

ENDÜSTRİ POLİMERLERİ

Polimerler

1. ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

Polietilen
Polipropilen
Poli(Vinil Klorür), Pvc
Polistiren
Akrilik Polimerler
Stiren-Akrilonitril Kopolimeri
Akrilonitril Bütadien Stiren
Poliesterler
Polikarbonatlar
Fluoropolimerler
Asetaller
Poliamidler, PA (Naylonlar)
Poliüretanlar
Fenol-Formaldehit Reçineleri
Amino Reçineler
Doymamış Poliesterler
Epoksiler
Alkid Reçineler
Takviyeli Plastikler (Kompozitler)
Stiren-Bütadien Kopolimerleri
Polibütadien Kauçuğu (Br)

2. TİCARİ ÜRÜNLER

Plastikler
Elastomerler
Fiberler

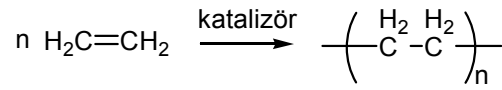
3. İŞLEME TEKNİKLERİ

İnjesiyon Kalıplama
Basınçla Kalıplama
Ekstruder ve Ekstruzyon
Şişirme Kalıplama
Rotasyonel Kalıplama
Termoforming
Reaksiyon-İnjesiyon Kalıplama
Kalenderleme

1. ÜRETİM TEKNOLOJİLERİ

POLİETİLEN

Polietilen süt beyazı ve yarı şeffaf bir termoplastiktir; etilenin polimerizasyonu ile üretilir. Polimerizasyon işlemi, uygulanan prosese göre radikal, anyonik veya kationik mekanizma üzerinden yürür; elde edilen polimerler birbirinden farklı özellikler gösterir.



Polietilenin mekanik özellikleri polimer zincirlerinin uzunluğuna ve dallanma derecelerine, kristal yapıya ve molekül ağırlığına göre değişir. Kısa zincirli ürünler kırılğan ve waks yapılıdır, uzun zincirli yapılar sert plastiklerdir. Poliolefinin yoğunluğu arttıkça yumuşama noktası, bulanıklık ve yağlara dayanıklılık özellikleri de artar. Polietilenler mekanik özelliklerine bağlı olarak aşağıda belirtilen sınıflara ayrılırlar,

- Ultra yüksek molekül ağırlıklı polietilen (UHMPE, veya UYMPE),
- Yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE, veya YYPE),
- Alçak yoğunluklu polietilen (LDPE, veya AYPE),
- Lineer alçak yoğunluklu polietilen (LLDPE, veya LAYPE).

UHMPE sınıfına giren polietilenlerin molekül ağırlıkları milyonlar seviyesindedir. Yüksek molekül ağırlıklarının anlamı polimer zincirlerinin kristal yapı içinde çok sıkı bir biçimde yerleştiği veya paketlenmiştir, polimer çok serttir. UHMAPE metallosen genellikle katalizörlerle üretilir.

HDPE'nin yoğunluğu 0.94-0.97 g/cm³ arasında değişir, molekül morfolojisi LDPE'den farklıdır; uzun karbon zincirleri üzerinde dallanmalar yok denecek kadar azdır, dolayısıyla kristalin (veya yarı-kristalin) bir polimerdir; dolayısıyla moleküler kuvvetler şiddetlidir ve polimerin gerilme kuvveti yüksektir. Dallanmaların belirli seviyeler altında tutulması özel katalizörlerle (örneğin, Ziegler-Natta katalizörleri gibi) ve reaksiyon koşullarıyla sağlanır. Yapısal özellikleri HDPE'nin daha

sıkı, sert, ve kuvvetli olmasını sağlar; kullanım alanları arasında darbeye dayanıklı tanklar, paketleme malzemeleri, borular, v.s. sayılabilir.

LDPE'nin yoğunluğu 0.91-0.93 g/cm³ arasında değişir, polimer zincirlerinde bulunan fazla uzun dallanmalar nedeniyle amorf yapıdadır, esnektir, kopmaya karşı çok dirençlidir ve kimyasal maddelerden etkilenmez; moleküller arası kuvvetler zayıftır ve dipol-tesirle oluşan dipol etkileşimi düşüktür. Bu özellikler polimerin gerilme kuvvetinin düşürür, çekilebilirliğinin (ductilite) yükseltir. HDPE serbest radikal polimerizasyonuyla üretilir. LDPE talebi en fazla olan polimerlerden biridir; ucuzdur, şişe, valiz, dondurulmuş yiyecek paketleri, oyuncaklar, v.s. gibi pek çok plastik ürünün elde edilmesinde kullanılır.

LLDPE doğrusal yapıllı bir polimerdir, kısa dallanmalar vardır, uzun-zincirli olefinlerle etilenin kopolimerizasyonu ile elde edilir.

Polietilen kokusuzdur, pelletler halinde satılır, çok çeşitli ürünlere dönüştürülür, inert ve kararlıdır, kimyasal maddelere dayanıklıdır. En yaygın kullanım alanı film üretimidir.

Polietilenler, türüne göre bazı katkı maddeleri içerir,

- Stabilizasyon katkı maddeleri; polimerin son ürün haline dönüştürülmesi ve depolanması sırasında yapışma ve jelleşmesini önler,
- Kaydırıcı; sürtünme katsayısını düşürerek film üretiminde polimere esneklik kazandırır ve filmin metal yüzeylere yapışmasını önler,
- Anti-bloklaşma katkı maddesi; polimerin özellikle büyük filmler üretiminde bloklaşmasını engelleyerek üretimi kolaylaştırır,
- Ultraviyole (UV) katkı maddeleri; özellikle sera filmleri gibi güneş ışığı altındaki kullanımlarda filmin kullanım süresini uzatır.

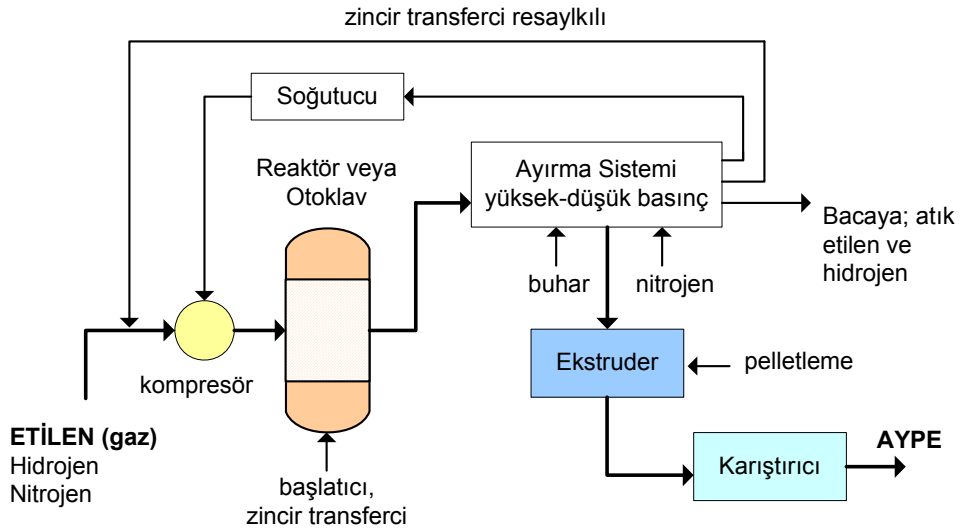
(a). Yüksek Basınç Polietileni; LDPE

Düşük yoğunluklu polietilen (AYPE) yüksek basınçta (1000-3000 atm.) ve 70-200 °C sıcaklıkta, katalizörsüz koşullarda üretilir; reaksiyonlar serbest radikal zincir mekanizması üzerinden yürür. Serbest radikal başlatıcı oksijen veya organik bir peroksittir.

Yüksek basınç teknolojilerinde genellikle karıştırıcılı bir otoklav veya bir tüplü reaktör kullanılır (Şekil-1). Proseste etilen gazı iki-kademeli bir kompresörde 1000-3400 atmosfere sıkıştırılarak basınçlandırılır; yüksek basınç, katılma-polimerizasyonu mekanizmasını kolaylaştırır.

Sıkıştırılmış etilen otoklava (veya tüplü reaktöre) verilir; burada oksijen veya benzoil peroksit gibi bir serbest-radikal başlatıcıyla karıştırılır. Oluşacak polimerin molekül ağırlığı bir zincir transferci madde (propan veya diğer alkanlar) ilavesiyle kontrol altında tutulur.

Polimerizasyon reaksiyonu çok ekzotermiktir, dolayısıyla fazla miktarlarda ısı çıkar; ısının etilenin parçalanmasına (karbon, hidrojen ve metan) neden olmaması için sıcaklık çok yakından izlenmeli ve gereken önlemler alınmalıdır.



Şekil-1: AYPE üretimi akım şeması; gaz fazı kütle polimerizasyonu.

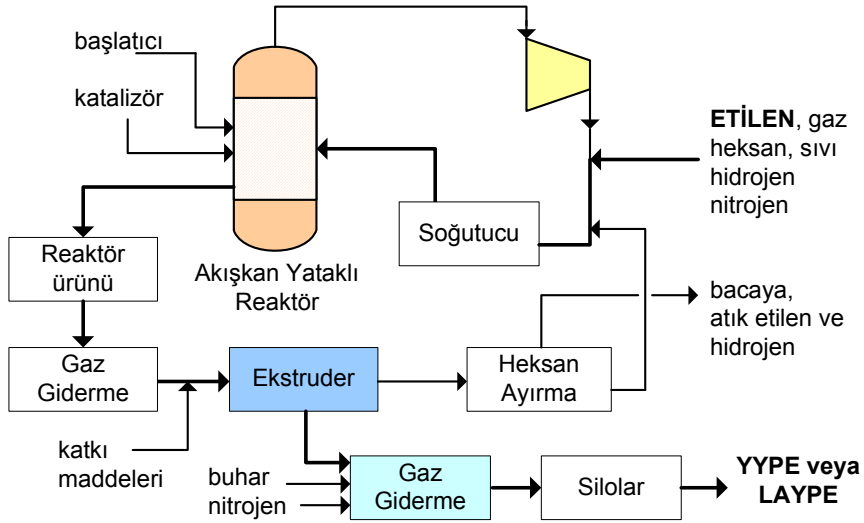
Reaktörden çıkan ergimiş polimer vidalı bir ekstrudere verilerek pelletler haline getirilir. Pelletler sıcak havayla kurutulur ve su resaykıl edilir. Reaktör koşullarının dalgalanması sırasında oluşan standart dışı polimer ayrıca toplanır, karıştırılır ve bazen ekstruderden geçirilerek 'ikinci kalite' ürün olarak satılır.

(b). Düşük Basınç Polietileni; YYPE ve LAYPE

Yüksek yoğunluklu polietilen (YYPE) inert bir hidrokarbon çözeltilde, 60-70 °C sıcaklık ve atmosferik basınçta Ziegler-Natta prosesiyle yapılır. Ziegler-Natta katalizörleri titanyum tetraklorür ve trialkil alüminyum (trietyl alüminyum ve tribütil alüminyum gibi) bileşiklerinin karıştırılmasıyla hazırlanır.

Çeşitli düşük basınç prosesi vardır; gaz fazı polimerizasyonu, slurry polimerizasyonu, çözeltili polimerizasyonu, modifiye yüksek basınç prosesi gibi. Bunlardan en fazla uygulananlar gaz fazı ve slurry polimerizasyon prosesleridir.

Gaz fazı akışkan yatak YYPE (bazan da LAYPE) prosesi Zeigler-Natta grubunca geliştirilmiştir (Şekil-2). Proses 20 atm. de Zeigler-Natta tip geçiş metalleri, krom kaplı silika veya silika/alumina katalizörlerle yapılır.

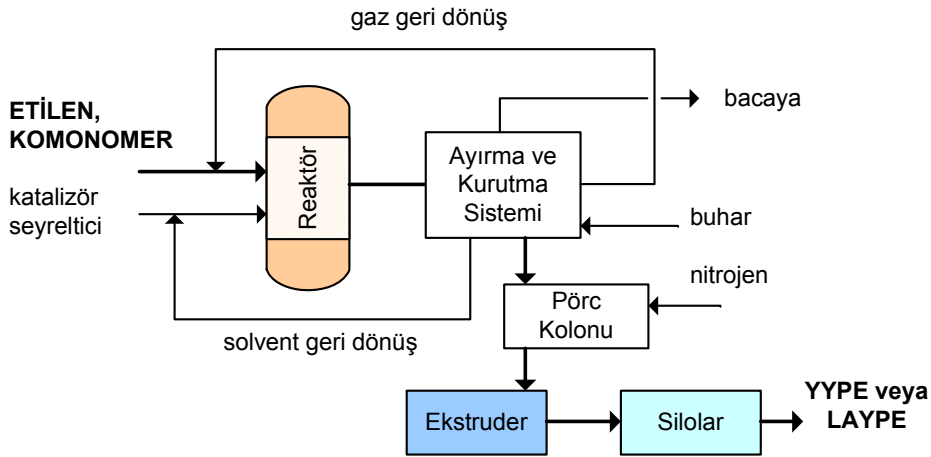


Şekil-2: YYPE / LAYPE; gaz fazı akışkan yatak polimerizasyonu.

