

# BÖLÜM 7

## TERMOPLASTİK TEKNOLOJİSİ

Termoplastik, ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir kavramdır. 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, ancak zincirler arası çapraz bağ gözlenmez. Polimer zincirlerini küçük moleküllerde de gözlenen London kuvvetleri (0-1,5 kcal/mol), polar etkileşimler (1,5-3 kcal/mol) ve hidrojen bağları (3-7 kcal/mol) gibi ikincil etkileşimler birarada tutar. Polimer zincirlerinin kendi içindeki veya farklı zincirler arasındaki fiziksel dolaşmalar ayrıca zincirlerin ilişkilerini güçlendirir. Sözü edilen zincirler arası ikincil etkileşimler ve dolaşmalar çözücü veya ısı etkisi ile kırılabileceğinden, termoplastikler uygun çözücülerde çözünürler ve ısıtıldıklarında erirler.

**Çizelge 7.1** Termoplastiklerin 2001 yılı dünya yüzde tüketim değerleri.

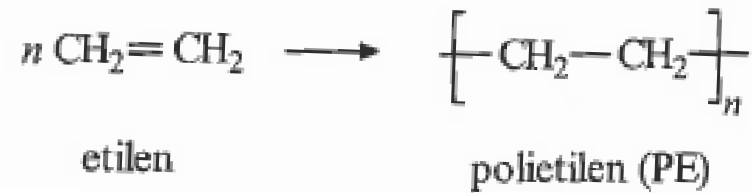
termoplastik	tüketim (%)
polietilen	%34
polipropilen	%20
poli(vinil klorür)	%17
polistiren	%5
diğerleri	%24

Günlük eşya ve malzemelerin yapımında en fazla kullanılan polimerler polietilen, polistiren, poli(vinil klorür) ve polipropilen termoplastikleridir. Fiyatları düşük olan bu polimerlere temel plastikler (genel amaçlı, standart plastikler) adı verilir. Çizelge 7.1 de termoplastiklerin 2001 yılında dünya tüketim payları görülmektedir. Çizelgedeki polietilen miktarı, alçak ve yüksek yoğunluklu polietilen toplamıdır ve polietilen en fazla tüketilen termoplastiktir.

## 7.1 BAZI TERMOPLASTİKLER

### 7.1.1 POLİETİLEN (PE)

Etilen gazının polimerizasyonu ile sentezlenen polietilen (PE), toplam termoplastikler içerisinde %34 lük oranla en fazla tüketilen ticari polimerdir.



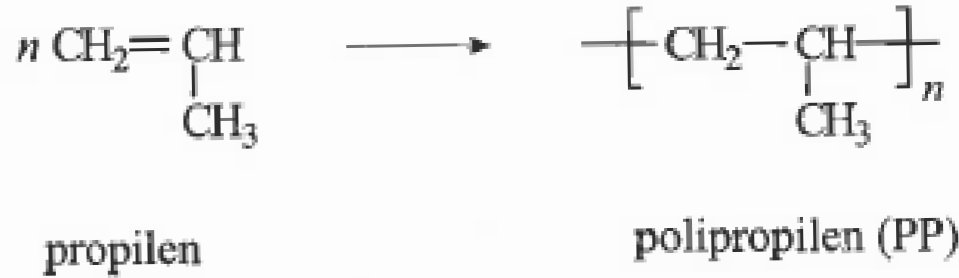
PE in endüstriyel üretiminin başlama tarihi 1939 dur. İlk üretimi yapılan PE zincirlerdeki yoğun dallanmalar nedeniyle düşük yoğunlukludur ve aynı polimer günümüzde de *alçak yoğunluklu polietilen* (AYPE, LDPE) adı altında üretilmektedir. Ana zincirdeki dallanmalar, zincir içi transfer tepkimelerinden kaynaklanır. Yan dalların boyları kısadır ve genelde etil, propil, bütül vb alkil gruplarıdır. AYPE üretimi 3 000 atm gibi yüksek basınçlarda yapıldığından polimere ayrıca *yüksek basınç polietileni* de denir, mol kütlesi 5 000-40 000 aralığında değişir.

aralığında değişir.

