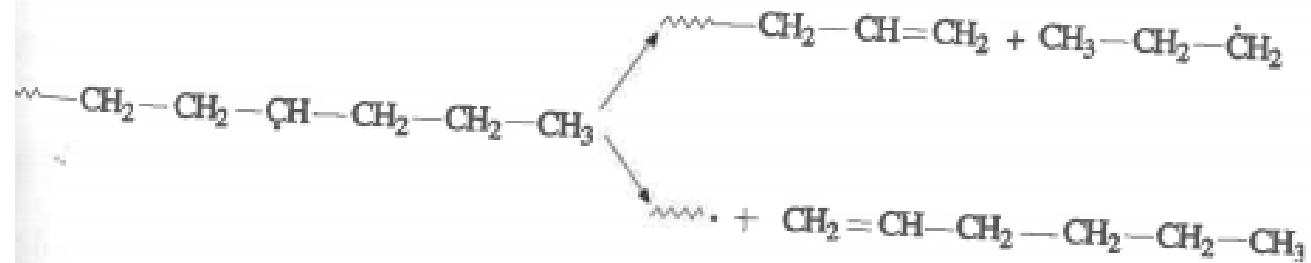
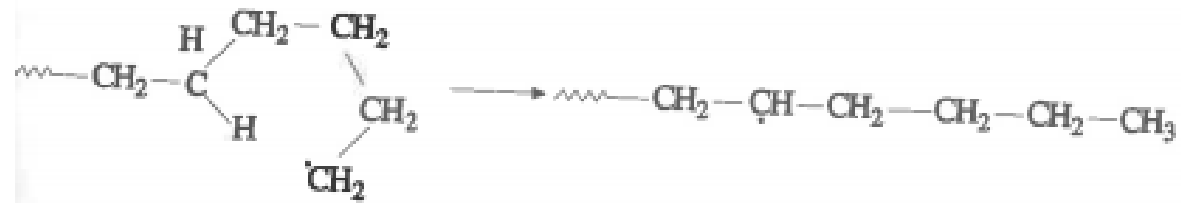
- Bazı polimerlerin bozunması, depolimerizasyon tepkimesi üzerinden ilerler. Bu tür bozunmada polimer zincirlerinden tek tek monomerler ayrılır ve ortamda her zaman polimer ve monomer karışımı bulunur. Poli(metil metakrilat), ısı bozunması depolimerizasyon üzerinden ilerleyen polimerlerden birisidir ve yukarıdaki tepkimeyle oluşan ikincil radikaller yeniden metil metakrilat monomerleri verecek şekilde bozunurlar.



- Polimerde ana zincir bağlarından daha zayıf bağlar bulunduğunda, bozunma bu bağlar üzerinden ilerler. Örneğin poli(vinil klorür)deki karbon-klor bağları, ana zincirdeki karbon-karbon bağlarından zayıftır ve polimer HCl açığa çıkarak bozunur.



- Zincir içi transfer, ısıl bozunma sırasında gözlenebilecek bir başka tepkimedir. Polietilenin verdiği zincir içi transfer tepkimesinde, zincir kırılması sonucu oluşmuş radikalik bir zincir, kendi üzerinden bir hidrojen atomu koparır. Yeni oluşan radikalik zincir daha sonra propilen, 1-hekzen gibi maddelere ve daha kısa zincire parçalanır.



Radikaller zincir sonlarında bulunduğunda, zincirler birleşerek,



şeklinde daha uzun zincirler oluştururlar veya aşağıda gösterildiği gibi ayrı-ayrı sonlanarak kendi boylarındaki ölü polimer zincirlerine dönüşürler.



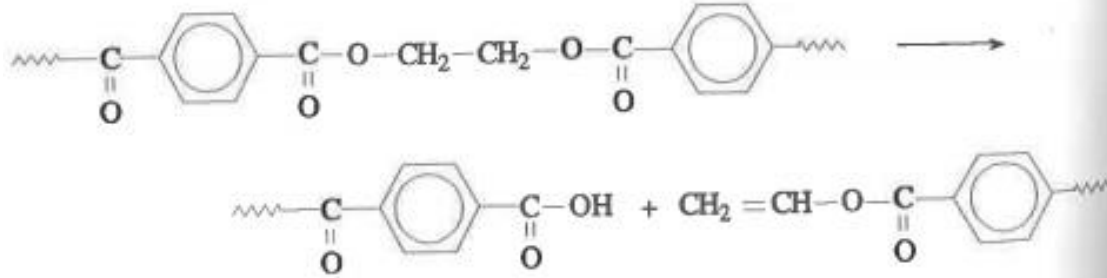
Radikalin zincir üzerinde (ucunda değil) olduğu sistemlerde birleşme tepkimesi,



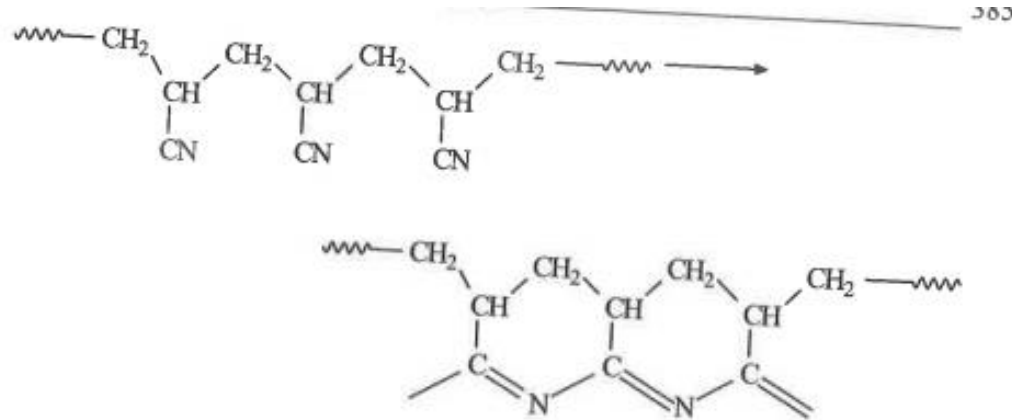
şeklinde ilerler ve çapraz bağlı polimer elde edilir. Ayrı-ayrı sonlanma tepkimesi ise aşağıda gösterildiği gibi zincir üzerinde çift bağ oluşumuna yol açar.



- Yukarıda verilen örnekler radikaller üzerinden ilerleyen ısıl bozunma türleridir. Polimerler kimyasal yapılarına bağlı olarak radikalik mekanizma dışında da ısıl bozunmaya uğrayabilmektedirler. Bu tür bozunmaya poli(etilen teraftalat)ın bozunması iyi bir örnektir. Poli(etilen teraftalat) ısı etkisi ile aşağıdaki bozunma tepkimesini verir ve polimerin mol kütlesi düşer.