Ziegler-Natta katalizörü, bir hidrokarbon seyreltici içinde titanyum tetraklorür ve dietil alüminyum klorürle hazırlanır (katı ve sıvının birarada olduğu bir slurry - çamurumsu kıvamda-), etilen ve hidrojenin peşisıra karıştırıcılı (veya akışkan yataklı) polimerizasyon reaktörüne verilir. Krom katalizörler kullanıldığında katalizörün reaktöre ilavesi etilen ve hidrojenden biraz sonra (aktiflenme reaksiyonları başladıktan sonra) yapılır; çünkü krom katalizör, Ziegler-Natta katalizörlere göre daha geniş molekül ağırlığı dağılımına neden olur.

Oluşan polimerik süspansiyon sürekli olarak daha küçük bir reaktöre akar. Etilenin polietilene dönüşümü ~%100 dolayındadır. Polimer bir boşaltma sistemiyle reaktörden alınır, reaksiyona girmemiş hidrokarbonların uzaklaştırılması için gaz girme işlemine alınır. Granüler veya toz halindeki ürün tamamlama (finishing) kısmında gerekli katkı maddeleri ilave edildikten sonra yüksek kapasiteli vidalı ekstruderlerde pelletlenir ve oradan da depolama silolarına verilir.

Slurry polimerizasyon da LAYPE ve YYPE üretiminde kullanım alanı fazla olan bir polimerizasyon prosesidir.(Şekil-3). Proseste etilen, komonomer, katalizör ve bir solvent sürekli olarak reaktöre verilir; polimerizasyon sıcaklığı $<100^{\circ}\text{C}$ 'dir. Reaksiyonlar bir slurry ortamında meydana gelir; çok yüksek aktiviteli katalizörler kullanıldığından harcanmamış katalizör uzaklaştırma işlemine gerek olmaz. Komonomerler üretilen polimerin yoğunluğunu kontrol eder; büten-1, heksen-1, 4-metil-1, penten ve okten bu amaçla kullanılan komonomerlerden bazılarıdır.



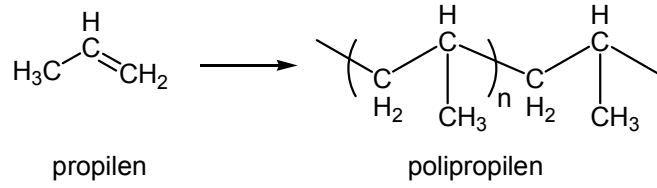
Şekil-3: YYPE / LAYPE; slurry polimerizasyonu.

Reaktör akımı bir kurutma sistemine verilerek katı polimer ayrılır. Slurrydan ayrılan solvent herhangi bir işlem yapılmaksızın reaktöre resaykıl edilir. Toz polietilen eser miktardaki hidrokarbonların uzaklaştırılması için nitrojenle pörc edilir, sonra ekstruder ve pelletlemeye gönderilir.

POLİPROPİLEN

Polipropilen propilenin polimerizasyonu ile elde edilen, yarı kristalin yapılı bir polimerdir; sıkı, serttir, dayanıklıdır, kimyasal maddelere karşı dirençlidir. Pek çok uygulama alanları arasında ip, fiber, bagaj, halı, paketleme filmleri, v.s. gibi ürünler sayılabilir.

Propilende bulunan CH_3 grubu etilen molekülünden farklı olarak molekülün asimmetrik olmasını sağlar. Polimerizasyon koşullarına bağlı olarak polimer zincirlerindeki CH_3 gruplarının dizilişleri de farklı olur; yapısal farklılık değişik özelliklerde polipropilen termoplastikler elde edilmesini sağlar.



Polipropilen ilk defa 1950 yıllarında Karl Ziegler (Alman) ve Giulio Natta tarafından propilenin polimerizasyonu ile elde edildi. Polimerizasyon bu iki araştırmacının adıyla anılan Ziegler-Natta katalizörleriyle gerçekleştirildi; titanyum tetraklorür (TiCl_4)-triethyl alüminyum klorür (AlCl_3) kombinasyonları.

Polimerizasyon ürünleri çoğunluğu izotaktik yapılı, çok az ataktik ve sindiyotaktik yapılar bulunan polipropilendir. (Bak. Koordinasyon Polimerizasyonu)

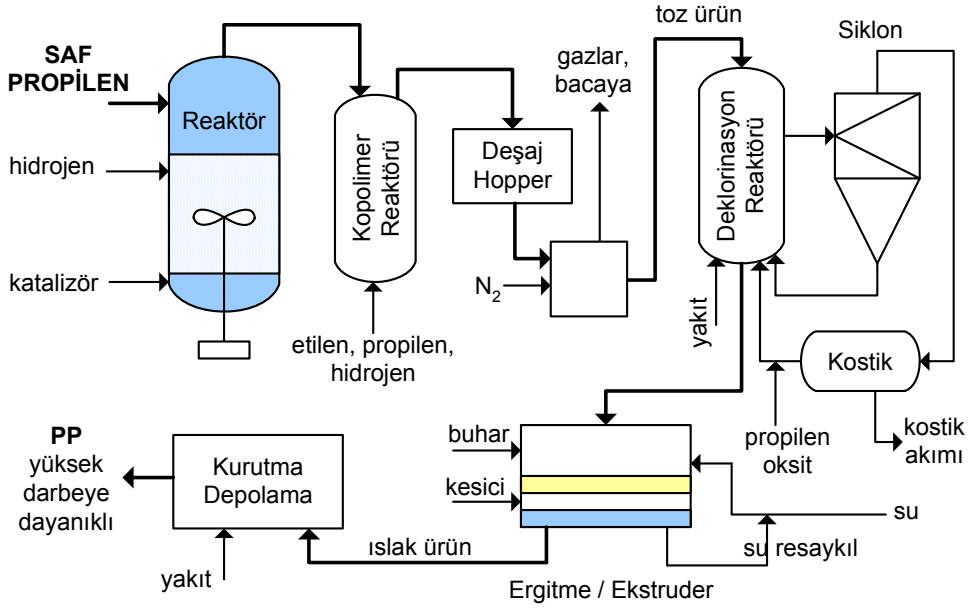
1980'li yılların ortalarında kadar polipropilen üretimi Ziegler-Natta katalizörleriyle yapıldı; bu yıllarda metallosen katalizörlerinin geliştirilmesi ve 1991 yılında ticari bir katalizör olarak kullanılmaya başlanmasıyla saf sindiyotaktik polipropilen üretimi başladı. Sindiyotaktik polipropilen daha 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.

Polipropilen, katalizörün türüne bağlı olmaksızın gaz fazı veya sıvı faz polimerizasyon yöntemlerine göre polimerleştirilebilir. Şekil-4'de son yıllarda uygulanan bir gaz fazı polimerizasyon prosesini göstermektedir. Propilen (%99.5'den daha saf) hidrojen ve katalizörle beraber sürekli olarak karıştırılan polimerizasyon reaktörüne verilir; polimerizasyon reaksiyonları (polimer zincirle zincirlerinin uzunluğu) ortamdaki hidrojen miktarı ve sıcaklıkla kontrol edilir.

Bu prosesten alınan ürün akımının diğer bir reaktörde etilen ve ilave propilenle reaksiyona sokulmasıyla 'blok yüksek darbe kopolimerleri' denilen ve etilen ve propilen polimerlerinin karışımı olarak tanımlanabilen polimer türleri üretilir.

Polipropilen fabrikalarının çoğu pazar talebine göre hem homopolimer ve hem de kopolimer üretebilecek şekilde dizayn edilir.



Şekil-4: Polipropilen üretim akım şeması.

Reaktör sisteminden çıkan karışım (veya kopolimer) toz halindedir; polipropilen, $AlCl_3$, $TiCl_3$ ve diğer katalizör kalıntıları biraradadır. Toz ürün akışkan yataklı deklorinasyon reaktörüne verilerek nitrojen, propilen oksit ve su ile reaksiyona sokulur; burada katalizör kalıntıları suyla reaksiyona girerek hidroksitlere ve hidroklorik aside dönüşür;

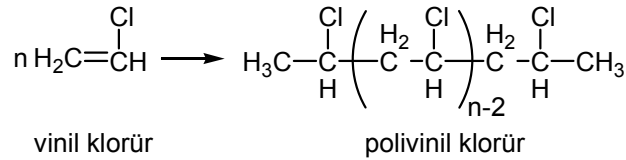
- Hidroksitler daha sonra oksitler ve su vererek parçalanır, oksitler toz polimer içinde dağılmış olarak kalırlar,
- Hidroklorik asit propilen oksitle reaksiyona girerek propilen klorhidrin oluşturur; bu akım bir kostik sıyırıcıdan geçirilerek klorhidrin tekrar propilen oksite dönüştürülür ve sisteme resaykıl edilir.

Akışkan yataktan çıkan temizlenmiş toz gerekli katkı maddeleri içeren masterbeçle karıştırılır, karışım ergitilir ve ekstruderde granüllere dönüştürülür.

POLİ(VİNİL KLORÜR), PVC

PVC'nin vinil klorürden üretimi 1912 yılında başladı, ancak elde edilen polimerler kararsız ve kolay parçalanabilen 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.



PVC çok kullanılan bir plastiktir; sanayide sıvı taşıma boruları, yerleşim alanlarında su ve atık su boruları, profiller, çok çeşitli amali şişeler, yağmurluk, eldiven, kompakt disk ve bilgisayar kasaları, v.s. gibi sayılamayacak kadar fazla ürün yapımında kullanılır. PVC sert ve sıkı bir maddedir (spesifik gravitesi 1.4), fakat plastifiyanlar ilave edildiğinde çok esnekleşir. Asitlere, tuzlara ve pek çok petrol ürünlerine dayanıklıdır, fakat aromatik hidrokarbonlar, klorlu bileşikler ve diğer

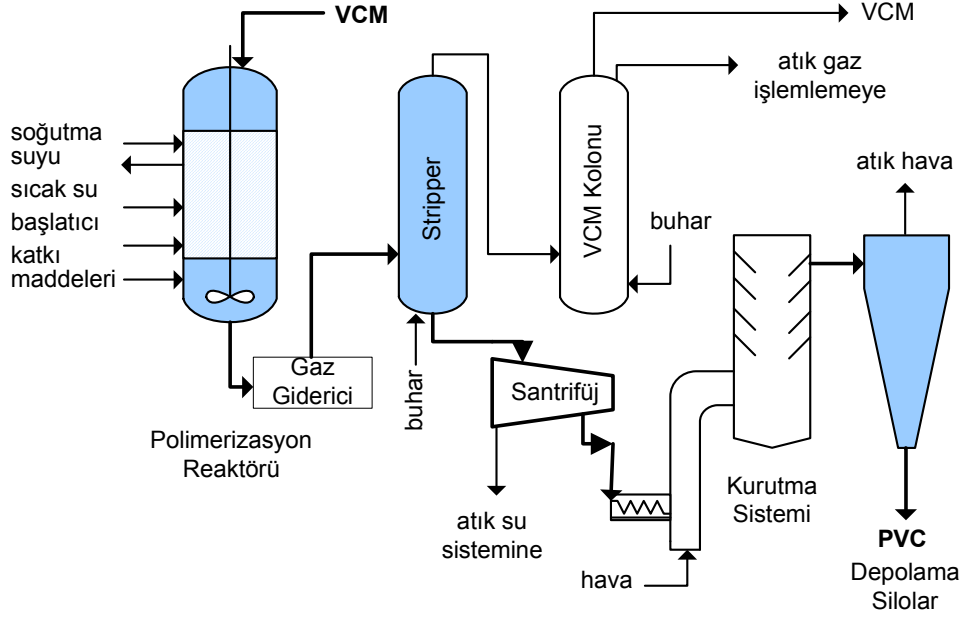
organik maddelerden etkilenirler. Mantar üremesine izin vermez, polietilene kıyasla hava geçirgenliği daha düşüktür ve değişik renklerde üretilebilir.