1957 de, Ziegler-Natta katalizörleri kullanılarak koordinasyon polimerizasyonu üzerinden 1-10 atm gibi düşük basınçlarda *yüksek yoğunluklu polietilen* (düşük basınç polietileni, YYPE, HDPE) sentezlenmiş ve bu gelişme PE için önemli bir sıçrama noktası olmuştur. PE üretimindeki bir diğer önemli gelişme ise doğrusal alçak yoğunluklu PE üretimidir (DAYPE, LLDPE). DAYPE düşük basınçta sentezlenir, kristalitesi düşüktür ve zincirlerindeki dalların boyu AYPE den daha kısadır. Bu üç farklı PE türü nedeniyle günümüzde kristaliteleri (yoğunlukları) ve mol kütleleri farklı değişik özelliklerde PE çeşitleri üretilir ve kullanılır. Toplam polietilen üretimi içerisinde DAYPE payı %36, AYPE payı %36 ve YYPE payı %28 kadardır.

## 7.1.2 POLİPROPİLEN

Polipropilen, propilenin polimerizasyonu ile üretilen yarı sert, şeffaf, kolay şekillendirilen, pahalı olmayan bir polimerdir. Monomer olan propilen, petrolden sağlanır.



Propilen gibi  $\alpha$ -olefinler genelde radikalik yöntemle polimerleşmezler. Bu nedenle polipropilenin ilk üretimi Lewis asitleri ve organometalik katalizörlerle

yapılmıştır. Bu yöntemle ataktik yapıda, kristalitesi düşük, dallanmış yapıda, kauçuğumsu ve ticari değeri yüksek olmayan polimer elde edilir. PP nin önemi, üretiminde Zeigler-Natta katalizörlerinin kullanılmasından sonra hızla artmıştır ve günümüzde katalizör tipine bağlı olarak kristalitesi yüksek, farklı özelliklerde izotaktik veya sindiyotaktik PP hazırlanabilmektedir.

İzotaktik PP in camsı geçiş sıcaklığı  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , erime sıcaklığı  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  dolayındadır. Erime noktası düşük olduğu için  $90-110\text{ }^{\circ}\text{C}$  sıcaklık aralığı gibi düşük sıcaklıklarda kullanılabilir. Yükleme yapılmadığında kısa süreli  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  dolayındaki sıcaklıklara dayanabilir. Kristal oranı %60-70 arasında değişir,  $0,90-92\text{ g/cm}^3$  arasındaki yoğunluk değeri ile en hafif termoplastiktir.

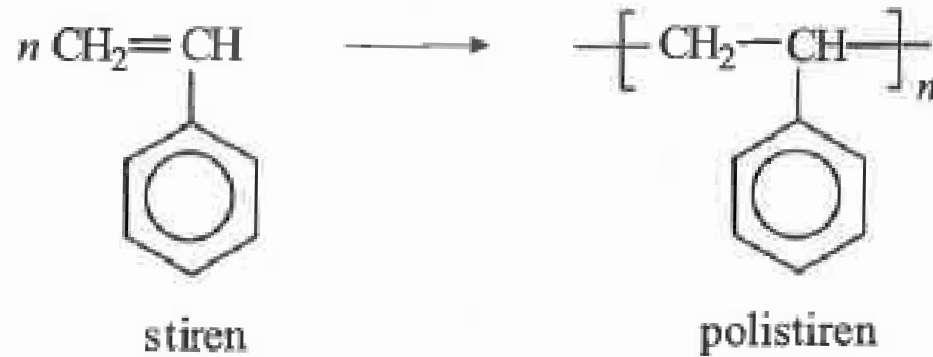


PP nin kimyasal direnci iyidir. Bazların, asitlerin ve tuzların sulu çözeltilerinden etkilenmez, alkollere ve deterjan çözeltilerine karşı dayanıklıdır. Deniz suyundan etkilenmediği için denizcilikte kullanıma uygun bir polimerdir. Aromatik ve halojenli hidrokarbolarda, yüksek sıcaklıkta yağlarda şişer. Görünür bölge ışınlarına dayanıklı olmakla birlikte, UV-ışınları PP den yapılan malzemelerin yüzeylerini bozar. Polimerin oksidasyonu sıcaklıkla yükselir, oksidasyonu önlemek amacıyla içlerine katılan karbon siyahı ise polimerin ısıl yaşlanmasını hızlandırır.