- Poliakrilonitrilin ısıl bozunması sonucu renkli, siklik yapıda merdiven polimer oluşur.



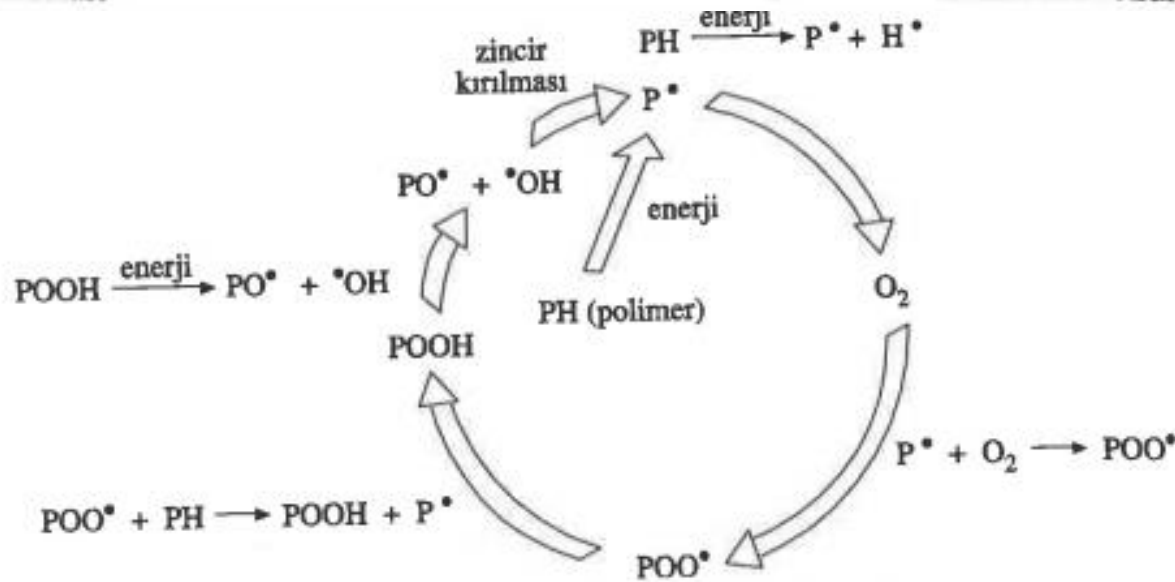
- Poli(vinil klorür) ısı etkisinde HCl gazı açığa çıkararak renkli bozunma ürünleri verir. Bozunma ürünü olan ve zincirlerinde çift bağlar bulunan polimer, oksidasyonla ileri bozunmaya oldukça yatkındır. Bu nedenle poli(vinil klorür) içerisine antioksidantlar katılmadan kullanılamaz.



oksidatif bozunma

Oksijen, polimerlerin bozunmasını hızlandıran bir maddedir. Şekil 15.1 de polietilen, polipropilen gibi olefin polimerlerinin oksidasyonunda, oksijenin etkisi gösterilmiştir (otooksidasyon). Polimer zincirleri üzerinden ısı, ışık, mekanik etki vb yollarla bir hidrojen atomu koptuğunda (H^\bullet), yeni oluşan radikalik zincir (P^\bullet) hava oksijeni ile tepkimeye girerek POO^\bullet ile gösterilen peroksi radikaline dönüşür.

Peroksi radikalleri ise diğer polimer zincirlerinden hidrojen atomu kopararak alkoller (POH), polimer radikalleri (P^\bullet) ve kararlı olmayan hidroperoksitler ($POOH$) verirler. Polimer radikalleri (P^\bullet) ve kararlı olmayan hidroperoksitler ($POOH$) nedeniyle bozunma tepkimeleri ard arda ilerler ve polimerin oksidatif bozunması hızla artar.



Şekil 15.1 Olefin polimerlerinde oksidatif bozunmanın ilerleyişi.

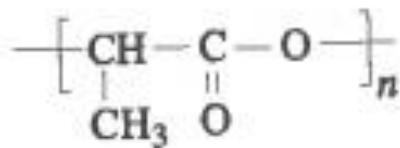
permanganat, sülfürik asit, nitrik asit türü kimyasallarla doğrudan oksidasyon tepkimelerine girmeye yatkındırlar. Direk oksidasyon adı verilen bu oksidasyon tepkimeleri genelde normal sıcaklık ve basınçlarda kendiliğinden ilerlerler.

biyobozunma

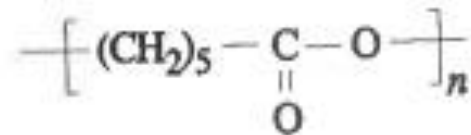
Biyobozunma; mikroorganizma, bakteri gibi biyolojik etkenlerin neden olduğu bozunma türüdür. Biyobozunma özellikle doğal polimerlerde etkindir ve aşağıda verilen örneklerden görülebileceği gibi çoğu doğal polimer biyolojik yolla bozunur.

- endüstriyel zamlar (bakteri ve mantarlar tarafından hidroliz edilebilirler)
- doğal kauçuk (topraktaki mikroorganizmalar tamamını bozabilir)
- nişasta (bakteri ve mantarlar tarafından kolayca bozunmaya uğrar)
- selüloz (enzimatik hidrolize yatkındır)

Kuramsal açıdan sentetik polimerlerin biyobozunmaya uğramaları olasıdır. Ancak, polietilen, polipropilen, poliamit, polikarbonat vb çoğu sentetik polimer biyobozunmaya dirençlidir ve bu nedenle sentetik polimerler biyobozunmaz maddeler olarak kabul edilirler. Poliüretanlar biyolojik yolla bozunabilen ender sentetik polimerlerden birisidir. Ayrıca, poli(laktik asit) ve polikaprolakton gibi poliesterlerde (özellikle alifatik poliesterler) biyolojik bozunma gözlenmektedir.



poli (laktik asit)



polikaprolakton

mikrobiyolojik bozunma

Doğal polimerlerin mikrobiyolojik bozunması, oksijen bulunan ortamlarda mantarlar, oksijensiz ortamlarda ise bakteri ve mantarların etkisiyle ilerler. Bakteri ve mantar türü mikroorganizmalar, polimer ana zincirleri üzerindeki karbon moleküllerine saldırarak zincirleri kırarlar ve polimerin özelliklerini etkilerler.