Vinil klorür monomerin polimerizasyonunda uygulanan en yaygın teknik süspansiyon polimerizasyonudur. Proseste vinil klorür damlacıkları, polimerizasyon başlatıcısı ve diğer katkı maddelerinin de bulunduğu sulu ortamda asılı (süspansiyon) haldeyken polimerleşir. Tipik bir 'yığın' üretim konfigürasyonunda (Şekil-5) karıştırıcılı ve ceketli reaktörlerin olduğu birkaç paralel reaksiyon sistemi bulunur.

Reaksiyon karıştırıcılı bir reaktörde basınç altında ve artırılan sıcaklıklarda yapılır. Reaktöre önce demineralize su ve süspansiyon yapıcı maddenin (jelatin, metil selüloz, polivinil alkol, sodyum lauril sülfat gibi) konulur, bunlar karıştırılırken vinil klorür monomer ve başlatıcı (peroksit veya persülfat serbest radikal başlatıcı) ilave edilir. Reaktör, önce ceketinden 70 °C'de su geçirilerek ısıtılır. Polimerizasyon (ekzotermik) başladıktan sonra, reaksiyon süresince ceketten soğuk su geçirilerek sıcaklık kontrol altında (sabit) tutulur; reaksiyon 10-12 saat devam eder. VCM dönüşümü %90 dolayına ulaştığında reaksiyon sonlandırılır; oluşan polimer ince, beyaz toz tanecikleri halinde ve sulu ortamda yüzer durumdadır, taneciklerin çökmemesi için reaktörün karıştırılmasına devam edilir.

Reaktörden alınan karışım (slurry) bir boşaltma kabına (gaz giderici) alınır, reaksiyona girmemiş vinil klorür bir gaz tutucuya gönderilerek sonraki polimerizasyonda kullanılmak üzere saflaştırılır. Slurry bir strippere verilir, buharla ve/veya karıştırılarak içerdiği VCM miktarı 1 ppm'in altına düşürüldükten sonra slurry önce karıştırıcılı bir slurry tankına, oradan santrifüje ve sonra da kurutmaya alınır. (Vinil klorür kanserojen bir madde olduğundan polivinil klorürün içerdiği VCM miktarının insan sağlığına zarar vermeyecek sınırlara düşürülmesi son derece önemlidir.) Kuru toz halindeki polimer eleklerden geçirildikten sonra boyutlarına göre paketlenerek satışa verilir.

Polivinil klorür sağlam, hafif, dayanıklı, alevlenmeyen ve çok iyi izolasyon özellikleri olan ve çok yönlü bir plastik maddedir; bu özellikleri dolayısıyla kullanım alanları çok geniştir. Dünyada üretilen polivinil klorürün yarıdan 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. PVC kullanımı, diğer plastiklerle kıyaslanamayacak kadar çok ve yaygındır; çünkü polivinil klorürle istenilen özellikleri karşılayabilecek her tür kompaundlama yapılabilir.



Şekil-5: Polivinil klorür (PVC) üretimi akım şeması.

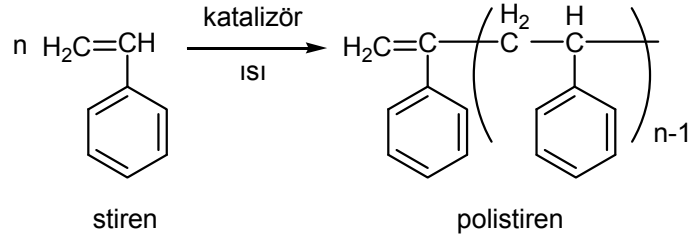
POLİSTİREN

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 monomerdur; 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 (inisiyator) ilave edildiğinde reaksiyonlar daha kısa sürede biter. Yüksek molekül ağırlıklı ve dayanıklı ürün elde etmek, yan reaksiyonları asgariye indirmek için proseslerin çoğu orta derecelerdeki sıcaklıklarda ve bir başlatıcıyla yapılır.

Stiren polimerizasyonu genellikle serbest radikal mekanizması üzerinden yapılır; polimerizasyon başlatıcının ısı olarak parçalanıp serbest aktif radikaller oluşmasıyla başlatılır. Tipik başlatıcılar peroksitler ve tersiyer bütül perbenzoat gibi bileşiklerdir.

Aktif radikaller stiren monomeriyle birleşerek yeni ve daha büyük bir radikal meydana getirir; bu yeni radikal de diğer bir monomeri kendisine katar; peşpeşe katılmalarıyla uzun polimerik zincirler meydana gelir.

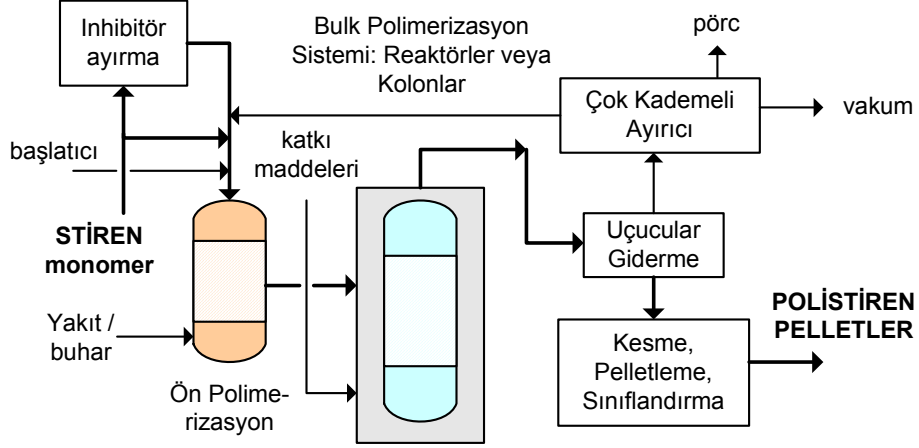


Polistiren üretiminde en yaygın uygulaması olan proses çok ekonomik olan sürekli bulk (kütle) polimerizasyonudur. Bu prosesle yüksek-darbe polistiren, stiren-akrilonitril reçineler, genel amaçlı (kristal dereceli) polistiren ve parlaklık derecesi yüksek, gerilmeye dayanıklı çeşitli polistirenler üretilebilir.

Polimerizasyon kesikli veya sürekli yapılabilir. Sürekli prosesler için çeşitli konfigürasyonlar mümkündür; fakat proses akışları birbirine benzer. Şekil- 6 da tipik bir sürekli kütle polimerizasyonu prosesi akım şeması görülmektedir.

Stiren, önce bir ön-polimerizasyon reaktöründe, çalışma parametrelerine bağlı olarak kısmen polimerleştirildikten sonra bir başlatıcıyla beraber sürekli karıştırılan reaktöre verilir. Polimerizasyon hızı reaktörlerin (veya kolonlar) sıcaklığı 110-180 °C arasında değiştirilerek ayarlanır, proses koşulları ve katkı maddeleri ilavesiyle molekül ağırlığı dağılımı kontrol altında tutulur.

Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra sıcaklık 260 °C'nin üstüne çıkarılarak polimer ergitilir ve basınçla küçük delikleri olan bir kalıptan (die) şeritler halinde basılır; bunlar soğutulur, kesilir ve depolamaya verilir. Reaksiyona girmemiş olan stiren monomeri vakumda çekilir ve tekrar sisteme döndürülür.



Şekil-6: Sürekli bir kütle polimerizasyonu prosesiyle polistiren üretimi.

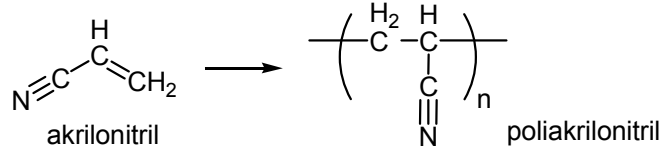
Kesikli polimerizasyon yönteminde stiren önce bir otoklavda ön polimerizasyon işlemine sokularak molekül ağırlığı yükseltilir; bu işlem sırasında az miktarlarda yağlayıcı, plastifiyan, polimerizasyon regülatörü ve antioksidan ilavesi yapılabilir. Ön polimerizasyon akımı bir batch reaktöre pompalanır, burada stirenin bir kısmı buharlaşarak ayrılır. Reaktördeki karışım ısıtılır ve bir başlatıcı ilave edilerek polimerizasyon reaksiyonları başlatılır. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra reaktörden alınan ergimiş haldeki karışım kalıntı stiren, etil benzen ve düşük molekül ağırlıklı polimerlerin uzaklaştırılması için bir ayırıcıdan (devolatilizer) geçirildikten sonra tekrar ısıtılarak sürekli proseste olduğu gibi işlemlere devam edilir. Batch proseste verim daha yüksektir.

Polistiren, çok yaygın olmasa da süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle de üretilir. Böyle bir proseste karıştırıcılı ve soğutma ceketli bir reaktör kullanılır; stiren, başlatıcılar ve su (açığa çıkan ısıyı alması için) reaktöre konur ve sürekli karıştırılarak %90-93 stiren dönüşümü sağlanır, sonra santrifüjlenir, polimer tane-cikleri ayrılır, kurutulur ve depolanır. Polimerizasyon sırasında reaksiyon ortamına uçucu bir hidrokarbon (pentan, propilen, metilen klorür gibi) ilave edilerek polistiren köpük üretilebilir. Elde edilen polimer buhar veya kaynar suyla ısıtıldığında içerdiği uçucu bileşiğin kabarcıklaşmasıyla köpük ürün oluşur.

AKRİLİK POLİMERLER (AKRİLİK FİBERLER)

Akrilik polimerler, akrilik asit ve türevlerinden elde edilen bir polimerler grubudur. Ticari akrilik polimerler genellikle akrilik asit, metakrilik asit, akrilik asit esterleri, metakrilik asit esterleri, akrilonitril ve akrilamid monomerlerinin polimerizasyonu ile üretilmektedir. Aşağıda örnek olarak poliakrilonitril üretimi verilmiştir.

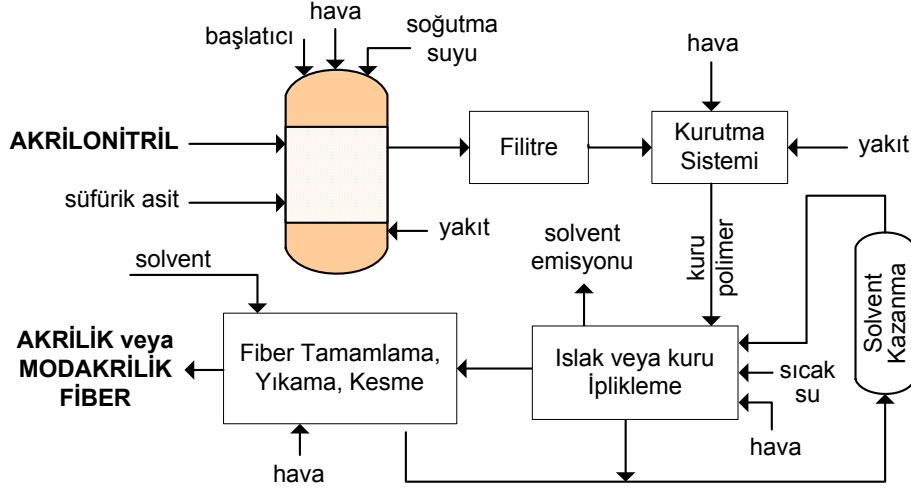
Poliakrilonitril (PAN), akrilonitrilden elde edilen ve özellikle karbon fiberlerin üretiminde kullanılan önemli bir ticari polimerdir. Propilenin gümüş veya bizmut metal katalizörlerle amoksidasyonu ile akrilonitril, akrilonitrilin de sulu çözeltide veya bir süspansiyon ortamında polimerizasyonu ile poliakrilonitril elde edilir. Reaksiyon bir serbest radikal veya anyonik başlatıcıyla başlatılır.



Tipik bir proses Şekil-7 de görülmektedir. İlk kademede %5-6'lık sulu akrilonitril çözeltisi az miktarda başlatıcıyla karıştırılır ve sülfürik asitle ortam pH'ı 3 civarında ayarlanır. Reaksiyon ekzotermiktir, soğutulmuş sıcaklık 38 °C–49 °C dolayında tutulur. Fildişi rengindeki toz polimer çöker, ayrılır ve kurutulur.