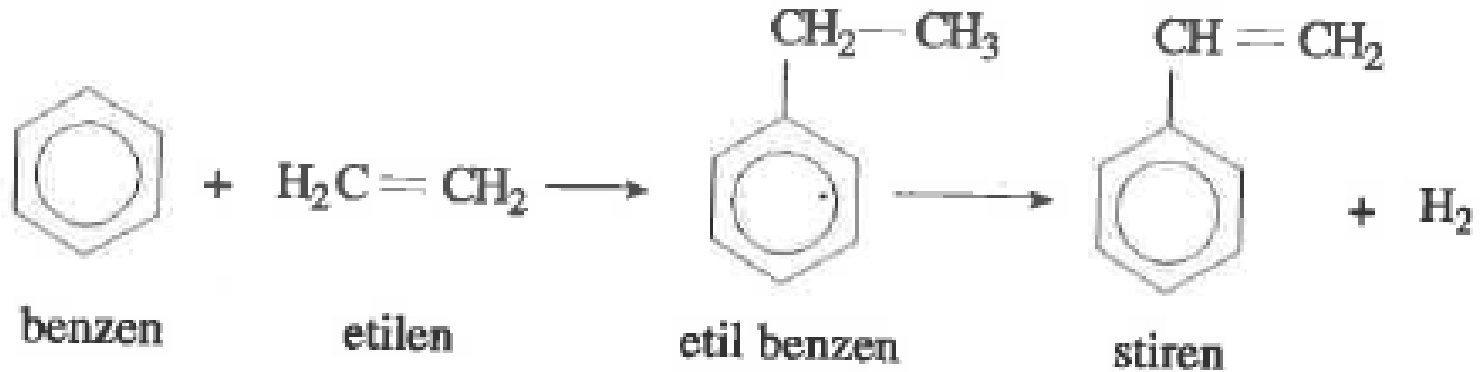
PP daha çok; valiz, bavul, çanta, tıraş kremi, diş macunu vb tüpleri, steril sağlık gereçleri, akü kutuları, plastik raf, hava filtresi, plastik kaplar, şişeler, gösterge tabloları, güneşlik, test tüpleri, taşıma kapları, depolama kapları, kasa, bant, şeffaf ambalaj, bahçe mobilyası, termos yapımında kullanılır.

### 7.1.3 POLİSTİREN (PS)

PS kırılğan, sert, şeffaf, pahalı olmayan, kokusuz ve işlenmesi kolay bir polimerdir. Stirenin polimerizasyonu ile elde edilir. PS nin ticari üretimi genelde, yığın veya süspansiyon yöntemleri kullanılarak radikalik mekanizma üzerinden yapılır.



PS üretim girdisi olan stiren ise petrol ürünleri olan benzen ve etilenden çıkılarak üretilir. Stiren ayrıca, akrilonitril-bütadien-stiren (ABS) ve stiren-akrilonitril (SAN) kopolimerlerinin üretiminde kullanılan önemli bir girdidir.



Saf PS, *kristal polistiren* olarak da adlandırılır. Bu tür bir adlandırma, polimerin kristalitesinin yüksekliğinden değil, polimerden yapılan ürünlerin görünüşünün parlak olmasından dolayı yapılır. Gerçekte PS kristalin değildir ve parlaklığı, amorf yapısının sonucudur. Amorf yapı, ayrıca polimerin işlenmesi için gereken enerjiyi azaltır, kalıplama sırasındaki büzülme oranını düşürür. Polimer özelliklerine bağlı olarak kalıplama sırasındaki büzülme %0,4-0,7 arasında değişir. PS, -70 °C ile 70°C sıcaklıkları arasında kullanıma uygundur.

PS in şekillendirilmesinde ekstruzyon, enjeksiyon, vakum şekillendirme, dönerek kalıplama gibi yöntemler kullanılır. Erimiş halinin viskozitesi düşüktür, bu nedenle enjeksiyonla kalıplamada düşük basınçlar uygulanır, ince parçalarda üretim hızı yüksektir. Polimer işleme sıcaklığı 180 ve 200°C dolayındadır, yüksek sıcaklıklarda ısıl bozunma gözlenir.

PS in zayıf noktalarından birisi vurma dayanımının düşüklüğüdür. PS üretimi sırasında polimerizasyon ortamına küçük parçalar halinde elastomerler (polibütadien gibi) karıştırılarak vurma dayanımı artırılır. Bu şekilde hazırlanan polimere, *yüksek vurma dayanımlı polistiren veya antişok polistiren* denir.

