

TERMOPLASTİKLER GENEL TİCARİ PLASTİKLER (COMMODITY PLASTICS)

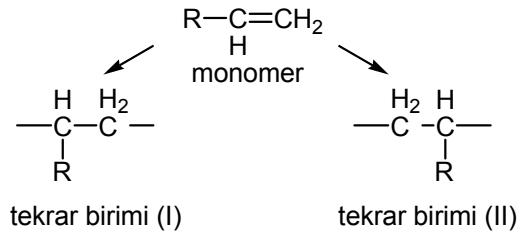
POLİPROPİLEN (PP), POLİSTİREN (PS), POLİVİNİLKORÜR (PVC)

Polipropilen, polistiren ve polivinil klorür, $RCH = CH_2$ genel formülüyle tanımlan monomerlerden üretilen polimerlerdir. Bu polimerler, monomerlerinin özel yapıları nedeniyle, özel katalizörler (Ziegler-Natta ve/veya metallocene) eşliğinde üretildiğinde stereoregüler yapı gösterirler.

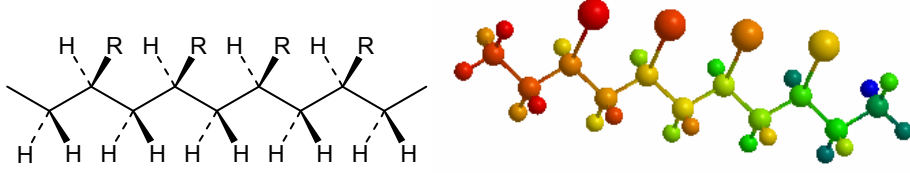
Stereoregüler polimerler (veya stereospesifik polimerler de denir), doğrusal moleküllerin aynı boyutsal konfigürasyondaki tekrar birimlerden oluştuğu (izotaktik), veya aynı olmayan, fakat dönüşümlü olarak muntazam şekilde tekrarlanan gruplardan oluştuğu (sindiyotaktik) polimerlerdir; veya, tek bir ardışık düzende bulunan ve bir stereo (üç boyutlu) tekrar birimi ile tanımlanabilen makromoleküller şeklinde de tarif edilir. Stereo tekrar birimi, bir polimer molekülünün ana zincirindeki izomerizasyonun belirlediği konfigürasyona sahiptir. Örneğin, polipropilen, polistiren, polivinilklorür gibi; polipropilen üretiminde propilen ($R=CH_3$), polistirende stiren ($R=C_6H_5$), polivinilklorürde vinil klorür ($R=Cl$) monomerleri kullanılır. Stereo düzen, pek çok durumda polimerin kristal halini tanımlar.

Farklı stereoizomerler çok farklı fiziksel özellikler gösterirler; örneğin, ataktik polipropilen kullanışsız, yumuşak ve yapışkan bir madde olduğu halde, izotaktik polipropilen kristallik derecesi çok yüksek olan, fiber üretiminde kullanılabilen bir polimerdir.

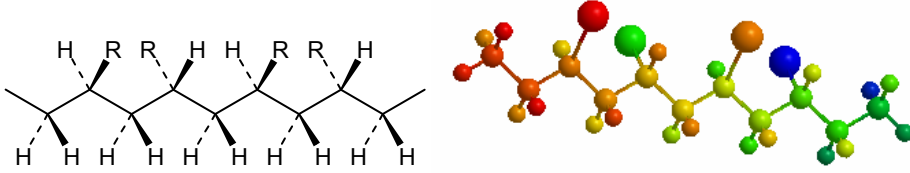
$CH_2 = CHR$ tipindeki bir monomer çift bağı açılarak farklı yerleşimlerde iki tekrar birimine dönüşür.