Polimerler genelde hidrofobiktir. Bu nedenle polimer malzemelerin yüzeyinden iç kısımlarına gidildikçe mikroorganizmaların gelişimini sağlayacak (su bulunması gibi) koşullar tam karşılanamaz. Ayrıca polimer iç kısımlarında ışık da yetersizdir. Bu iki nedenden dolayı polimer ürünler genelde yığın halinde mikrobiyolojik bozunmadan etkilenmezler, mikroorganizmaların etkisi polimer ürünün yüzeyi ile sınırlı kalır. Polimerlerin mikrobiyolojik bozunmaya yatkınlıkları mol kütlesi düştükçe artar.

Doğal polimerlerin biyolojik bozunması polimer zincirinin herhangi bir noktasından başlarken, sentetik polimerlerde bozunma zincir sonlarından başlamaktadır. Bu ayrıntıdan dolayı sentetik polimerlerin biyolojik bozunması doğal polimerlerden çok daha yavaştır.

enzimatik bozunma

Enzimler, kimyasal yolla polimerleri bozabilen bir başka madde grubudur. Enzimlerin polimerleri bozucu etkisi seçicidir ve her enzim özel bir polimeri parçalar.

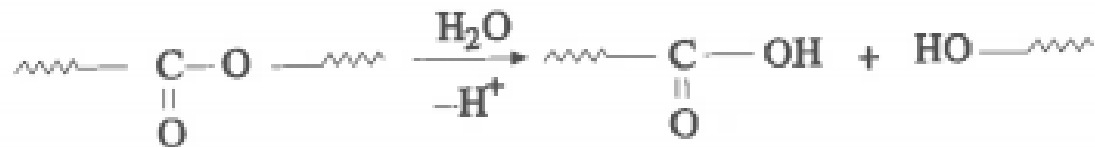
Polimerlerin enzimler tarafından bozunması canlıların beslenme sistemleri açısından önemlidir. Vücutta bulunan farklı enzimler seçici olarak protein, polisakkarit gibi polimerleri degrede ederek sindirilmelerini sağlarlar. Enzimlerin etkisi, molekül konformasyonlarına yakından bağlıdır, bu nedenle sıcaklık, pH gibi ortam özelliklerindeki değişiklikler enzim etkinliğini azaltabilir veya tamamen yok edebilir.

hidrolitik bozunma

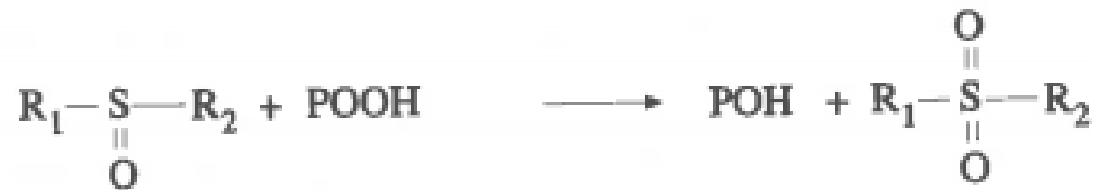
Hidroliz, bir kimyasal maddenin su molekülleri ile etkileşimidir ve asidik ortamda daha etkindir. Polimerler kullanımları sırasında atmosferde bulunan su buharı ile sürekli temas halindedirler ve su molekülleri ile hidroliz tepkimelerine girebilirler. Özellikle suda çözünebilen polimerlerde ve su geçirgenliği yüksek polimerlerde hidrolitik bozunma hızlıdır. Suda çözünmeyen polimerlerden yapılmış ürünlerde, yalnız ürünün yüzeyinde bozunma gözlenir.

Polisakkaritler, proteinler gibi doğal polimerler ile poliestерler ve poliamitler gibi basamaklı polimerler hidrolize yatkın olan polimerlerdir. Polietilen,

polipropilen vb vinil polimerlerinin hidroliz tepkimelerine girmediği varsayılır. Hidroliz sonucu asidik veya bazik grupların oluşması, otokatalitik etki yaparak hidrolizi hızlandırır. Poliestерlerde bu etki gözlenir ve ana zincir üzerindeki ester grupları hidroliz tepkimesine girerek polimer zincirini ucunda karboksil grubu bulunan daha kısa zincirlere parçalarlar.



Su buharı dışında atmosferde kirliliğe neden olan azot monoksit, azot dioksit, kükürt dioksit türü diğer maddeler de polimerler üzerine bozucu etki yapabilirler. Bu tür kimyasallar polimerlerle tepkimelere girerek zincir kırılmasına, çift bağ oluşumuna ve zincirler arası çapraz bağlanmalara yol açarlar. Sıcaklık ve oksijen sözü edilen tepkimeleri hızlandırır. Aşağıda polietilen ve NO₂ arasında beklenen tepkimelerinden bazıları verilmiştir.



15.2 POLİMERLERDE KULLANILAN KATKI MADDELERİ

15.2.1 DOLGU MADDELERİ

Dolgu maddeleri polimerlere maliyeti düşürmek amacıyla karıştırılan maddelerdir. Bu nedenle dolgu maddesinin fiyatının, yerini aldığı polimerden önemli oranda düşük olması gerekir.

Polimere karıştırılan dolgu maddesi miktarı belli bir değere ulaştığında, polimerin mekanik özellikleri zayıflar ve sertliği artar. Bu nedenle polimerlerde kullanılacak dolgu maddesinin bir üst sınırı vardır. Dolgu maddeleri daha çok fenolik reçineler, üre-melamin reçineleri, poliüretanlar gibi termoset polimerlerde kullanılır ve kütlege miktarları %10-60 arasında değişir. Dolgu maddeleri bazı termoplastiklerde de kullanılır. Yer döşemelerinde kullanılan poli(vinil klorür) içerisine %50 oranında silika karıştırılır.

Kalsiyum karbonat, silikatlar, kaolin, mika, karbon siyahı, kağıt hamuru, odun talaşı, cam küreler, meyve kabukları, grafit, baryum sülfat gibi maddeler toz ya da tanecik halinde sık kullanılan dolgu maddeleridir.

Dolgu maddeleri kendi içinde *inert* ve *aktif dolgu maddeleri* şeklinde ikiye ayrılarak değerlendirilir. Bazı dolgu maddeleri polimerik ürünün fiyatını düşürme yanında polimerin sertlik, mekanik dayanıklılık, ısıya dayanım, görünüş, kimyasal direnç türü fiziksel ve mekanik özelliklerinden bazılarını olumlu yönde etkilerler. Bu tür dolgu maddelerine *aktif dolgu* maddesi adı verilir. Metal oksitler, grafit, silika polimerin sertliğini ve kimyasal direncini, seramik oksitler ve silika polimerin ısı dayanımını artırır. Karbon siyahı özellikle elastomerlerde yoğun kullanılan önemli bir aktif dolgu maddesidir. Kauçuğun bazı mekanik özelliklerini iyileştirirken, görüntüsünü de değiştirir (siyah renk).