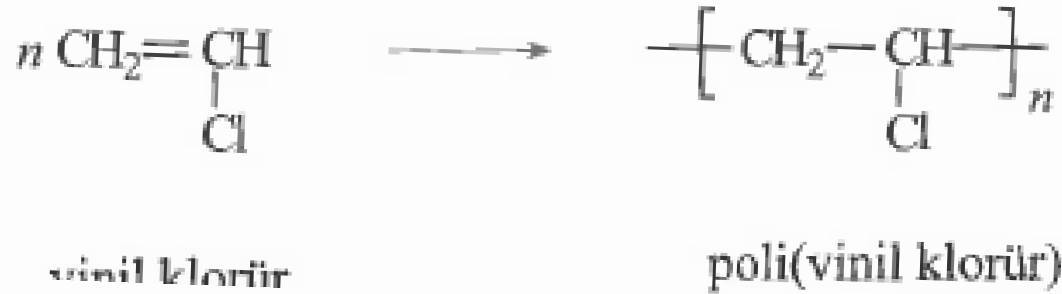
PS, bazlara ve su çözeltilerine dayanıklı bir polimerdir; eterler, ketonlar, aromatik ve klorlu hidrokarbonlar, esterler ise polimeri çözerler veya etkilerler. UV-ışınları PS in bozunmasına neden olur ve bu özeliğinden dolayı uzun süreli dış ortamda kullanıma uygun değildir. Dış ortamda, UV-ışınları ve nem etkisiyle belli bir süre sonra parlaklığını kaybeder, rengi sararır, mekanik özellikleri de zayıflar.

PS den yoğurt kapları, mücevher kutuları, yemek tabakları, bölmeli plastik kaplar, taşıma kasaları, oyuncak, teyp bantları, mutfak aletleri, röle parçaları, hoparlör parçaları, yiyecek saklama kapları, emniyetli jiletler, buzdolabı kapları, elbise askıları yapılır. PS köpükler, PS nin bir başka uygulama alanıdır. PS köpükler yaygın olarak ambalajlama, ses ve ısı yalıtımı vb yerlerde tüketilirler.



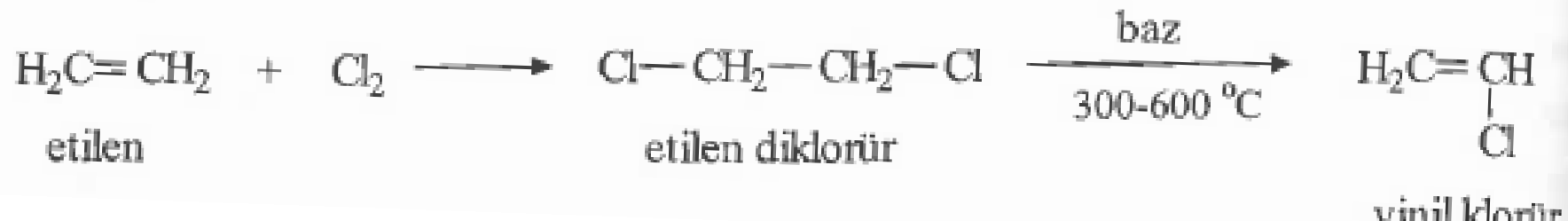
## 7.1.4 POLİ(VİNİL KLORÜR) (PVC)

Poli(vinil klorür),



tepkimesiyle, vinil klorür monomerinden elde edilen önemli bir ticari polimerdir. Vinil klorürün polimerizasyonu, süspansiyon polimerizasyonu (s-PVC), emülsiyon polimerizasyonu (e-PVC) veya yığın polimerizasyonu (m-PVC) teknikleri ile yapılır.

Monomer olan vinil klorür, tuzun elektrolizinden elde edilen klor ile petrokimya tesislerinden sağlanan etilen arasındaki tepkimeyle üretilir.



PVC üretildiği haliyle işlenmeye yatkın bir polimer değildir; içerisine ısı stabilizatörler, dolgu maddesi, alevlenmeyi önleyici, renklendirici, plastikleştirici vb katkı maddeleri katıldıktan sonra şekillendirilirler.

Plastikleştiriciler, PVC açısından en önemli katkı maddesidir. Farklı miktarlarda plastikleştirici katılarak yumuşatılan polimer, değişik malzemelerin yapımında kullanılır. Bu nedenle PVC ürünlerin özellikleri, mol kütlesi ve üretim tekniği yanında içindeki plastikleştirici miktarına da yakından bağlıdır. Uygulamada sert PVC ve yumuşak PVC (plastikleştirici katılmış) şeklinde iki gruba ayrılırlar. PVC, daha çok sert haliyle tüketilmektedir.

Yumuşak PVC nin kullanım sıcaklığı, içerisine katılan plastikleştirici miktarına bağlı olarak  $-50^{\circ}\text{C}$  ile  $60^{\circ}\text{C}$  arasında değişir. Yumuşak PVC; priz, oyuncak, fiş, boru, el çantası, conta, yapışkan film, top, büro gereçleri, kırtasiye malzemesi, hortum yapımında ayrıca ısı ve ses izolasyonu, kablo kılıflaması ve kaplama amacıyla kullanılır.