Akrilik fiberler %85 akrilonitril içerirler, %35-85 arası akrilonitril içeren ürünlere 'modakrilik fiberler' denir; kalan kısım metil metakrilat, vinil asetat, vinil klorür veya viniliden klorürdür. Akrilik fiberler, poliesterlerde olduğu gibi ergitilerek iplik veya fiber haline getirilemezler; çünkü ergime sıcaklığına kadar ısıtılan fiberler parçalanarak bozunurlar.

Fiber yapmak için toz halindeki polimer önce, dimetilformamid veya dimetilasetamid gibi polaritesi yüksek bir organik solventte çözülür, gerekli katkı maddeleri ilave edilir, süzülür ve fiberleme sistemine pompalanır, kuru veya ıslak yöntemle iplik haline getirilir.

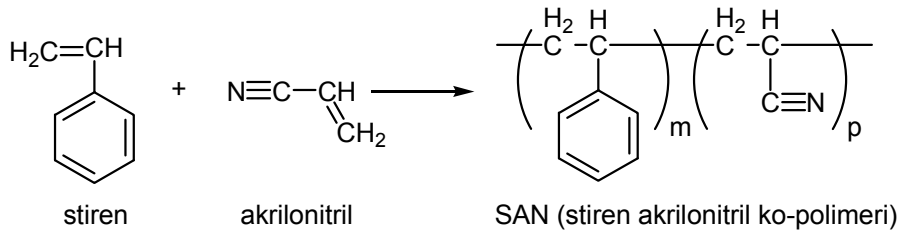


Şekil-7: Akrilik/modakrilik fiber üretimi.

STİREN-AKRİLONİTRİL KOPOLİMERİ, SAN

Stiren-akrilonitril kopolimerleri (SAN) 1937 yılında pazara girdi; darbeye ve kimyasal maddelere dayanıklı sert ve kırılğan kopolimerlerdir.

Stiren akrilonitril kopolimeri stiren ve akrilonitril monomerlerinden elde edilen amorf yapılı ve şeffaf bir termoplastiktir polimerdir. Ticari ürünlerde, kullanım alanlarına bağlı olarak akrilonitril miktarı %15-35 arasında değişir. Akrilonitrilin fazlalığı ürünün sertliğini, ısıya ve kimyasal maddelere dayanıklılığını artırır, mekanik özelliklerini yükseltir.



SAN şeffaf malzemeler üretimine elverişli bir üründür; ev gereçleri, paketleme malzemeleri, abajurlar, odiyo ve video kasaları, tıp gereçleri, çakmak, pil, diş fırçası, v.s.

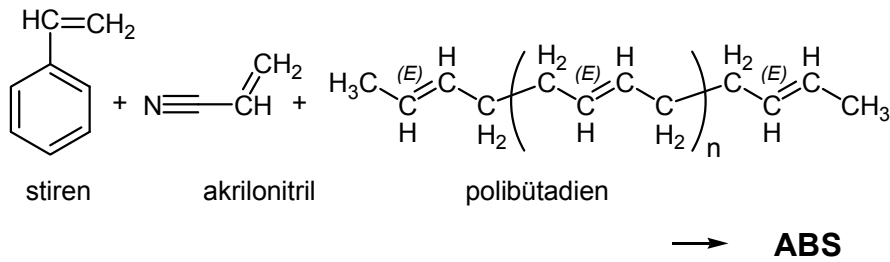
SAN kopolimerleri emülsiyon, süspansiyon ve sürekli kütle polimerizasyonu teknikleriyle üretilir. Katılma reaksiyonu üzerinden yürüyen polimerizasyon prosesinde düşük sıcaklıklarda yüksek molekül ağırlıklı, yüksek sıcaklıklarda düşük molekül ağırlıklı ürünler elde edilir. Kopolimer %20-30 arasında akrilonitril içerir. Akrilonitril miktarının artması kopolimerin ısıya, darbeye ve kimyasal maddelere dayanıklılığını artırır, fakat kalıplanma özelliğini düşürür.

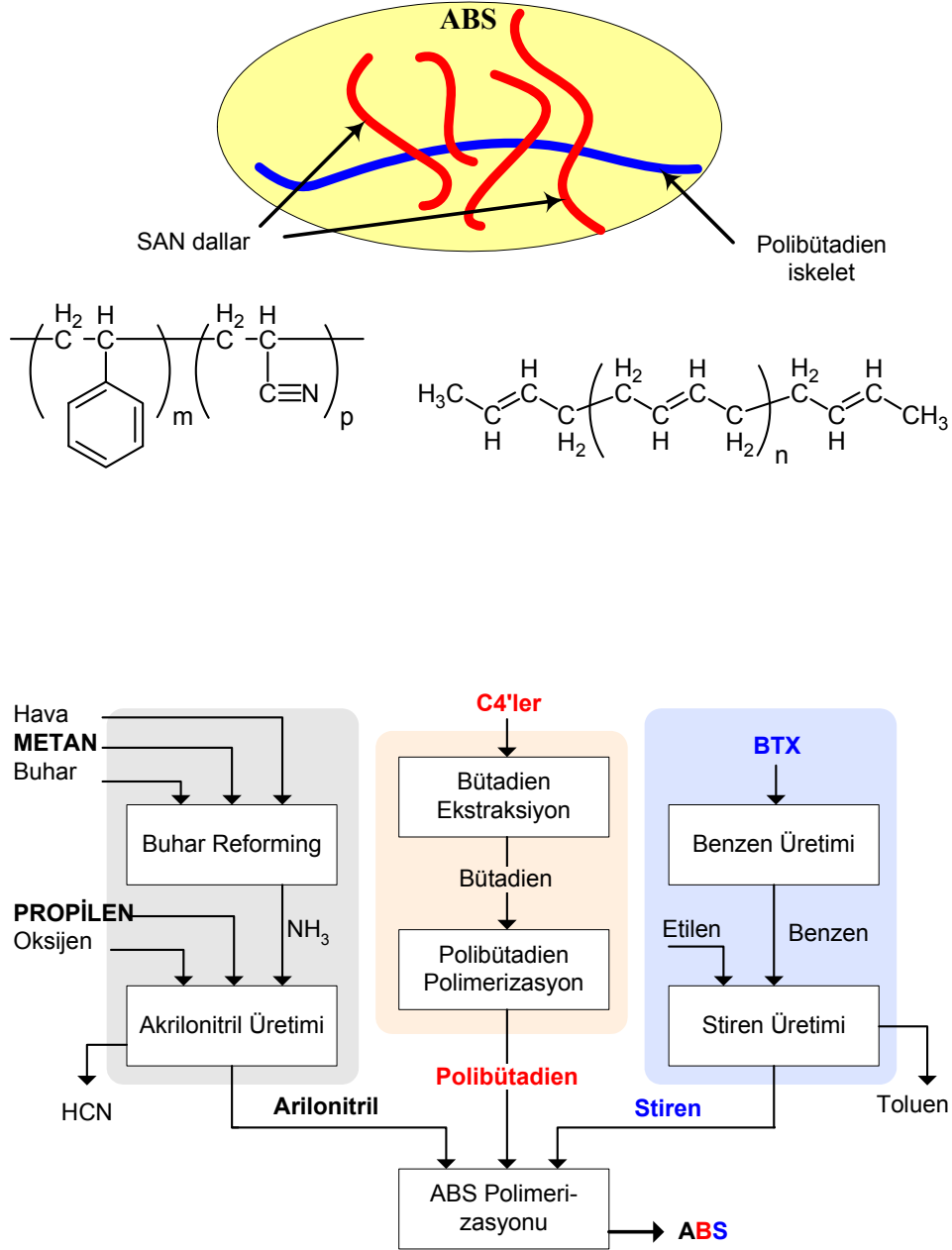
AKRİLONİTRİL BÜTADİEN STİREN (ABS)

ABS polifazlı sert ve sıkı yapılı bir termoplastik polimerdir. Pazara 1940'lı yılların sonlarında girmiştir; otomotiv ve elektronik sanayiinde, bilgisayar üretiminde ve beyaz eşya imalatı gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir.

Akrilonitril-bütadien-stiren üretimi diğer termoplastik polimerlere (polietilen, polipropilen veya polistiren) kıyasla oldukça karmaşıktır. (ABS) graft kopolimer olarak üretilir; genellikle diğer bazı polimerlerle (SAN, PC, PVC gibi) harmanlanarak veya ter-polimer olarak kullanılır.

ABS üç monomerden elde edilir; akrilonitril, stiren ve bütadien. Bütadienden polibütadien, stiren ve akrilonitrilden stiren-akrilonitril (SAN) ko-polimerleri oluşur. Polibütadien (C=C çift bağlar vardır) iskelet zincir görevindedir; Bu iskelet üzerine SAN zincirleri yerleşir.





Şekil-8: ABS üretim prosesi akım şeması.

ABS sıvı fazda süspansiyon veya emülsiyon polimerizasyonu ile üretilir. Bunlardan daha çok uygulanan yöntem emülsiyon polimerizasyonudur.

Emülsiyon polimerizasyonu iki aşamalıdır. Birinci aşama bütadienin polimerleştirilerek polibütadien elde edilmesidir. İkinci aşamada polibütadien, akrilonitril ve stiren karıştırılarak önce $\sim 50^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtılır ve monomerlerin lateks içinde absorblanması sağlanır. Sonra karışıma potasyum persülfat gibi suda çözünebilir bir başlatıcı ilave edilerek stiren ve akrilonitril polimerleştirilir.

Ürün iki faz içeren bir ter-polimerdir; sürekli faz SAN ve dispers faz polibütadien. ABS'nin özellikleri monomerlerin oranına ve iki fazın moleküler yapısına bağlı olarak değişir. Bu durum ürün dizaynında esneklik sağladığından pazara çok çeşitli derecelerde ABS kazandırır.

Şekil-8'deki proseste akrilonitril amonyak, propilen ve oksijenle, amonyak doğal gazın buhar reformingiyile, bütadien buhar kraking prosesinden çıkan C4 akımından ekstraksiyonla, stiren etilen ve benzenden elde edilir.

POLİESTERLER

Poliesterler ana zincirlerde ester fonksiyonel grupları içeren polimerlerdir. En önemli ticari poliester polietilen tereftalattır (PET); etilen glikol ile tereftalik asitin (TPA) (veya dimetil tereftalatın (DMT) kondensasyon polimerizasyonu ile elde edilir. Poliester üretimi prosesinde esterleştirme reaksiyonu ile önce bis-(2-hidroksietil)-tereftalat (BHET) monomeri elde edilir; yan ürünler DMT prosesinde metanol, TPA prosesinde sudur. Elde edilen monomer BHET polimerleştirilerek PET reçinesi üretilir.

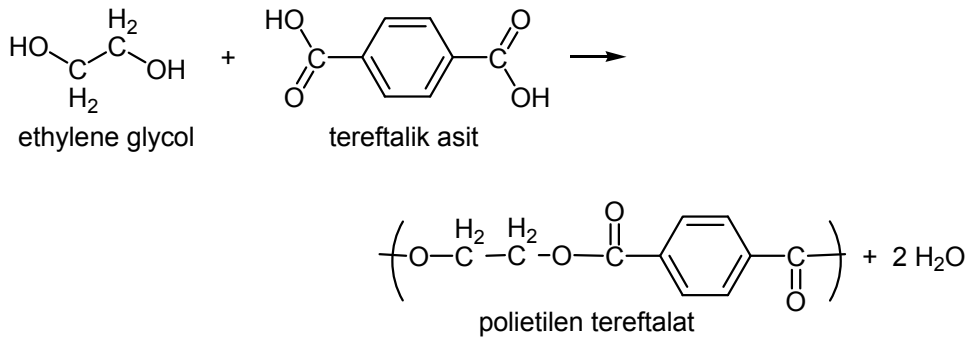
(a) Tereftalik Asitten PET Prosesi:

Hammaddeler tereftalik asit (toz halinde), etilen glikol ve katalizör bir tankta karıştırılarak pasta haline getirilir; esterleştirme reaktörüne beslenene pastanın reaktöre akış hızı, bir kısmı karıştırma tankına resaykıl edilerek kontrol altında tutulur. Esterleştirmede basınçlı iki (veya daha fazla) reaktör kullanılır; birincil esterleştirme reaktörü 30-50 psig basınç ve $230-260^{\circ}\text{C}$ 'da çalıştırılır. İkinci reaktör koşulları $250-270^{\circ}\text{C}$ ve atmosferik basınçtır. Reaktörlerden çıkan su buharı ve etilen glikol

geri kazanma ve saflaştırma ünitesine gönderilerek işlemlenir, gereksiz ürünler atık sistemine verilir.