İnert dolgu maddeleri, polimer özelliklerini olumlu yönde etkilemezler, yalnız polimerik ürünün fiyatını düşürürler. Kalsiyum karbonat (CaCO_3) (kireç taşı) en yaygın kullanılan dolgu maddelerinden birisidir. Farklı tanecik boyutlarında toz haline getirilerek polimerlere karıştırılır.

Talk pudrası, sulu bir magnezyum silikattır ve yapısı $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ şeklindedir. Polimerlerin ısıya dayanımını artırır ve kalıp çekmesini azaltır. Ortalama tanecik boyutu $25\mu\text{m}$, yüzey alanı en az $12 \text{ m}^2/\text{g}$ kadardır.

Killerin ana bileşeni olan ve başlıca alüminyum hidro silikatlar içeren kaolin (kaolinde en fazla kaolinit $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ bulunur), genelde küçük pul görüntüsünde $1\text{-}10 \mu\text{m}$ boyutlarında tanecikler halinde polimerlere katılırlar.

Feldispatlar, alkali alüminyum silikatlardır ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, KAlSi_3O_8 , $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ve yer kabuğunun yaklaşık %50 sini oluştururlar. Polimerler içerisine $20\text{-}50 \mu\text{m}$ boyutlarında, iri sayılabilecek tanecikler halinde katılırlar.

15.2.2 PLASTİKLEŞTİRİCİLER

Plastikleştiriciler, polimerleri daha esnek ve yumuşak yapmak için kullanılan katkı maddeleridir. Plastikleştiricilerin polimerlerin sertliğine etkisi, en fazla kullanıldıkları polimer olan poli(vinil klorür) üzerinde değerlendirilebilir. Saf poli(vinil klorür) sert ve kırılmandır ve bu haliyle daha çok boru yapımında kullanılır. Poli(vinil klorür)e az miktarda plastikleştirici katıldığında kırılmalığı azalarak işlenmesi kolaylaşır ve kap, şişe gibi ürünlerin yapımına uygun hale gelir. Daha fazla plastikleştirici katıldığında ise otomobil koltuğu, ambalaj filmi yapılabilecek esneklikte polimere geçilir. Ayrıca, poli(vinil klorür)ün işleme sıcaklığı düştüğü için ısıl bozunma azalır ve merdaneleme gibi yöntemlerle işlenebilir. Poli(vinil klorür) örneğinden görülebileceği gibi yeterli miktarda plastikleştirici katıldığında camsı haldeki (sert, kırılmal) bir polimerin camsı geçiş sıcaklığı oda sıcaklığının altına düşebilmekte ve kauçuğumsu davranışa geçebilmektedir (yumuşak ve esnek).

Plastikleştiricilerin etkilerini açıklamak için değişik kuramlar geliştirilmiştir. *Kayganlık kuramı* denilen yaklaşım, polimerin sertliğinin zincirleri arasındaki sürtünmeden kaynaklandığını ve bu sürtünmeler üzerinden polimer zincirlerinin bir ağ yapı gibi birbirlerine bağladığını varsayar. Polimer içerisine plastikleştirici karıştırılarak ısıtıldığında, plastikleştirici molekülleri polimer zincirleri arasına yerleşir. Polimer yeniden soğutulduğunda zincirler arasındaki plastikleştirici molekülleri sert yapının tekrar oluşmasını engeller, ayrıca zincirler arasında yağlayıcı işlevi yapar. Bu olay yağlanmış ve yağsız makarna taneciklerinin birbirleri üzerinden kayma kolaylığına benzer, yağlı makarna taneciklerinin birbirleri üzerinden kaymaları daha kolaydır.

Plastikleştiricilerin polimerler üzerine etkisini açıklamada kullanılan bir başka kuram serbest hacim kuramıdır. Serbest hacim kuramı, plastikleştiricinin serbest hacmi arttırdığını ve polimer zincirlerinin hareket edebileceği boş yerler oluşturduğunu ne sürur (polimerin camsı geçiş sıcaklığı düşer). Plastikleştiriciler, mol kütelleri polimerlerden düşük, kaynama sıcaklıkları yüksek kimyasallardır. Plastikleştirici katılmış sistemde polimerden kaynaklanan zincir uçları sayısı değişmemekle birlikte, toplam molekül sayısı açısından (polimer ve plastikleştirici molekülleri toplamı) molekül uçlarının sayısı artar. Molekül uçlarının sayısının artması, uçlar arasında boşlukların daha fazla olacağı dolayısıyla kullanılabilir hacmin artacağı anlamına gelir. Plastikleştirici derişiminin artırılması polimerin camsı geçiş sıcaklığını düşürme yanında camsı geçiş bölgesinin sıcaklık aralığını da genişletir. Plastikleştiricinin birim kütlesinin, camsı geçiş sıcaklığında yaptığı düşüş miktarına *plastikleştirici etkinliği* denir.

Plastikleştirici katılmış polimerlerden yapılan ürünlerin yüzeyinde bulunan plastikleştirici molekülleri, buharlaşma veya başka etkenlerle sürekli yüzeyden uzaklaşırlar. Bu nedenle ürün yüzeyindeki plastikleştirici derişimi her zaman ürünün yüzeye yakın veya daha iç kısımlarındaki plastikleştirici derişiminden düşüktür. Bütün maddeler derişimlerinin düşük olduğu bölgelere doğru difüzleneceğinden, ürünün iç kısımlardaki plastikleştirici molekülleri derişimlerinin düşük olduğu yüzeyine doğru difüzlendirler. Sonuç olarak ürün içerisindeki plastikleştirici derişimi zamanla azalır ve polimerin özellikleri bozulur.

Büyük molekülü plastikleştiricilerin polimer içerisindeki difüzyonu yavaş olduğundan ürün yüzeyinden yavaş uzaklaşırlar (ürün yüzeyi yağımsı hissedilir). Ancak iri molekülü plastikleştiricilerin plastikleştirme etkisi zayıftır. Küçük molekülü plastikleştiriciler daha etkin plastikleştiriciler olmakla birlikte, hızlı difüzyon ve ürün yüzeyinden hızlı uzaklaşma gibi dezavantajlar taşırlar.

Polimerlerde yeterli yumuşamanın gözlenebilmesi için belli miktarda plastikleştirici gereklidir, fazla plastikleştirici polimerin mekanik özelliklerini zayıflatır. Plastikleştirici polimeri yumuşatırken, polimerin dayanıklılığını fazla düşürmemeli ve ayrıca aşağıda sıralanan ideal plastikleştiricilerden beklenen özellikleri de karşılamalıdır.