PVC nin şekillendirilmesinde kullanılan en yaygın yöntemler ekstruzyon, enjeksiyon, vakum şekillendirme, dönerek kalıplama yöntemleridir. Isıl bozunmaya yatkın olduğu için ısı stabilizatörleri katılarak şekillendirilir. Ekstruzyonla şekillendirme sıcaklığı 150-190°C arasında, enjeksiyonla şekillendirmede kalıp sıcaklığı 170-210°C arasında değişir.

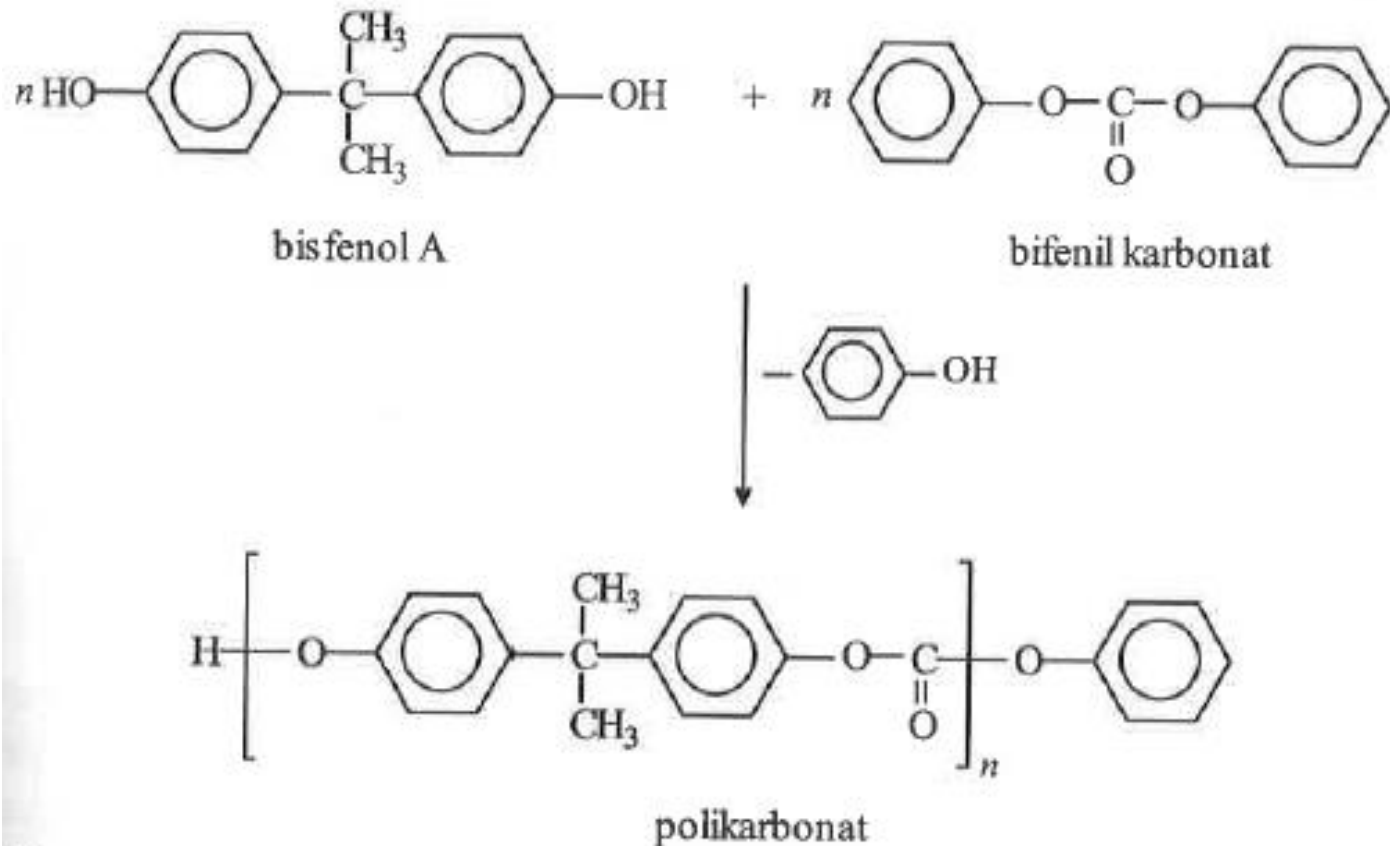
...derisindeki

arasında değişir.