İkinci esterleşme reaktöründen alınan ürün akımı (BHET monomer) iki (veya daha fazla) polimerizasyon reaktöründen oluşan sistemin önce ön-polimerleştirme reaktörüne, buradan da ikinci polimerizasyon reaktörüne verilir.

Reaktör koşulları üretilmek istenen PET'in özelliklerine göre saptanır; düşük viskoziteli ürünler için 20-40 mm Hg ve 270-290 °C; veya yüksek viskoziteli ürünler için 10-20 mm Hg ve 280-300 °C uygulanır.



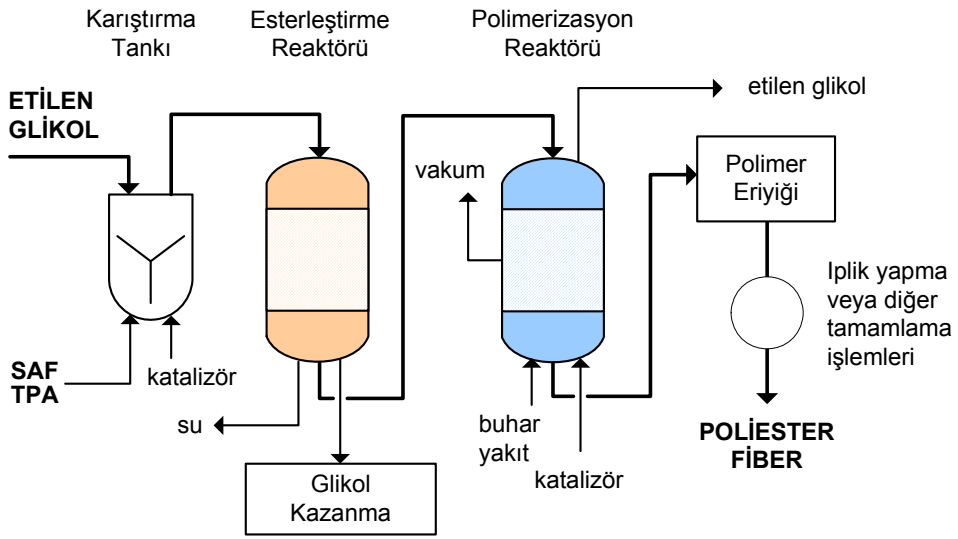
TPA prosesinde (Şekil-9) TPA ve etilen glikol katalizörle beraber bir tankta karıştırılarak pasta haline getirilir ve esterleştirme reaktörüne verilir. Reaktörde monomer (di-ester bishidroksietiltereftalat) ve bazı yan ürünler (dimerler ve trimerler) meydana gelir. Proses 200-204 °C sıcaklık ve 30-150 psi basınç altında yapılır. 'Ön polimer' denilen sıvı ürün süzöldükten sonra karıştırıcılı polimerizasyon reaktörüne gönderilir ve örneğin alüminyum trioksit gibi bir katalizörle polimerleştirilir.

Genellikle 'düşük' ve 'yüksek' polimerizasyonlar için seri konumda yerleştirilmiş iki polimerizasyon reaktörü kullanılır; sıcaklık 260-300 °C, basınç 0.015 psi dolayındadır. Yüksek veya düşük yoğunluklu polimer üretimine bağlı olarak sıcaklıklar ve basınçlar değiştirilir. Reaksiyon sırasında üretilen etilen glikol sürekli olarak distillenerek geri kazanılır. Polimerizasyon reaksiyonu gerekli molekül ağırlığına ulaşıncaya kadar, yaklaşık 4-6 saatte tamamlanır. Reaktörden çıkan ürün berrek, açık sarı renkli ergimiş sıvı halindedir (polimerin ergime sıcaklığı ~270 °C); tamamlama ünitelerinde işlenerek iplik veya istenilen şekillere getirilir.

TPA yerine DMT ile yapılan poliester üretiminde de benzer prosesler kullanılır; farklılık esterleştirme reaktöründen su yerine metanol çıkmasıdır.

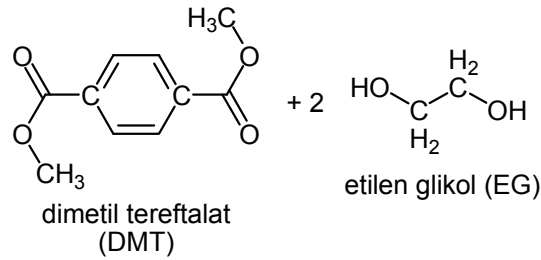
(b) Dimetil Tereftalattan PET Prosesi:

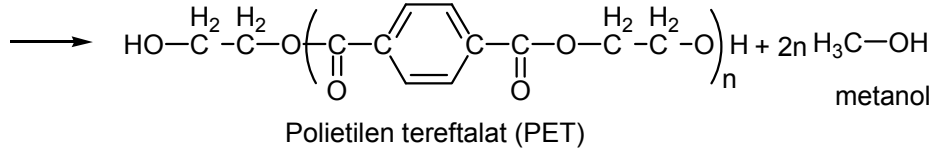
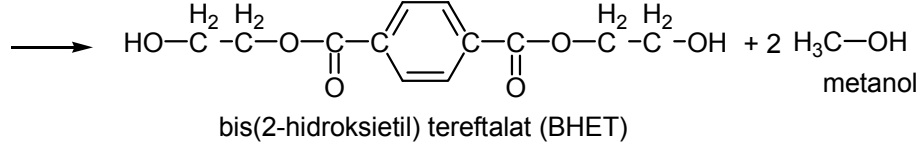
Üretim prosesi Şekil-9 da verilen tereftalik asitten PET üretimine benzer, ancak hammaddeler, reaksiyon koşulları ve geri kazanılan akımlarda farklılıklar vardır.



Şekil-9: TPA ile poliester üretimi akım şeması.

DMT prosesinin temel reaksiyonları:





Etilen glikol, katalizör ve katkı maddeleri bir karıştırma tankına verilir; bu karışım ve DMT beraber esterleştirme reaktörüne beslenir. Esterleştirme 170-230°C sıcaklık ve atmosferik basınç altında yapılır; reaksiyonlarda BHET monomeri ve yan ürün metanol meydana gelir. Reaktörün tepesinden alınan metanol geri kazanma sistemine verilir, distillenir ve tekrar sisteme döndürülür; tepe akımı temizlendikten sonra atılır.

Esterleşme reaktöründen alınan akım (BHET ve diğer maddeler) ön polimerizasyon reaktörüne beslenir; sıcaklık 230 to 285°C, basınç 100 to 200 mm Hg aralığında kontrol edilerek kalıntı metanol ve etilen glikol buharlaşır, PET polimerizasyon reaksiyonları başlar.

Ön polimerizasyon reaktöründen alınan kısmen polimerleşmiş akım bir (veya daha fazla sayıdaki) polimerizasyon reaktörüne verilir; reaktör sıcaklığı 260-300°C'ye, basınç 4 to 5 mm Hg basıncına kadar düşürülür; son sıcaklık ve basınç ürünün düşük veya yüksek viskoziteli olmasını etkilediğinden yüksek viskoziteli ürün üretilmek istendiğinde basınç < 2 mm'ye kadar düşürülebilir. Reaksiyona girmemiş etilen glikol geri kazanma sisteminde işlemlenip saflaştırıldıktan sonra sisteme resaykıl edilir veya depolanır. Polimerizasyon reaksiyonundan alınan ürün ergimiş haldedir; doğrudan iplikleme veya pelletleme ünitelerine gönderilerek bitirme işlemleri yapılır.

Poliesterler kuvvetlidir ve aşınmaya dayanıklıdır, filmler ve poliester fiberler üretiminde çok kullanılan bir polimerdir. İnjeksiyon kalıplamayla araç camları, silecekler, açılı-kapanır üst pencere, dililer, kasnaklar ve yemek tepsileri gibi çeşitli ürünler yapılır. Tekstil sanayiinde kullanılan PET polimerlerinden Dakron, Fortel ve Kodol gibi marka ürünler üretilmektedir. Şeffaf PET filmler (Mylar adıyla pazarlanır) odyo ve video teypler yapımında kullanılmaktadır.

PET reçineler düşük-viskoziteli (intrinsik viskozitesi < 0.75) veya yüksek-viskoziteli (intrinsik viskozitesi > 0.9) reçineler olarak sınıflandırılırlar. Intrinsik viskozite polimerizasyon koşulları tarafından belirlenir; bunlar, basınç, sıcaklık, alıkonma zamanı ve karıştırma şekli ve hızıdır. Düşük viskoziteli PET tekstil, şişe ve fotoğraf filmleri gibi daha yumuşak ve esnek uygulamalarda kullanılır. Yüksek viskoziteli reçineler sicim, emniyet kemeri gibi daha dayanıklı malzemeler yapımına uygundur.

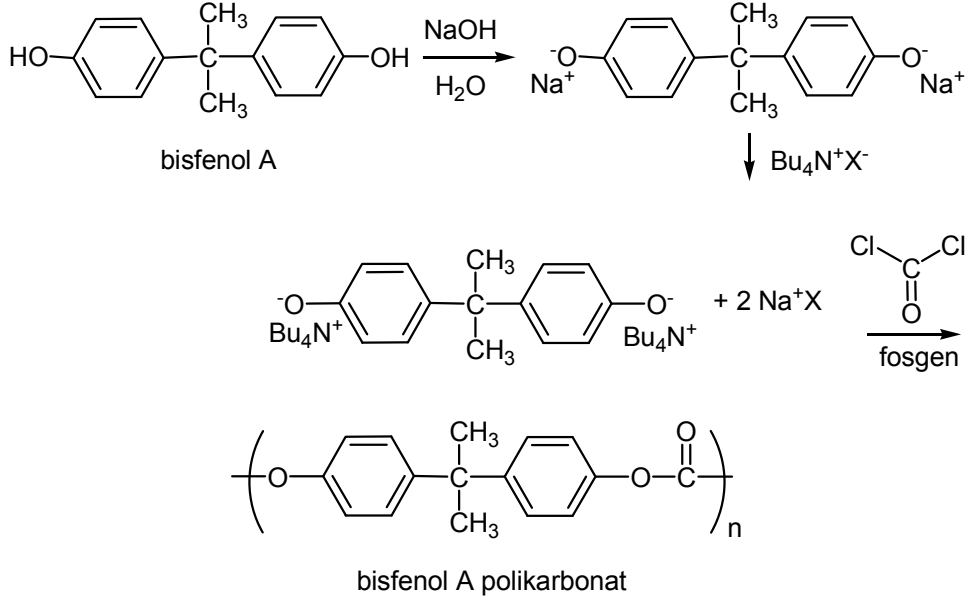
Poliester fiberler bakterilere, böceklerle, pek çok organik solventlere, zayıf asitlere ve bazlara karşı dirençlidir. Yüksek sıcaklıklarda kuvvetli alkali ve asidik ortamlarda parçalanırlar. Poliester dokular 'nefes alma' özellikleri olmadığından soğukta veya sıcakta uygun giyecekler değildir; ancak doğal fiberlerle uyumlu dokular olduklarından genellikle pamukla karıştırılarak nem absorblama özelliği kazandırılır. Üretilen poliesterin yarısından fazlası giyecek yapımında ve kalan kısım plastik şişeler, ip, kayışlar, yastık ve uyku tulumları, v.s. de kullanılır.

POLİKARBONATLAR

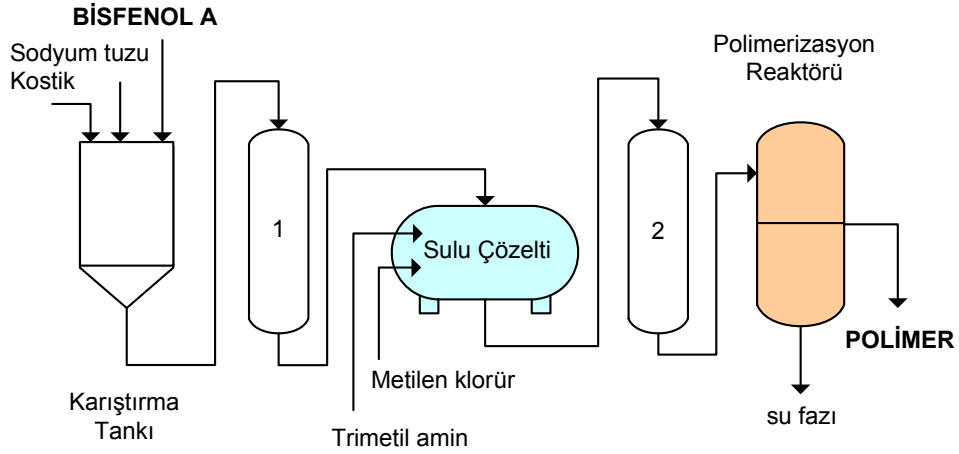
Polikarbonatlar özel bir termoplastik plastik grubudur; saydamdır, hafiftir ve kuvvetlidir, darbeye ve ısıya dayanıklıdır, boyutsal kararlılığı yüksektir, elektrik özellikleri çok iyidir, kolay işlenir ve kalıplanır. Bu özellikleri modern endüstrinin pek çok kolunda polikarbonatların kullanılmasını sağlar. Uygulama alanları arasında otomotiv parçaları, şişe, yiyecek paketleme malzemeleri, tıp ve sağlık ve optik gereçler; CD ve DVD'ler ve elektrik ve elektronik parçalar sayılabilir.