- düşük fiyat
- düşük buharlaşma hızı
- geniş bir derişim aralığında etkinlik
- sağlığa zarar vermeme
- düşük su absorpsiyonu
- polimerin işlenmesi sırasında kararlılık
- UV ışınlarına dayanım

Çizelge 15.1 Polimerlerde plastikleştirici olarak kullanılan bazı kimyasallar.

adipatlar:

dimetil adipat (DMA)
dibütil adipat (DBA)
di-2-etil hekzil (oktil) adipat (DOA)

sitratlar: trietil sitrat (TES)

asetil trietil sitrat (ATES)
tribütil sitrat (TBS)

fosfat esterleri:

tribütil fosfat (TBP)
trifenil fosfat (TPP)
tri(2-etil hekzil) (oktil) fosfat (TOP)
2-etil hekzil (oktil) difenil fosfat (ODPP)

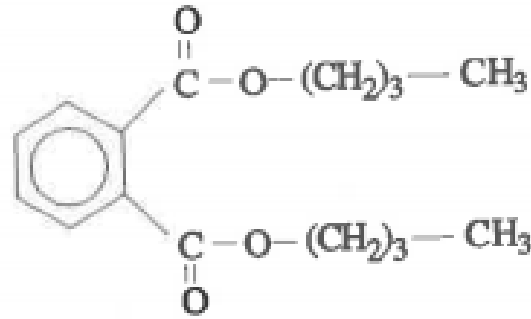
ftalatlar:

bütilbenzil ftalat (BBP)
dibütil ftalat (DBP)
di-2-etil hekzil (oktil) ftalat (DOP)
di-izononil ftalat (DINP)
di-izodesil ftalat (DIDP)

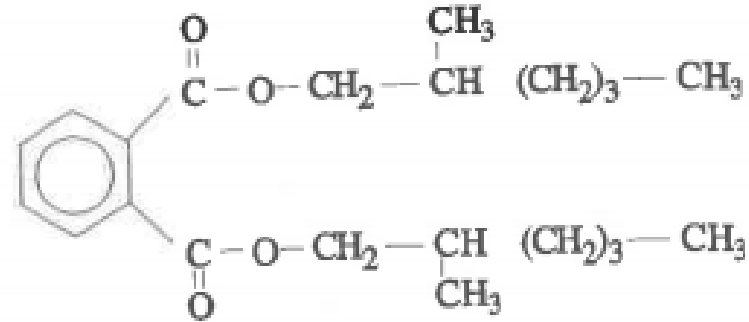
sebakatlar:

dibütil sebakat (DBS)
di-2-etil hekzil (oktil) sebakat (DOS)
di-2-etil hekzil (oktil) azelat (DOZ)

Çizelge 15.1 de plastikleştirici olarak kullanılan kimyasallara örnekler verilmiştir. Ftalatlar, en yaygın plastikleştiricilerdir ve renksiz, ester kokusunda, yağimsı, yüksek kaynama noktasına sahip ve kararlı kimyasallardır. Aşağıda, dibütıl ftalat (DBP) ve di-2-etil hekzil (oktil) ftalat (DOP) yapıları görölmektedir.



dibütıl ftalat (DBP)



dioktil ftalat (DOP)

Polimerler içersine karıştırılarak kullanılan plastikleştiricilere *birincil dış plastikleştirici* adı verilir. Bazı uygulamalarda birincil dış plastikleştiricilerin etkisini artırmak amacıyla *ikincil dış plastikleştirici* denilen başka kimyasallarda kullanılmaktadır.

iç plastikleştirici

15.2.3 ALEVLENMEYİ GECİKTİRİCİLER

Polimerler yanabilen maddelerdir. Evlerde veya sinema, tiyatro vb yerlerde polimerlerden yapılmış halı, sandalye, mobilya, koltuk, panel türü eşyalar yaygın kullanılır. Polimerlerin yanması sırasında ısı ile birlikte yanma ürünü zehirli ve yanıcı gazlar ortaya çıkar. Ayrıca, ısı etkisiyle polimer zincirlerinin küçük parçalara veya moleküllere parçalanmasıyla ortam daha yanıcı hale gelir. Örneğin polipropilenin yanması sırasında, kendisinden daha yanıcı olan propan gazı açığa çıkar.

Yanmaya ve alevlenmeye yönelik ayrıntılı bilgiler Bölüm 4.3 de verilmiş ve yanma için ısı, oksijen ve yakıtın bir araya gelmesi gerektiği belirtilmişti. Alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılan kimyasallar, yanmayı önleyen veya geciktiren maddelerdir. Yanma olayının aşamalarından yanıcı maddenin ısınması, bozunması, tutuşması ve alevin büyümesi adımlarından birisinde etki ederler ve yanma için gerekli olan ısı, oksijen ve yakıt faktörlerinden birisini veya birkaçını ortadan kaldırarak ya da sınırlayarak yanmayı durdurur veya yavaşlatırlar.

Alevlenmeyi geciktiricilerin, polimerin yanmasını belli süre engellemesi veya yavaşlatması aşağıda sıralanan olumlu sonuçlara yol açar.

- yanma yerinden uzaklaşma zamanı 15 kat artar
- yanma ısısının yalnız %25 kadarı dışarı salınır
- %50 daha az malzeme yanar
- zehirli gazların üçte biri dışarı salınır

Alevlenmeyi geciktiriciler yanma üzerine fiziksel, kimyasal veya her iki yoldan etki edebilirler.

Fiziksel etkileri,

- soğutma: alevlenmeyi geciktirici madde endotermik tepkimeleri tetikler ve malzemeyi yanma için gerekli sıcaklığın altına soğutur
- koruyucu tabaka oluşturma: yanıcı bölge üzerinde gaz tabakası oluşturarak bu bölgeye oksijen girişini engeller, böylece malzeme soğurken yanıcı gaz çıkışı azalır
- seyreltme: yanmayan dolgu maddeleri veya yanıcı olmayan gazlar veren katkı maddeleri kullanılarak katı veya gaz fazındaki yanıcı madde derişimi düşürölür ve derişimin tutuşma sınırını geçmesi engellenir

şeklinde, kimyasal etkileri ise aşğıdaki şekillerde olabilir.