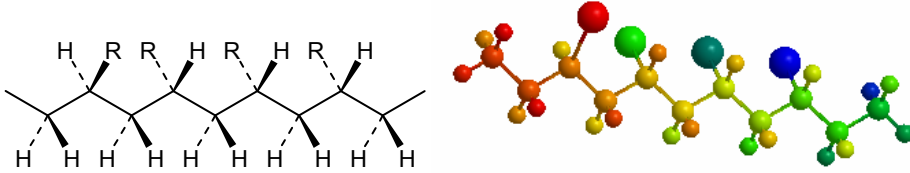
Bu birimlerin aynı zincir konfigürasyonda olanlarının (I veya II) baş-kuyruk düzenlenmesiyle izotaktik, İki farklı konfigürasyonun baş-kuyruk düzeninde ardarda bulunması durumunda bir sindiyotaktik, ve iki birimin rastgele sıralanmasıyla da ataktik bir polimer meydana gelir.



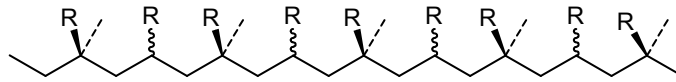
İzotaktik yapı: (I) – (I) – (I) - ..., veya, (II) – (II) – (II) - ...



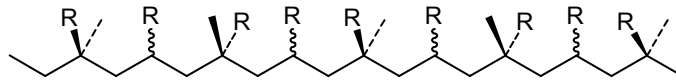
Sindiyotaktik yapı: (I) – (II) – (I) - (II) – (I) – (II) - ...