Polikarbonatlar aromatik difonksiyonlu fenollerin, fosgenle veya aromatik (veya alifatik) karbonik asit diesterle reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Örneğin, bisfenol A [2,2-bis(4-hidroksifenol)-propan] ve difenil karbonattan üretilen polikarbonatlar ticari değeri yüksek ürünlerdir; hafif sarı, saydam ve pürüzsüzdür, elektrik özellikleri fevkaladedir, darbe kuvveti çok yüksektir.

Bisfenol A polikarbonatlar iskeletinde pek çok sayıda birbirinin aynısı karbonat-bisfenol A tekrar birimlerinin yer aldığı bir polimerdir. Karbonat grubu karbonik asitin bir diesteridir. Polikarbonatların çoğu 'yüzey arası polimerizasyon' prosesiyle bisfenol A ve fosgenle üretilir. Reaksiyonda Bu_4N^+ gibi bir faz transfer katalizörü kullanılarak fenolatin organik fazda çözünürlüğü engellenir.



Yüzeyarası polikondensasyon prosesinde (Şekil-10) birbiriyile karışmayan iki ayrı solventte çözünen bisfenol A (organik bir solvent) ve fosgen (sulu alkali faz) reaksiyona girer; reaksiyon bu iki fazın birbiriyile olan sınırında gerçekleşir.



Şekil-10: yüzey arası polikondensasyon prosesiyle polikarbonat üretimi.

Organik fazda oluşan polikarbonat ayrılır ve granüller halde elde edilir, sodyum klorür içeren su fazı atılır.

Polikarbonatlar trans-esterifikasyon reaksiyonu ile da üretilirler, ancak bu yöntem, fosgenle üretim metoduna göre daha az kullanılır. Proseste karbonik asitin aktif türevleri kullanılır;örneğin difenil karbonat (veya dimetil karbonat) yüksek sıcaklıklarda ısıtılarak ergitilir, içerdği fenolik gruplar bisfenol A ile yer değiştirirken karbonat grupları değişmeden kalır. Fenol distillenerek uzaklaştırılır, polikarbonat katı granüller veya toz halinde elde edilir.

FLUOROPOLİMERLER

Fluoropolimerler yüksek performans plastiklerin (termoplastik) bir grubudur; en iyi bilinen ve kullanımı çok yaygın olan politerafluoroetilendir (PTFE).

Fluoropolimerlerin sürtünme katsayısı çok düşüktür, elektrik izolasyon özelliği yüksektir, ısı direnci ve kimyasal maddelere dayanıklılığı çok yüksektir. Tipik kullanım alanları arasında yarıiletkenler, otomotiv parçaları ve yapışmayan tavalara gibi mutfak gereçleri sayılabilir.

ASETALLER

Asetaller mühendislik tip termoplastiklerdir; formaldehitin polimerizasyonu ile ve/veya formaldehit ve trioksanın kopolimerizasyonu ile elde edilir; homopolimerde (polioksimetilen) metil grupları birer oksijen atomuyla birbirine bağlanmıştır. Asetaller aynı zamanda asetal reçinesi, poliformaldehit ve paraformaldehit adlarıyla da tanınır.

Asetaller yüksek derecede kristalin plastiklerdir; serttir, darbeyi kolaylıkla absorblar, dayanıklıdır ve kuvvetlidir, elverişsiz koşullar ve yüksek sıcaklıklarda bile kolaylıkla kırılmaz. Boyutsal kararlılığı fevkaladedir. Organik solventlerde çözünmez, kuvvetli asitler ve oksitleyici kimyasal maddelere karşı direnci sınırlıdır, nem absorpsiyonu çok düşüktür. Asetaller dişli, mil yatağı, pompa, valf, vida, şişe, fan, boya sprey kabı, duş kafası, el aletleri, tabak, v.s.gibi malzemeler ve gereçler üretiminde kullanılır.

POLİAMİDLER, PA (NAYLONLAR)

Poliamidler çok iyi tanıdığımız naylonlardır; bunlar, türlerine göre değişik monomerlerden elde edilirler. Moleküler yapıları çok düzenlidir, dolayısıyla yüksek gerilmelere dayanıklıdır.

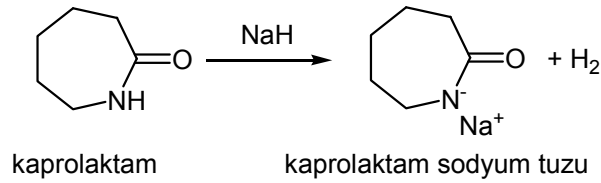
Örneğin, Naylon 6,6 ve Naylon 6,10 dikarboksilik asit ve diaminlerden elde edilir; 6,6 ve 6,10 sayıları, sırasıyla diamin ve dikarboksilik asitteki karbon sayılarını gösterir. Amino asitlerin kondensasyon reaksiyonlarıyla elde edilen diğer naylon tipleri de vardır.

Poliamidler aşınmaya dirençlidir, sürtünme katsayıları düşüktür, yani kaygandırılar. Gerilme kuvvetleri alüminyum alaşımlarıyla kıyaslanabilir seviyelerde olduğundan dişiler ve yataklar gibi mekanik malzemeler üretimine uygundur. Naylonlardan (Naylon6 ve Naylon 6,6) her yıl milyonlarca ton sentetik plik üretilmektedir; giysiler, balık ağıları, fırça ve daha sayısız ürün yapılır.

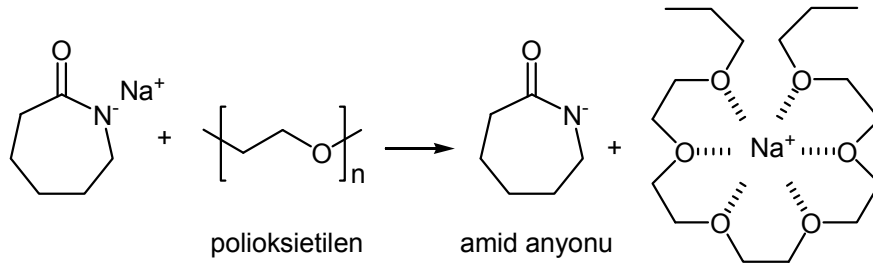
(a) Naylon 6

Naylon 6, kaprolaktamın halka açılma polimerizasyonu ile üretilir ((Şekil-11).. Reaksiyonlar sodyum hidrür (NaH, başlatıcı), n-asetilkaprolaktam ve polioksietilenin de bulunduğu bir reaktörde yapılır. Polimerizasyon aşamaları başlama, çoğalma ve sonlanma kademelerinden geçer

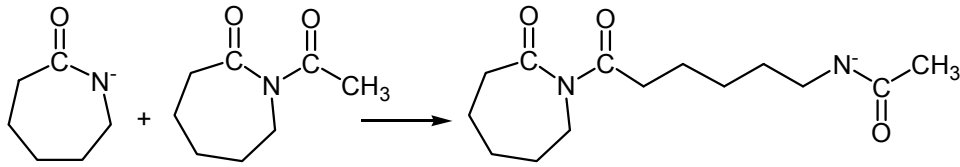
Başlama aşamasında ortamdaki sodyum hidrür reaksiyon başlatıcısıdır; kaprolaktamla reaksiyona girerek, kaprolaktam sodyum tuzunu meydana getirir. Bu bileşik kaprolaktamdan daha fazla nükleofiliktir.



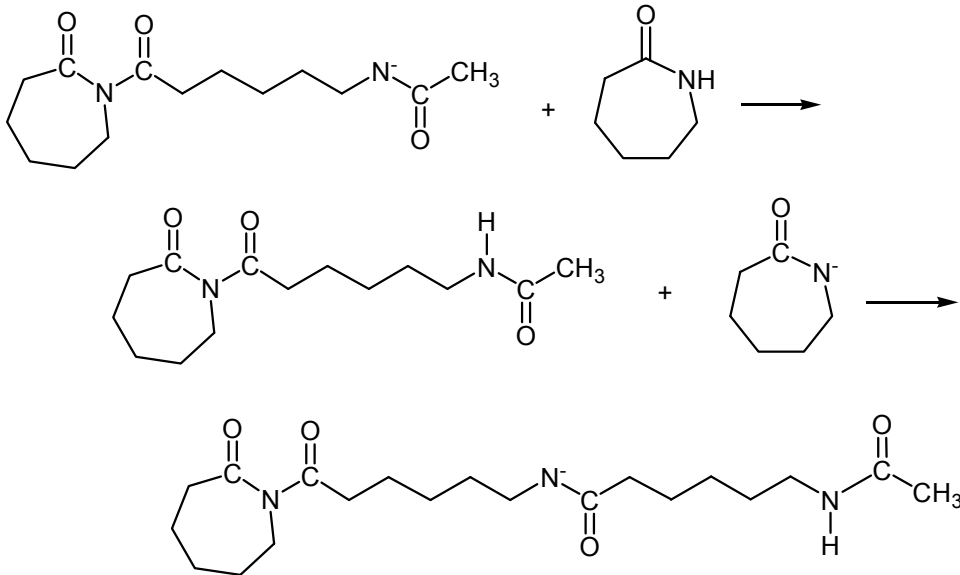
Polioksietilen, kaprolaktam sodyum tuzundaki sodyum iyonunu kompleks içine alarak koparır, geride kalan amid anyonunun re aktivitesi çok yüksektir.



Amid anyonu n-asetilkaprolaktamla reaksiyona girer ve yine aktif olan bir yapı meydana getirir.

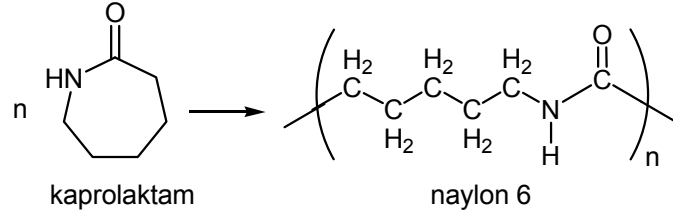


Çoğalma kademesinde, başlama aşamasında meydana gelen amid anyonu diğer bir kaprolaktam monomerindeki amid hidrojenini alır, dolayısıyla diğer bir kaprolaktam amid iyonu oluşur; bunlar etkileşerek daha büyük aktif bir zincir meydana gelir. Aynı reaksiyonlar, (aktif zincirlerle yeni bir kaprolaktam molekülü arasında) tekrarlanarak uzun naylon 6 zincirleri oluşur.