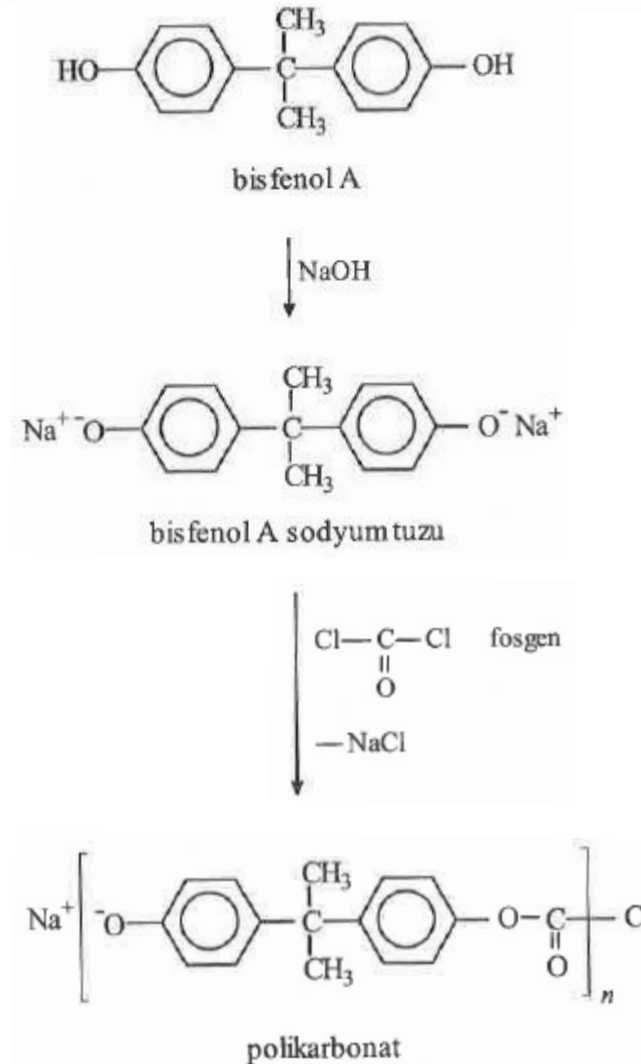
PVC, kimyasal direnci iyi sayılabilecek bir polimerdir ve orta derişimdeki asit ve bazlardan, yağlardan, tuz çözeltilerinden etkilenmez. Ancak; alkollere, eterlere, esterlere, aromatik hidrokarbonlara, kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıklı değildir. Plastikleştirici katılmış polimerin kimyasal direnci daha da azalır. UV-stabilizatörleri PVC de kullanılan diğer önemli bir katkı maddesidir.

## 7.1.5 POLİKARBONAT (PC)

Polikarbonatlar, karbonik asitten türemiş poliesterlerdir ve önemli mühendislik plastiklerinden birisidirler. Bisfenol A olarak bilinen 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan, PC üretiminin temel bir çıkış maddesidir. Bisfenol A kullanılarak iki ayrı yöntemle PC hazırlanabilir. Bunlardan birisi, erimiş bisfenol A'nın, bifenil karbonat gibi bir organik karbonatla ester-değişim tepkimesidir.



PC ın sentezine uygun ikinci yöntemde, bisfenol A ve fosgen den yararlanır. Bisfenol A nın önce sodyum tuzu hazırlanır (bisfenol A sodyum tuzu) ve fosgen ile bu tuz etkileştirilir.



PC zincirlerinde ester grupları, aromatik gruplarla birbirlerine bağlanmıştır. Bu nedenle erimiş polimerin viskozitesi yüksektir ve ısıl kararlılığı iyidir. Uzun süreli su ile temasta bazı özellikleri bozunabilir, sıcak su ise polimeri belli derecede kimyasal bozunmaya uğratar ve vurma dayanımını azaltır.

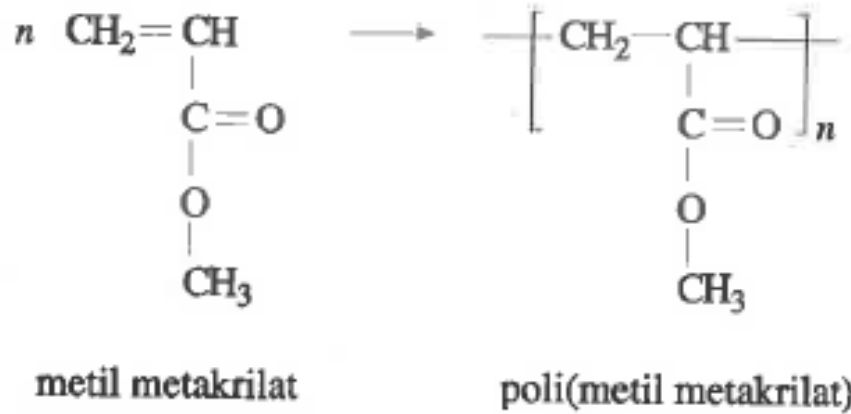
PC ilk mühendislik plastiklerinden birisidir. Genel termoplastik işleme yöntemlerinin çoğu ile şekillendirilebilir. Erimiş halinin yüksek viskozitesi nedeniyle enjeksiyonla kalıplamada yüksek sayılabilecek basınçlar uygulanır ve