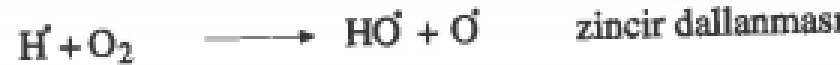
- gaz fazında tepkime: alevlenmeyi geciktirici gaz fazındaki ekzotermik radikalik yanma tepkimelerini durdurarak sistemi soğutur, soğumayla birlikte yanıcı gaz üretimi azalır veya zamanla tamamen durur
- katı fazda tepkime: katı fazda iki tür etki gözlenir, birincisi alevlenmeyi geciktirici polimer yanmasını hızlandırarak yanma için gerekli yakıt miktarını hızla azaltır, ikinci etki ise katı yüzeyinde yanıcı olmayan bir tabaka oluşturma şeklindedir (çapraz bağı polimer oluşumu gibi).

Alevlenmeyi geciktiriciler yanmayı genelde yukarıda sıralanan fiziksel ve kimyasal etkilerden birkaçı üzerinden durdururlar. Örneğin, radikalleri yokederler, endotermik tepkimelere girerek ısıyı azaltırlar ve yanıcı olmayan gazlar üreterek yanabilen gazlar için seyreltme etkisi de yaparlar. Bu nedenle alevlenmeyi geciktiricilerin yanmayı durdurma mekanizmaları karışıktır ve yanma üzerine tam etkileri çoğu kez tam açıklanamaz. Yanma sırasında oksidatif bozunma tepkimeleri (Şekil) yanında radikal üretim tepkimeleri ilerler. Aşağıda bu tepkimelerin bazıları verilmiştir.

Oksidatif degradasyon



radikal üretimi



Ticari alevlenmeyi geciktiriciler genelde, halojen içeren (halojenli), fosfor içeren (fosforlu) ve yapısında bağlı su bulunan inorganik maddeler (hidrat sulu) şeklinde üç grup altında incelenirler. Antimon trioksitler ve bor bileşikleri de alevlenmeyi geciktirici olarak kullanılmaktadır. Fosforlu alevlenmeyi geciktiricilerin yapısında genellikle ayrıca azot atomu da bulunur.

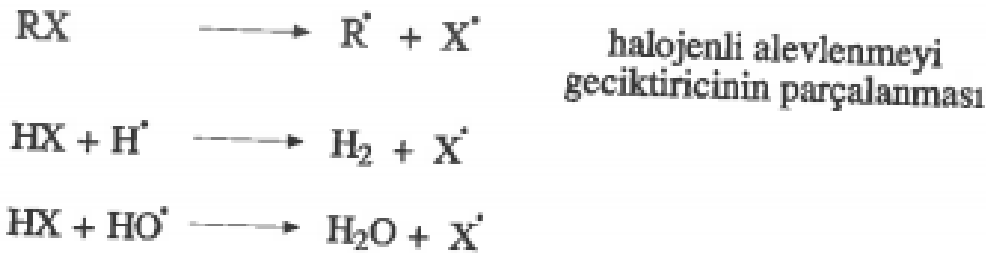
Halojenli alevlenmeyi geciktiriciler, yanma sırasında insan sağlığına ve çevreye zarar verebilecek HX (X, halojen) türü asitler üretirler. Bu nedenle halojenli alevlenmeyi geciktiriciler, insanların bulunduğu kapalı alanlarda kullanılan polimerik malzemelere katılmazlar. Sulu alevlenmeyi geciktiriciler ise yanma ile su buharı açığa çıkaracağından, sağlık açısından bir sorun yaratmaz.

halojenli alevlenmeyi geciktiriciler

Halojenli alevlenmeyi geciktiriciler yapılarında brom, klor ve flor gibi halojenler bulunan alevlenmeyi geciktiricilerdir. Yanma üzerine temel etkileri aşağıda sıralanmıştır.

- radikalleri yok ederler ve radikallerin polimerle tepkimeye girip daha yanıcı küçük moleküllere parçalanmasını dolayısıyla yanma için gerekli yakıt (küçük moleküller) oluşumunu engellerler (gaz fazında tepkime)
- alev üzerinde yanmayan gazlardan bir örtü oluşturur ve oksijenin yanma bölgesine girmesini engeller
- alevlenmeyi geciktiricinin parçalanması endotermik olduğu için ısıyı yok eder (soğutma)

Halojen içeren alev geciktiriciler aşağıda gösterildiği gibi halojenür radikalleri verecek şekilde bozunurlar. Halojenür radikalleri, radikalik zincir tepkimelerine karışarak serbest radikal tutucu gibi davranır ve yanma sırasında oluşabilecek H^\bullet , HO^\bullet türü radikallerle tepkimeye girerler. Bazı halojenli alev geciktiricilerde daha etkin olmaları için antimon trioksit (Sb_2O_3) katalizör olarak kullanılır.



15.2.4 ANTİOKSİDANTLAR

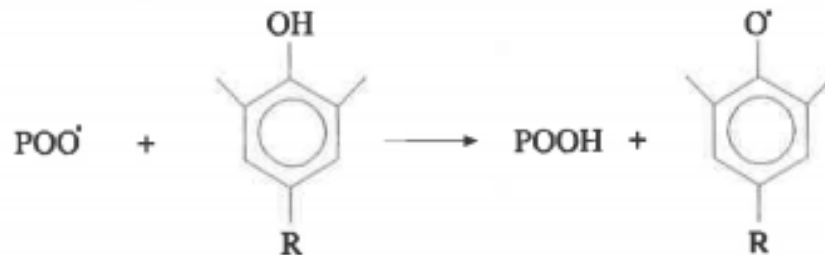
Bozunma bölümünde incelendiği gibi, atmosferde bulunan oksijen, polimerlerin bozunmasını hızlandıran bir moleküldür (otooksidasyon). Antioksidantlar oksijenin bu etkisini azaltmak için kullanılan kimyasallardır.

Polimer zincirleri üzerinden ısı, ışık ve safsızlıkların etkisi veya mekanik etkilerle hidrojen atomu kopması sonucu oluşan radikalik zincirler hızla otooksidasyon tepkimelerine girerler. Şekil de gösterildiği gibi radikalik zincir ($P\cdot$) hava oksijeni ile tepkimeye girerek $POO\cdot$ ile gösterilen peroksi radikaline dönüşür, peroksi radikalleri ise diğer polimer zincirlerinden hidrojen atomu kopararak

alkoller (ROH), kararlı olamayan hidroperoksitler ($ROOH$) ve polimer radikalleri ($R\cdot$) verir. Bu tür reaksiyonlar polimerin kimyasal yapısında değişmelere neden olabileceği gibi polimerin mol kütlelerini düşürür. Ayrıca, polimerin rengi değişebilir, parlaklığını kaybeder, kırılma, kurum oluşumu gözlenir, esnekliği azalır.