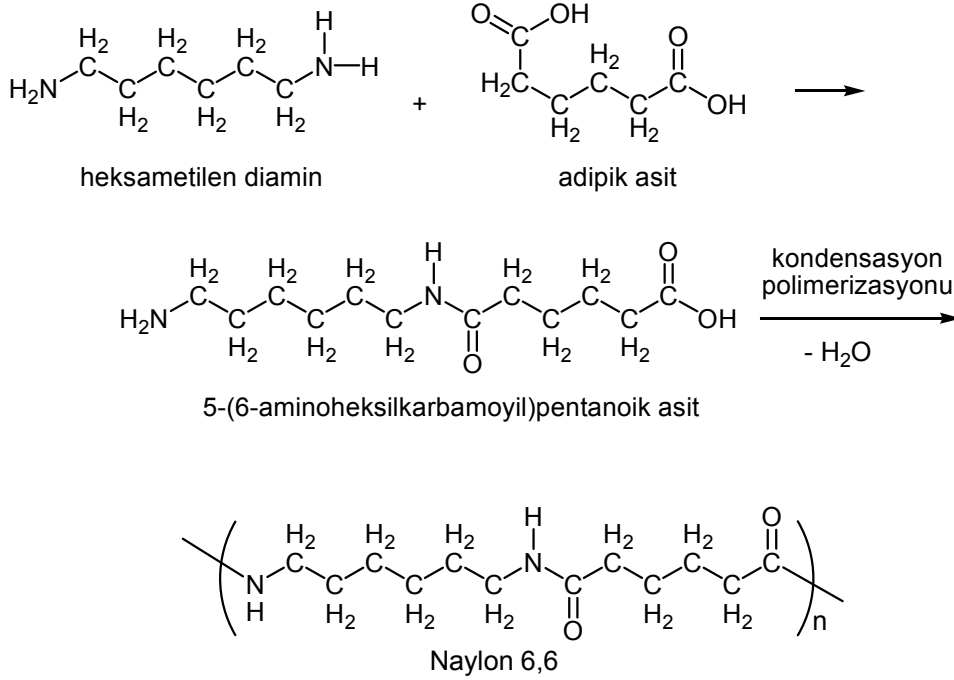
Sonlanma aşamasında aktif zincirlerin aktivitelerinin herhangi bir ara bileşik veya safsızlıkla giderilmesiyle normal naylon 6 polimerik zincirleri oluşur.

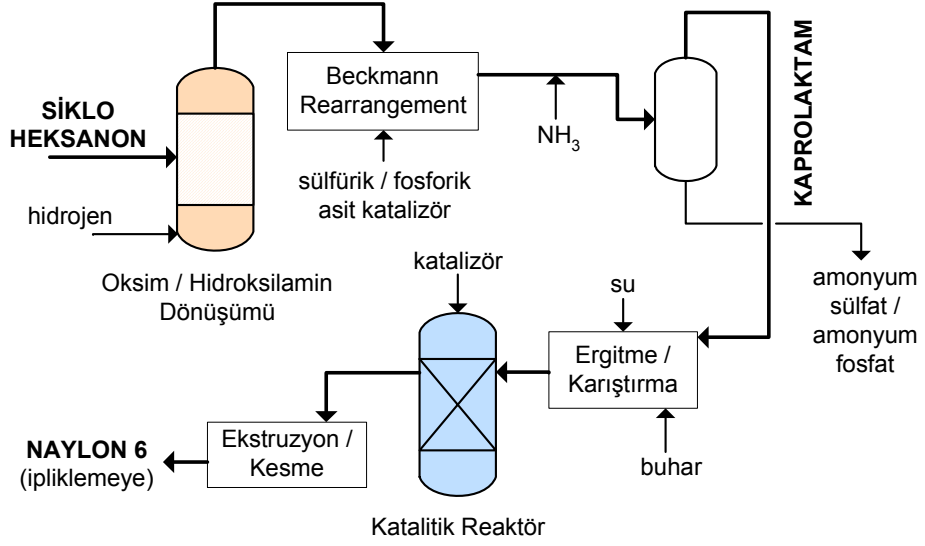
Toplam reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir.



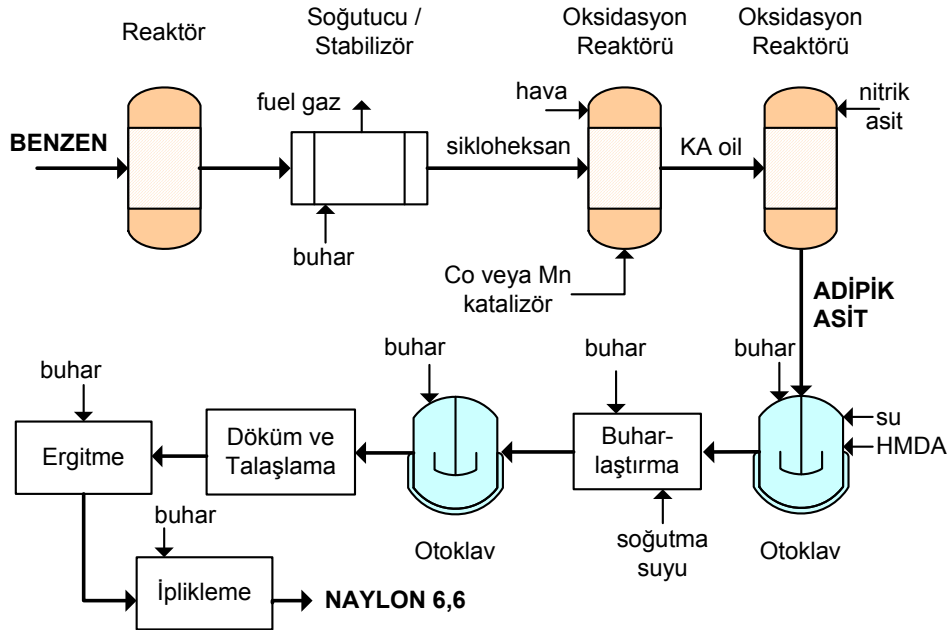
(b) Naylon 6,6

Bir asitle bir amin reaksiyona girdiklerinde, amin nitrojeni üzerindeki açık elektron çifti (veya kullanılmamış bağ), karboksilik asit grubundaki karbonil karbonuyla etkileşir; reaksiyonda bir molekül su çıkarken amin ve asit arasında amid bağı meydana gelir. (Şekil-12)





Şekil-11: Nylon-6 üretimi.



Şekil-12: Nylon 6,6 üretimi. KA oil: sikloheksanol / sikloheksanol; HMDA: heksametilendiamin

POLİÜRETANLAR

Poliüretanlar termoset ve termoplastik özellikte olabilen, ana polimer zincirde üretan bağlantı birimleri içeren polimerlerdir. Poliüretanlar amber (kehribar) renklidir, kolaylıkla gerdirilebilir; bu özelliği elastomerlere benzer. Çizilmeye yırtılmaya ve darbeye dayanıklıdır, sıkıcıdır, fakat çok iyi darbe absorblama özelliklerine sahiptir. Organik solventler, asitler ve yağlara dayanıklıdır.

Termoset poliüretanlar çeşitli biçimlerde olabilir; örneğin yumuşak köpük, sert köpük gibi. Yumuşak köpükler yatak, yorgan ve paketlenme malzemeleri üretiminde, sert köpükler ise genellikle izolasyon malzemesi olarak kullanılırlar.

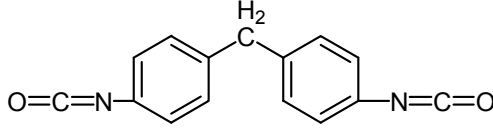
Termoplastik poliüretanlar doğrusal ve kristalinite dereceleri yüksek moleküllerden oluşur; bunlardan aşınmaya dayanıklı malzemeler yapılır; örneğin, ayakkabı tabanları, araba çamurluğu, kapı panelleri, araç dış lastiği, conta, tamponu ve sentetik deri, v.s. gibi.

Poliüretanlar poliyoller ve izosiyanatların katalizörlü ve bir aktifleyici bileşiğin eşliğinde polimerizasyonu ile elde edilir. Poliüretanlar kauçuk gibi elastik, metaller gibi dayanıklı ve uzun ömürlü plastiklerdir. Poliüretanların çoğu çapraz bağlıdır ve ısıtıldıklarında termoset plastikler elde edilir. Çapraz bağlı olmayan bazı poliüretan polimerler de vardır; bunlar doğrusal moleküler düzendedirler, termoplastiklerdir.

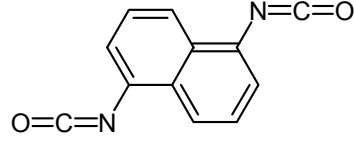
İzosiyanatlar: Ticari amaçlı poliüretanların üretiminde kullanılan izosiyanatlar genellikle aromatik yapılıdır. Üretimde kullanılan izosiyanatın türü, elde edilen poliüretanın özelliklerini, kütleme sistemini ve işleme sistemini doğrudan etkiler. Bir izosiyanatın en önemli özelliği fonksiyonalitesidir; yani, herbir molekülde bulunan izosiyanat (-NCO) gruplarının sayısıdır. Çapraz bağlı poliüretanların üretiminde uygun izosiyanatlar 2'den fazla fonksiyonel grup içermelidirler.

Difonksiyonlu bir izosiyanat (diizosiyanat) bir difonksiyonlu poliyolle reaksiyona girdiğinde uzun, doğrusal poliüretan molekülü meydana gelir.

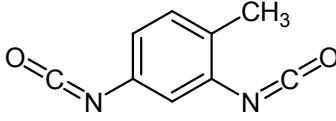
Poliüretan üretiminde kullanılan tipik diizosiyanatlar MDI (difenilmetan-4,4-diizosiyanat), NDI (naftalen-1,5-diizosiyanat, ve TDI (toluen diizosiyanat)dir. Esnek köpük üretiminde kullanılan poliüretanların çoğu TDI ile elde edilir.



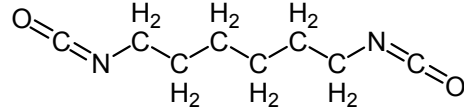
MDI (difenilmetan-4,4'-diizosiyanat);
1,1-bis(4-siyanofenil)etan



NDI (naphthalene-1,5-diisocyanate)



TDI (toluen diizosiyanat)



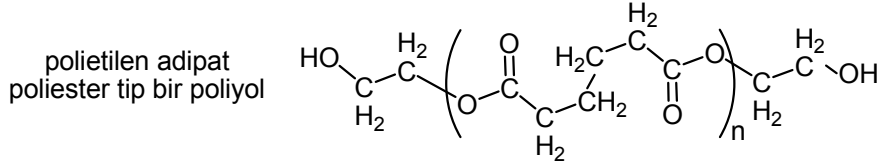
HDI (heksametilen diizosiyanat)

Poliyoller: Poliüretan endüstrisinde başlıca iki tür poliyol kullanılır. Polieter tip ve poliester tip.

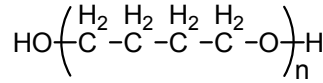
Poliester poliyoller etilen glikol gibi bir diol ile bir dikarboksilik asitin (örneğin, adipik asit) kondensasyon reaksiyonuyla elde edilir.

Polieter dioller genellikle düşük molekül ağırlıklıdır; propilen oksit ve etilen oksitten elde edilir. Bu tür poliyollerde temel bileşen propilen oksittir; etilen oksit poliyolün özelliklerinin modifiye etmek için az miktarda kullanılır.

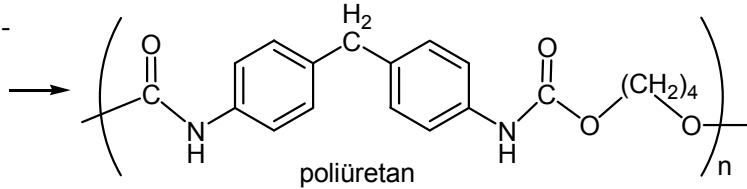
Poli(etilen adipat) tipik bir poliester poliyol, poli(tetrametilen eter) glikol de tipik bir polieter poliyoldür.



poli(tetrametilen eter)glikol
polieter tip bir poliyol



MDI (difenilmetan-
4,4'-diizosiyanat)
+
poli(tetrametilen
eter)glikol



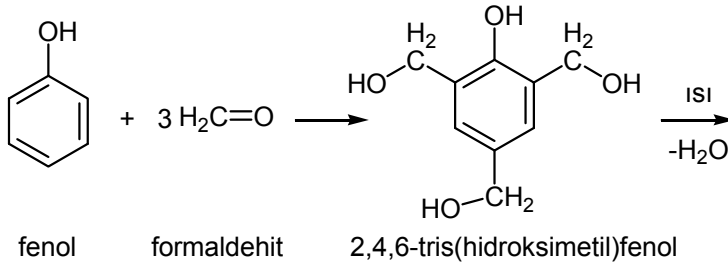
Poliüretan köpük, aşağıda belirtilen birkaç kimyasal maddenin, üretilmek istenen ürünün özelliklerine göre değişik oranlarda karıştırılmasıyla karışımından hazırlanır, bu maddeler,