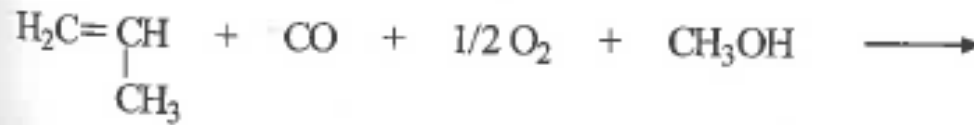
PC ın optik özellikleri iyidir. Lens, mikroskop parçaları, panjur, CD kabı, sokak ve araç lambaları koruyucusu, projektör parçaları, çakmak, kahve filtresi, beyaz eşya parçaları, koruyucu kask, alet koruyucuları, trafik işaretleri, gözlük, biberon gibi malzemelerin yapımında kullanılır. Üretilen PC nin %80 i optik alanında, plastik cam yapımında ve elektrik-elektronik sanayinde tüketilmektedir.

### 7.1.6 POLİ(METİL METAKRİLAT) (PMMA)

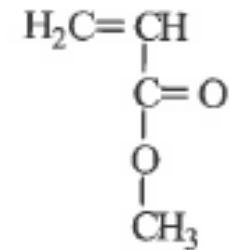
PMMA, aşağıdaki tepkime gösterildiği gibi metil metakrilatın polimerizasyonu ile üretilen bir polimerdir. Ticari üretimi genelde radikal katılma polimerizasyonu üzerinden süspansiyon veya yığın polimerizasyonu teknikleri ile yapılır. Metil metakrilat, anyonik mekanizma üzerinden de polimerleşebilen bir monomerdur. Anyonik polimerizasyonla sindiyotaktik veya izotaktik yapıda PMMA elde edilir.



PMMA in monomeri olan metil metakrilat,

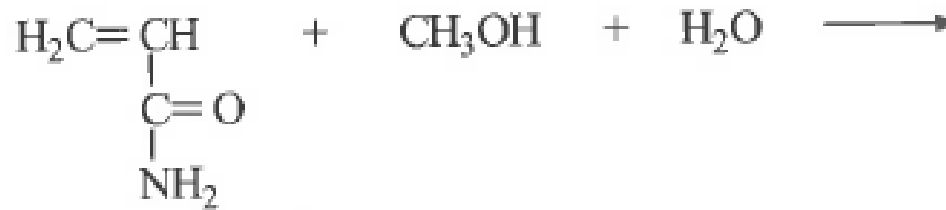


propilen

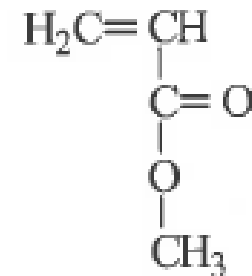


metil metakrilat

tepkimesi ile propilenden veya aşağıda verilen tepkime ile akrilamitten sentezlenebilir.



akrilamit

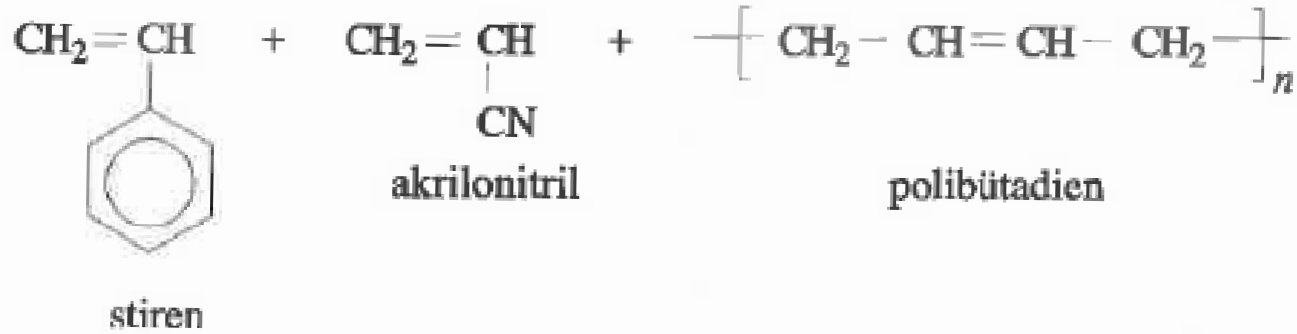


metil metakrilat

Polimerin optik özellikleri çok iyidir ve cam şeffaflığına yakındır, ışığın %92 sini geçirir. Ayrıca; atmosfer koşullarına dayanıklı, su absorpsiyonu düşük, boyutsal kararlılığı iyi, mekanik dayanımı yüksek ve serttir. Bu özellikleri nedeniyle camın yerine kullanılır ve uçak camları, gözlük camları, lens, mercek, otomobillerin sinyal lambaları, abajur vb ürünler yapılır.