Antioksidantlar, oksijenin yukarıda sözü edilen tepkimelere girmesini engelleyerek veya geciktirerek otooksidasyon hızını düşürürler. Kimyasal yapılarına bağlı olarak herhangi bir aşamada otooksidasyon tepkimelerine karışırlar ve otooksidasyon döngüsünü kırarlar. Antioksidantlar, otooksidasyon döngüsüne etki ettiği adıma bağlı olarak aşağıda verilen gruplara ayrılarak incelenirler.

- *birincil antioksidantlar*: Birincil antioksidantlarda aktif OH veya NH grupları bulunur ve başlıca zincir sonlandırıcı olarak etkirler. Fenol türevi antioksidantlar bir proton vererek peroksi radikallerini ($POO\cdot$) sonlandırırlar ve peroksi radikallerinin polimer zincirlerinden hidrojen atomu koparmasını engellerler.

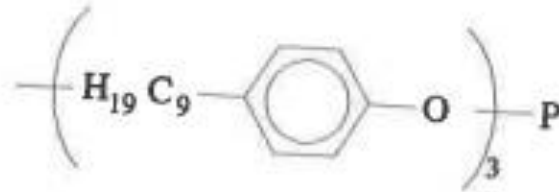


Birincil antioksidantlar polimerlere son ürün olarak kullanımları sırasında oksidatif bozunmadan korumak amacıyla katılırlar.

- *ikincil antioksidantlar*: Bu tür antioksidantlar hidroperoksitlerle (POOH), radikal ve aktif olmayan ürünler verecek şekilde tepkimeye girerler. İkincil antioksidantlara bu özelliklerinden dolayı hidroperoksit bozucular da denir ve genelde birincil antioksidantlarla birlikte kullanılırlar. Hidroperoksit gruplarının oldukça aktif alkoksi ve hidroksi (R' ve OH') radikallerine parçalanmasını engellerler. Organofosfor bileşikleri etkin ve sık kullanılan ikincil antioksidantlardır.



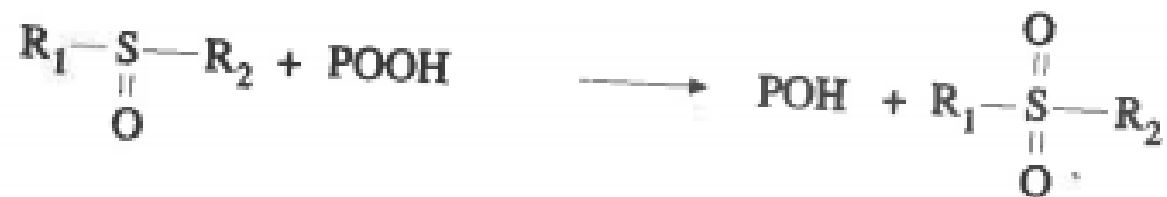
Aşağıda ticari *tri*(4-nonilfenil)fosfit (TNPP) antioksidantının yapısı görülmektedir.



tri (4-nonilfenil) fosfit (TNPP)

İkincil antioksidantlar, polimerlerin enjeksiyon, ekstruzyon gibi tekniklerle işlenmeleri sırasında karşılaşacakları oksidatif bozunmalardan korumak amacıyla kullanılırlar.

Tiyoesterler sülfür atomu bulunduran ikincil antioksidantlardır. Hidroperoksitlerle tepkimeye girerek hidroperoksitleri aktif olmayan alkol gibi maddelere parçalarlar. Ayrıca birincil antioksidantların etkisini artırır. Tiyoester grubu antioksidantlar özellikle uzun süreli yüksek sıcaklıklarla karşılaşacak otomobil parçaları gibi polimerik ürünlerde kullanılırlar.



15.2.5 ISI STABİLİZATÖRLERİ

Polimerler işlenmeleri sırasında veya kullanım yerlerinde ısı enerjisi ile karşılaşabilirler ve ısı etkisiyle bozunabilirler. Polimerlerin bozunmaya başladığı sıcaklık ise genelde maksimum kullanım sıcaklıklarının 20-30 °C yakınlığıdır. Polimerlerin ısıl bozunmasını azaltmak amacıyla içlerine ısı stabilizatörleri adı verilen maddeler karıştırılır. Isı stabilizatörleri polimere verilen ısı enerjisini seçimli olarak absorplarlar ve polimer zincirlerine yüklenecek enerjiyi azaltırlar.

Isı stabilizatörleri daha çok termoset polimerlerde kullanılır. Odun unu, kireç, pudra, alümina, melamin tozu ısıl stabilizatör olarak sık kullanılan maddelerdir. Bu tür ısıl stabilizatörler, polimerin ısıya karşı dayanımını yükseltirken, kopma dayanımını azaltır ve karıştırıldıkları polimerden yapılan malzemenin ağırlığını arttırırlar. Isı stabilizatörlerinin sözü edilen polimer özelliklerini değiştirmemesi istendiğinde, daha pahalı olan ve az miktarlarda kullanılan organik ısı stabilizatörlerinden yararlanılır. Organik ısı stabilizatörleri daha çok Ba, Cd, Zn, Pb, Al, Mg gibi metallerin stearatları ve organik kalay bileşikleridir (Çizelge 15.4). Sözü edilen metallerin stearatları uygun oranlarda karıştırılarak, karışık metal türü ısı stabilizatörleri de kullanılmaktadır.

15.2.6 RENKLENDİRİCİLER

Polimerlerden yapılan ürünlerin rengini, polimerin kendisinin veya içerisindeki katkı maddelerinin absorpladığı ya da yansıttığı ışınların dalga boyları belirler. Polimerik ürün yalnız mavi ışığın dalga boyundaki ışınları yansıtır, diğer görünür renklere karşılık gelen dalga boylarındaki ışınları absorplar ise mavi renkte görünür. Polimerler içerisine renklendirici adı verilen (boya, pigment vb) maddeler katılarak renklendirilirler. Renklendiriciler, belli dalga boyundaki görünür bölge ışınlarını absorplayarak ve yansıtarak polimerden yapılan ürünün istenilen renklerde görünmesini sağlarlar.

Boya ve renk kimyası, bilgi birikimi yanında boyanın polimerle uyumunu sağlamak için karmaşık ekipmanlar gerektiren bir alandır. Ayrıca, farklı polimerlerin farklı boya türleri ile boyanabilmesi, polimerlerin renklendirilmesini daha da karmaşıktırır.