Ataktik yapı: (I) ve (II) rasgele dizilirler

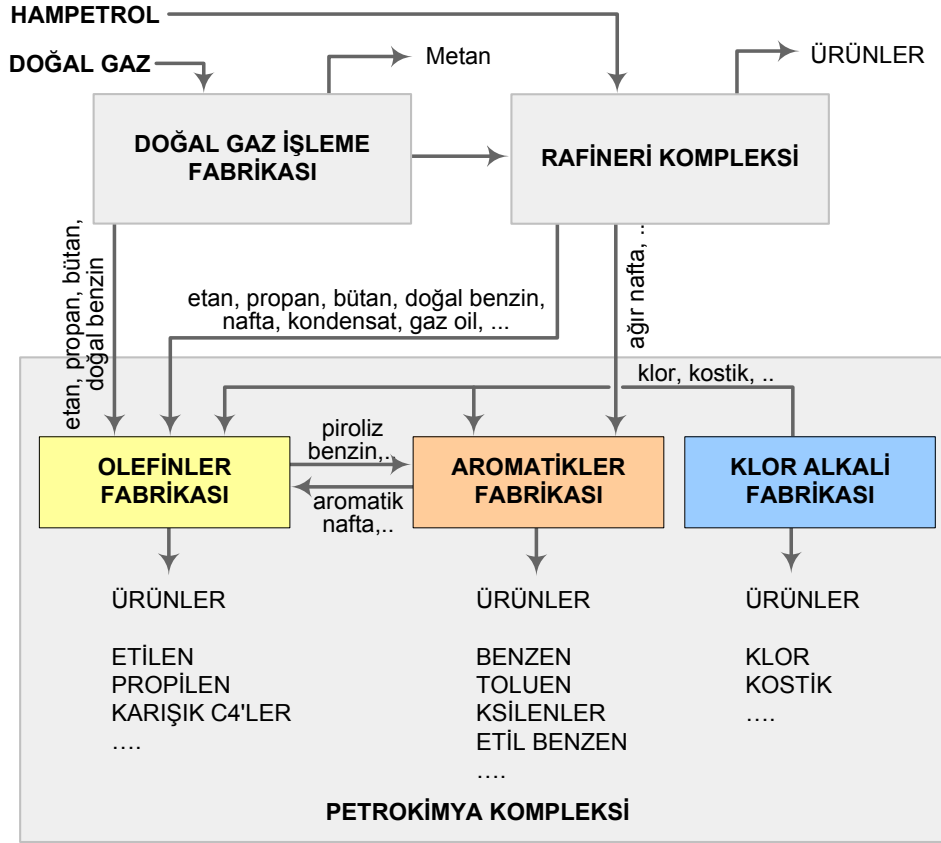


Yarı-izotaktik yapı



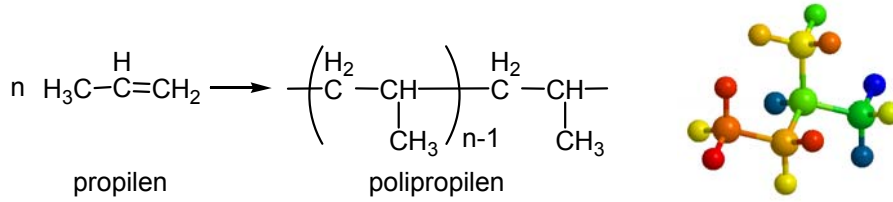
Yarı-sindiyotaktik yapı

Polietilen, polipropilen, polistiren ve polivinilklorür, petrokimyasal ürünler zincirinde tüketimleri en fazla olan polimerlerdir. Her biri farklı üretim yöntemleriyle elde edilirse de, bu polimerlerin hampetrol ve doğal gazla başlayan üretim serüveni belirli noktalara kadar aynıdır. Aşağıda verilen blok diyagramda görüldüğü gibi, ara ürünler, iki fabrikadan (veya kompleks) geçerek petrokimya kompleksindeki üç temel fabrikalara girinceye kadar belirli bir yol izlerler. Elde edilen monomerler, polimer fabrikalarında özel üretim yöntemleriyle polimerlerine dönüştürülürler.



POLİPROPİLEN (PP)

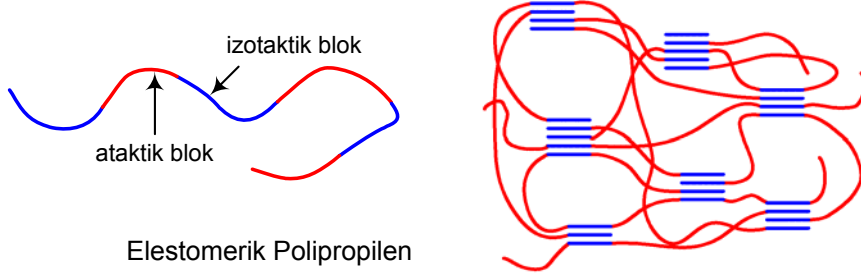
Polipropilen ilk defa 1950 yıllarında Karl Ziegler (Alman) ve Giulio Natta tarafından propilenin Ziegler-Natta katalizörleriyle polimerizasyonu ile elde edildi. 1980'li yıllarda metallocen katalizörlerinin geliştirilmesi ve 1991 yılında ticari bir katalizör olarak kullanılmaya başlanmasıyla sindiyotaktik polipropilen üretimi de başladı.



Polipropilen üretim şeması

Propilende bulunan CH_3 grubu etilen molekülünden farklı olarak molekülün asimmetrik olmasını sağlar. Yapısal farklılık değişik özelliklerde polipropilenler elde edilmesini sağlar. Polimerizasyon koşullarına bağlı olarak polimer zincirlerindeki CH_3 gruplarının dizilişleri de farklı olur; izotaktik, sindiyotaktik, ataktik gibi.

Bir diğer tür, elastomerik özellikler gösteren, zincirler üzerinde izotaktik ve ataktik blokların peşpeşe yer aldığı termoplastik elastomer polipropilendir. Bunlarda çapraz bağlar yoktur, izotaktik bloklar kendi içlerinde kristalin bir yapı oluştururlar ve yumuşak ataktik bloklar aracılığıyla birbirleriyle bağlantı kurarlar. Ataktik polipropilen normal halde kauçuksu yapıdadır, ancak kuvvetli değildir. Sert izotaktik bloklar kauçuksu yapıları yakalayarak malzemenin daha kuvvetli olmasını sağlar.