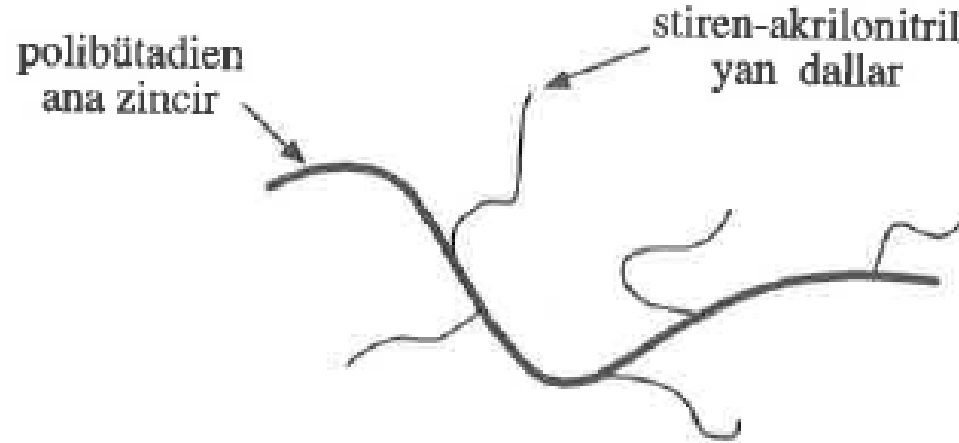
### 7.1.7 AKRİLONİTRİL-BÜTADİEN-STİREN TERPOLİMERİ (ABS)

ABS, akrilonitril ve stiren monomerlerinin polibütadien yanında polimerizasyonu ile sentezlenen bir terpolimerdir.



Akrilonitril ve stiren kopolimeri, polibütadien ana zincir üzerinde yan dallar halinde bulunur. Akrilonitril bileşeni polimere kimyasal direnç ve ısı kararlılık, bütadien vurma dayanımı, stiren ise sertlik özellikleri kazandırır. Sözü edilen

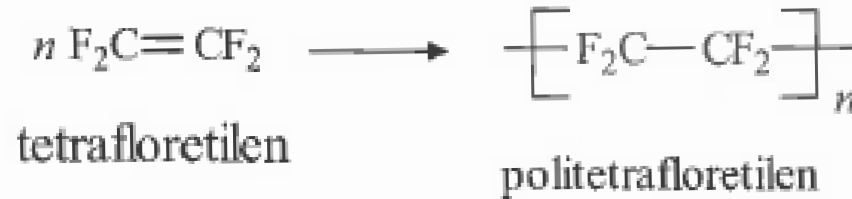
monomerlerin oranları değiştirilerek farklı yapı ve özelliklerde ABS polimeri hazırlanır. ABS, stiren polimerleri grubunda değerlendirilir.



Boru, su tesisatı malzemeleri, yiyecek kapları, telefon, otomobil gövde parçaları, koruma amaçlı kaplar, deniz araçları gövdesi ABS ürünlerin kullanıldığı bazı alanlardır. Ayrıca, poli(vinil klorür), poliamit, polikarbonat, poli(metil metakrilat) vb polimerlerin içerisine karıştırılır.

### 7.1.8 POLİTETRAFLORETİLEN (PTFE)

PTFE, tetrafloretilenin radikalik emülsiyon polimerizasyonu ile sentezlenen ve ilk ticari adı olan Teflon adı ile bilinen polimerdir.



PTFE kaplamalar yüksek sıcaklıklarda ve basınç altında sinterleme ile yapılır. PTFE ile kaplanmış spatula, tava, tencere gibi mutfak eşyaları sık kullanılan ürünlerdir. Benzer şekilde şekillendirilmiş parça halindeki PTFE ürünler, toz polimerin sinterlenmesi ile elde edilir. PTFE kimyasallardan etkilenmesi nedeniyle kimyasal üretim yapan fabrikalarda, laboratuvarlarda ve benzeri yerlerde boru, conta, filtre vb ürünlerin ve vana, pompa vb aletlerin parçalarının yapımında kullanılır (Fotoğraf 7.1).