Çizelge 15.4 Isı stabilizatörlerine örnekler.

tribazik kurşun sülfat	baryum stearat
dibazik kurşun fosfit	kadmiyum stearat
dibazik kurşun ftalat	alüminyum distearat
dibazik kurşun stearat	kalay maleat
çinko stearat	kalay karboksil merkaptid
kalsiyum stearat	oktil-kalay merkaptid
magnezyum stearat	bütıl-kalay merkaptid

Örneğin polistiren ve polikarbonat üretildikleri hallerinde şeffaftırlar ve kolay renklendirilirler, naylonlar saf hallerinde kahverengimsidirler, renklendirilmeleri zordur. Termosetlerin opak karakterleri ise renklendirmelerini önemli oranda sınırlar. Polimerlerin boyanması metal ve seramiklerden daha ekonomiktir ve farklı renklerde üretimleri yapılabilir.

Renklendiriciler, genelde organik veya anorganik boya ya da pigmentlerdir. Toz, sıvı ya da pellet halinde olabilirler ve çoğunlukla şekillendirmeden önce polimerlere karıştırılırlar.

Pigmentler toz halinde, tanecik büyüklüğü 0,01-1,00 μm arasında değişen genelde polimerlerde çözünmeyen organik veya anorganik yapıda kimyasallardır. Polimerlerin içerisine homojen şekilde dağıtılırlar ve miktarları polimere göre kütlece %1 den azdır. Metal içeren pigmentler genelde metal oksitleri, sülfatları, kromatları ve titanatlarından hazırlanır. Organik pigmentler ise azo, ftalo, karbazol, anilin grubu kimyasallardır. Titanyum dioksit polimerik ürünlere beyaz renk vermede, karbon siyahı siyah renk vermede sık kullanılan pigmentlerdir.

Boyalar, pigmentlerden daha küçük moleküldürler ve daha çok şeffaf polimerlerin renklendirilmesinde kullanılırlar. Boyalar polimer içerisinde çözünebilirler. Bu özellik nedeniyle boya molekülleri polimer içerisinde moleküler düzeyde dağılırlar. Boyanın aktif bileşeni, bir çözücü veya yağ içerisinde çözülmüş haldedir. Çözücü aynı zamanda boyanın polimer içerisinde dağılımına yardımcı olur. Polimerlerde daha çok azo, antrakinon ve nigrosin grubu boyalar kullanılır.

Diğer katkı maddeleri gibi renklendiriciler de polimer özelliklerini etkilerler. Örneğin titanyum dioksit ve karbon siyahı ile boyanan polimerlerin sertliği artar.

15.2.7 ANTİSTATİK MADDELER

Statik elektrik yükü, elektrik iletme düzeyleri farklı olan iki maddenin teması (değme, sürtünme) sonucu ortaya çıkar. Temas sonucu maddelerden birisi eksi yük ile (elektron alan), diğeri artı yük ile yüklenir (elektron veren). Bir maddeden diğesine geçen yükün (elektron) miktarı, malzemelerin değme açlarına, sürtünme özelliklerine, havadaki neme ve polimerin elektriksel özelliklerine bağlıdır. Eksi yükle yüklenen madde elektronu aktaracağı başka bir madde ile temas etmiyorsa veya temas ettiği herhangi bir maddeye yeterli düzeyde üzerindeki fazla elektronlarını aktaramıyor ise eksi yükle yüklenmiş halde kalır. Benzer yorumlar artı yüklü madde için de geçerlidir.

Polimerlerin üzerindeki statik yük birikmesi, polimerden yapılan ürünün toz taneciklerini toplamasına, depolama ve paketlemede birbirlerine yapışmalarına (filmler, lifler) veya elektriksel şok (dokumalar, örgüler) gibi sorunlara yol açar.

İç antistatik maddeler genelde polimerlerle uyuşmazlar. Bu özellikleri nedeniyle zamanla malzemenin yüzeyine doğru göç ederler ve yüzeyde bir tabaka oluştururlar. Tabaka içerisinde, hidrofilik kısımları polimer ürünün yüzeyinden dışarı doğru, hidrofobik kısımları polimere bağlı kalacak şekilde düzenlenirler. Dışarı yönelmiş hidrofilik kısımlar, atmosferden veya başka ortamlardan su adsorplayarak iletkenliği sağlayacak bir yol oluştururlar ve böylece malzemenin yüzey direncini azaltarak yük dağılımını kolaylaştırırlar. Etoksillenmiş yağ asidi gliserin esterleri, etoksillenmiş yağ aminleri, yağ asitlerinin kuaterner amonyum tuzları iç antistatik maddeler örneklerdir.

Dış antistatik maddeler, doğrudan polimerik son ürünün yüzeyine boyama, püskürtme, daldırma gibi yöntemlerle kaplanırlar. Genelde su veya alkol-su karışımında çözülerek hazırlanırlar. Dış antistatik maddelerin uygulanması kolaydır, ayrıca yalnız malzeme yüzeyinde kullanıldıkları için iç antistatik maddelerden daha az tüketilirler. En önemli dezavantajları polimerik üründen çarpma, sürtünme gibi aşındırıcı etkilerle kolayca uzaklaşmalarıdır. Bu nedenle polimerlerde dış antistatik madde kullanımı sınırlıdır.

15.2.8 UV-STABİLİZATÖRLERİ

Polimerlerin UV-ışınlarından kaynaklanan bozunması, içlerine UV-stabilizatörü adı verilen maddeler katılarak azaltılır. UV-stabilizatörleri, UV-ışınlarının enerjisini absorplayarak serbest radikal oluşumunu engelleyen kimyasallardır. Genelde polimer içerisine %0.05-5 oranında katılırlar ve daha çok kozmetik endüstrisinde ve polimerik filmlerde kullanılırlar. Çizelge 15.5 de verilen örneklerden görülebileceği gibi, UV-stabilizatörleri genelde benzofenon türevleridir.

Kauçuklarda katkı maddesi olarak kullanılan karbon siyahı aynı zamanda UV-stabilizatörü görevi yaparak 300-400 nm arasındaki dalga boylu ışınların enerjisini absorplar.

Polipropilen, polistiren, poli(vinil klorür), poli(etilen teraftalat), doymamış poliesterler, akrilikler UV-bozunmasına yatkın polimerlerdir.

Çizelge 15.5 UV-stabilizatörlerine örnekler.

2-klor-4'-florbenzofenon	4-florobenzofenon
4-klor-4'-hidroksibenzofenon	2-hidroksi-4-alliloksibenzofenon
2,4-diflorbenzofenon	2,3,4,4'-tetrahidroksibenzofenon
2,4-dihidroksibenzofenon	2,4'5-triflorobenzofenon
2,2'-dihidroksi-4,4'-dimetoksibenzofenon	2,2'4-trihidroksibenzofenon
4,4'-dimetoksibenzofenon	2,3,4-trimetoksibenzofenon
2,4'-dimetilbenzofenon	