Polipropilen, günümüzde, pazar payı en yüksek olan ikinci plastik konumundadır, çok yönlü bir polimerdir; plastik, fiber ve elastomerik amaçlarla kullanılabilir. Plastik olarak, 160 °C'nin altında erimeğinden bulaşık makinesinde yıkanabilir yiyecek kapları üretimine uygundur. Fiber amaçlı kullanımda en yaygın alan iç ve dış mekanlarda halı kaplamalardır; örneğin yüzme havuzları kenarlarında ve mini golf sahalarındaki yapay halılar, v.s. gibi ürünler sayılabilir.

Endüstride kullanılan polipropilenin büyük kısmı izotaktik yapılıdır. Bazı uygulamalarda ataktik polistiren de kullanılmaktadır. Sindiyotaktik polipropilen daha yumuşaktır, fakat daha berrak bir görünümü vardır. İzotaktik polipropilen yerine kullanılamasa da film, tıbbi gereçler, yapıştırıcılar ve ekstruzyon ürünleri yapımında kullanılan diğer polimerlerle rekabet edebilecek özellikler içerir.

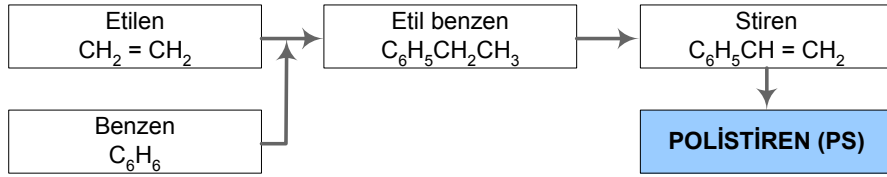
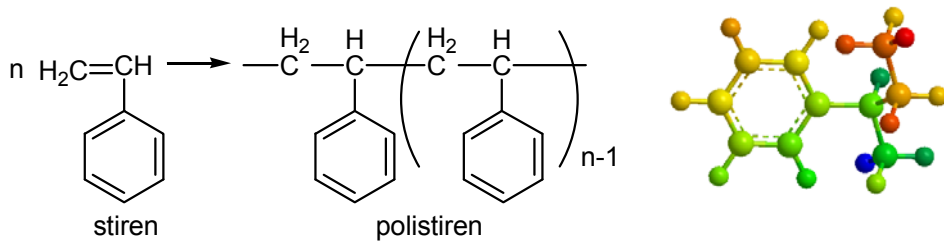
POLİSTİREN (PS)

Polistiren bilinen en eski vinil polimerlerinden biridir; ilk olarak Fransız kimyacı M. Berthelot tarafından 1851'de benzen ve etilenin sıcak tüplerden geçirilmesiyle elde edilmiştir. Genel amaçlı ve kristalin homopolimerleri ile, stiren-akrilonitril (SAN), stiren-maleik anhidrid (SMA), stiren-bütadien (SBR) ve stiren-akrilikler gibi çeşitli kopolimerleri bulunur.

Stiren ortam sıcaklığında bile çok kolaylıkla polimerleşebilen bir monomerdür; ancak bu koşullarda polimerizasyonun tamamlanması aylarca sürer. Sıcaklığın artması polimerizasyonu hızlandırır; örneğin, 150 °C'de polimerizasyon süresi sadece birkaç saattir. Isının yükseltilmesiyle beraber bir başlatıcı (katalizör) ilave edildiğinde reaksiyonlar daha kısa sürede biter. Yüksek molekül ağırlıklı ve daya-

nıklı ürün elde etmek, yan reaksiyonları asgariye indirmek için proseslerin çoğu orta derecelerdeki sıcaklıklarda ve bir başlatıcıyla yapılır.

Polimerizasyon koşulları ve kullanılan katalizör sistemlerine bağlı olarak izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik yapı polistiren elde edilir. Ziegler-Natta katalizör sistemiyle yapılan polimerizasyonda izotaktik polimer yanında bir miktar amorf ürün de elde edilir. Amorf polistirenin miktarı katalizördeki Al/Ti oranının belirli bir seviyenin altına düşmesine paralel olarak artar; reaksiyon, katyonik polimerizasyon mekanizmasıyla ilerler.



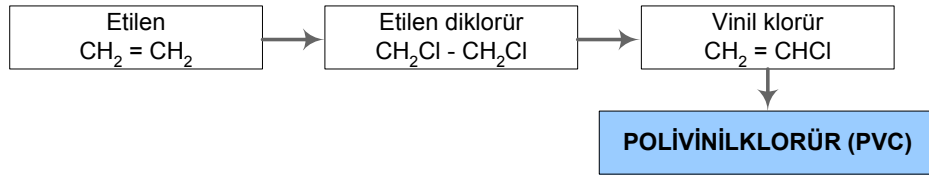
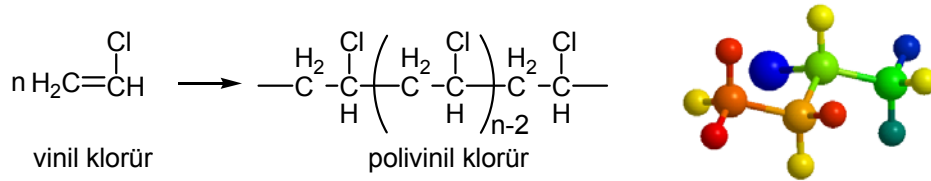
Polistiren üretim şeması

Polistiren kolay kırılan, darbe direnci düşük, çözücülere dayanıksız bir plastik olup oldukça sınırlı yerlerde kullanılabilir. Stirenin kopolimerizasyonu ile elde edilen polimerik ürünler ise polistirenin kullanım alanlarını genişletmekte ve bu polimerin bildiğimiz en faydalı maddelerden biri olmasını sağlamaktadır.

POLİVİNİLKORÜR (PVC)

PVC'nin vinil klorürden üretimi 1912 yılında başladı, ancak elde edilen polimerler kararsız ve kolay parçalanabilir ürünlerdi. Polimerin kararlılığını sağlayan katkı maddelerinin geliştirilerek kompaundlama yapılması 1930'lu yıllarda başarıldı.

Poli(vinil klorür), vinil klorürden elde edilen amorf bir termoplastiktir. Hafiftir, uzun ömürlüdür, sudan etkilenmez. Karbon atomlarına bağlı klor atomları poli(vinil klorür)'ün sert ve yanmaya dayanıklı bir plastik olmasını sağlar.



Polivinilklorür üretim şeması

Polivinil klorür sağlam, hafif, dayanıklı, alevlenmeyen ve çok iyi izolasyon özellikleri olan ve çok yönlü bir plastik maddedir; sert ve sıktır. Fakat plastifiyanlar ilave edildiğinde çok esnekleşir. Asitlere, tuzlara ve pek çok petrol ürünlerine dayanıklıdır, fakat aromatik hidrokarbonlar ve klorlu bileşiklerden etkilenirler. Mantar üremesine izin vermez, değişik renklerde üretilebilir.

Dünyada üretilen polivinilklorürün yarısından fazlası konstrüksiyon malzemesi imalatında kullanılır. Yapım elemanı olarak PVC ucuzdur ve kolay monte edilir. Son yıllarda ağaç, beton ve kil gibi geleneksel pek çok malzemelerin yerini PVC almıştır; pencere profilleri, plaklar, borular, yer kaplamaları, çatı malzemeleri, elektrik kabloları, v.s., gibi. Sanayide sıvı taşıma boruları, yerleşim alanlarında su ve atık su boruları, profiller, çok çeşitli amaçlı şişeler, yağmurluk, eldiven, kompakt disk ve bilgisayar kasaları, v.s. gibi fazla ürün yapımında kullanılır.