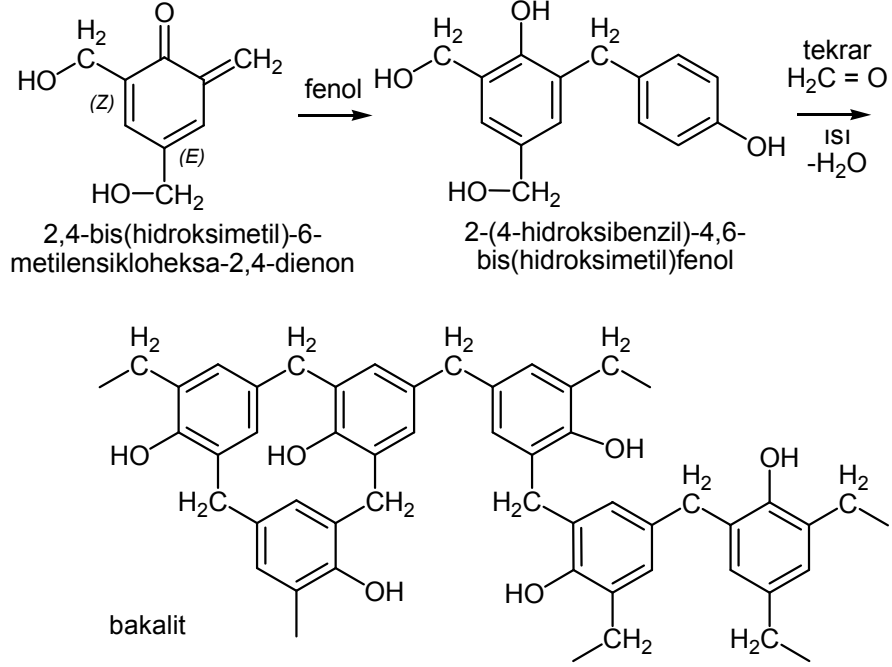
- Poliyoller: Yüksek molekül ağırlıklı organik bileşiklerdir.
- Toluen Diizosiyanat (TDI): Poliyollerle kuvvetli çapraz-bağlar oluşturarak süper moleküller meydana gelmesini sağlar. TDI ve su reaksiyona girerek karbon dioksit gazı çıkar; bu da köpürmeyi sağlar.
- Freon 2 ve Metilen Klorür: bu bileşikler kolayca gaz haline geçtiklerinden karışımda yeterli gaz konsantrasyonunun oluşması için kullanılırlar.
- Katalizörler: Katalizörler, TDI+su reaksiyonunu (amin tip) ve poliyol+TDI reaksiyonunu (organo-kalay tip) katalizleyen bileşiklerdir.

FENOL-FORMALDEHİT REÇİNELERİ

Fenolikler bazik ortamda fenol ve formaldehitin polimerizasyonu ile elde edilen ve ilk ticari üretimi yapılan termoset plastiklerdir. Kalıplama prosesinde ısıtıldıklarında çapraz bağlar oluşur (kürleme işlemi).

Fenolik reçine emdirilmiş (impregné) kağıt veya dokümanların laminasyonu ile çok çeşitli ürünler elde edilir. Fenolikler sıkıştırma ile kalıplanarak elektrik düğmesi, radyo ve televizyon kasaları, tost makinesi malzemeleri, v.s. yapımında kullanılır.





Fenolik reçineler sert, esnemeyen, kırılğan ve ısıya dayanıklı polimerlerdir. Bazı özelliklerinin geliştirilmesi için genellikle dolgu maddeleri ilave edilir. İzolasyon özellikleri çok iyidir ve yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır. Kimyasal maddelere ve zayıf asitlere dayanıklıdır, nem absorpsiyonu çok düşüktür.

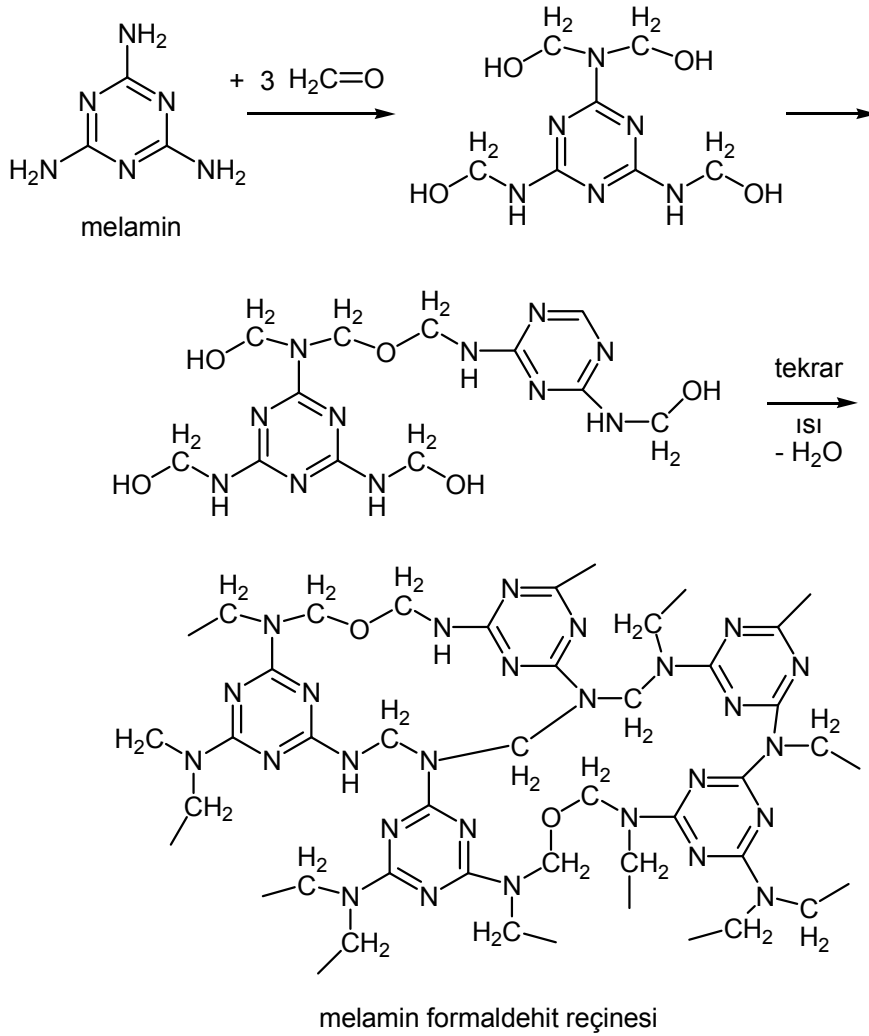
Sıvı halde laminasyon uygulamalarında; ağaç kaplamaların, kumaş dokumaların ve kağıdın laminasyonunda; katı halde çeşitli malzemeler; araç parçaları, çamaşır makinesi parçaları, telefon, mutfak gereçleri, çatı panelleri sayılabilir.

AMİNO REÇİNELER

Amino reçineleri içinde yer alan üre-formaldehit (UF) ve melamin-formaldehit (MF) çapraz bağlı, berrak ve sert termoset plastiklerdir. UF ve MF reçineleri tipik fenolik reçinelerin özelliklerini gösterir, her ikisi de alkollerde çözünür. Amino reçineler tek olarak kullanılmazlar; sertliklerini artırmak için alkidlerle, renk ıslahı ve ısıya dayanıklılıklarını yükseltmek için de sabun ve su ve diğer uygun kimyasal maddelerle karıştırılır.

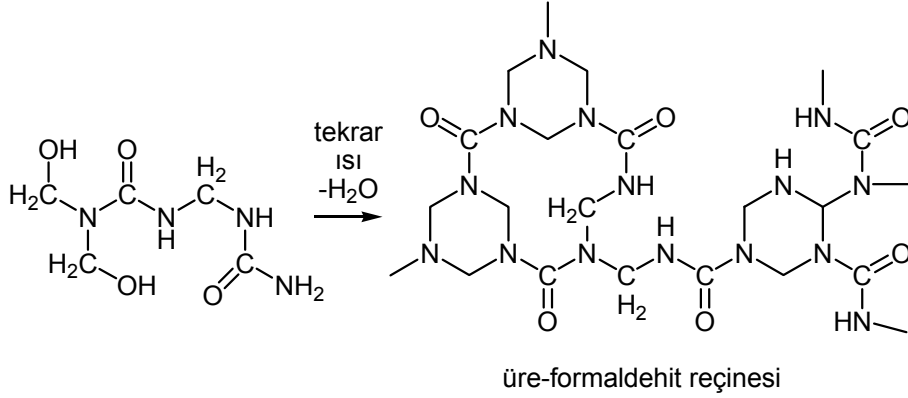
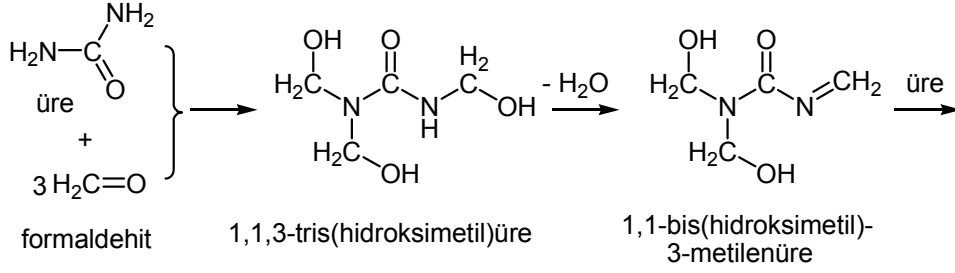
(a) Melamin-Formaldehit Reçineleri

Melamin-formaldehit disiyanamidin formaldehit ile reaksiyona sokulmasıyla elde edilir. Bu bileşiklerin hemen hepsi fevkalade elektriksel özelliklere sahiptir; kütleme, sertlik, kimyasal maddelere direnç ve dayanıklılık bakımından üre-formaldehit reçinelerinden daha üstündür. Bu özellikleri otomotiv endüstrisinde olduğu kadar çeşitli ekipmanlarında da tercih edilen bir reçine olmasını sağlar.



(b) Üre-Formaldehit Reçineleri

Üre-formaldehit reçineleri katalizörlü (veya bir sertleştirici) ortamda oda sıcaklığında kürlenerek istenilen kaplama malzemesine dönüştürülebilir.



Amino plastikler serttir, çizilmeye ve renk değişimine dirençlidir; kalıplanabilir, ısıya dayanıklıdır, kuvvetli darbelerde kırılmaz; benzin, temizleyici kimyasal sıvılar ve yağlara dirençlidir; çıplak alevle temasta bile yanmaz

Uygulama alanları arasında kalıplama ürünleri; elektrik düğmesi, radyo kabini, karıştırıcı kabı, kahve makinesi, kapı tokmağı, yapıştırıcı ürünler; ağaç işlerinde, mutfak dolapları, kağıt ve dokuma endüstrisinde yüzey kaplama maddesi olarak kullanımlar sayılabilir.

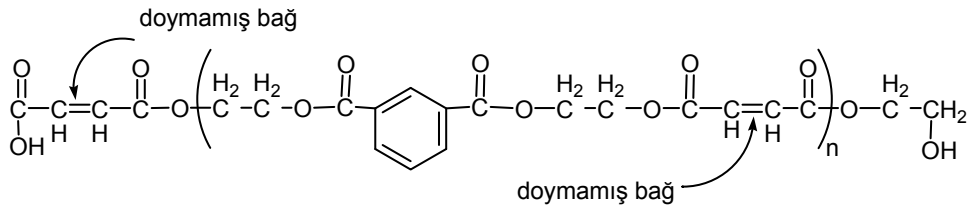
DOYMAMIŞ POLİESTERLER

Doymamış poliesterler dayanıklı termoset polimerlerdir. Bu bileşikler kompozitler için en çok kullanılan reçine tipidir; pahalı değildir, kolaylıkla kürlenir. Poliesterler iki tip monomerle üretilir; dasitler ve dialkoller.

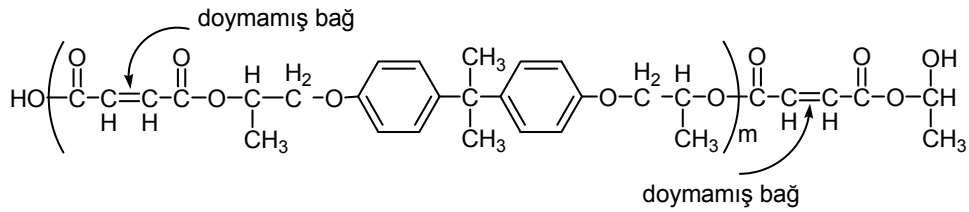
Diasitler çeşitlidir; örneğin, maleik asit, fumarik asit, o-ftalik asit, izoftalik asit, tereftalik asit, adipik asit gibi. Dialkoller etilen glikol, propilen glikol, dipropilen glikol, dietilen glikol, neopentil glikol, bisfenol A olabilir. Polimerizasyonu stiren, vinil toluen gibi bir solventin bulunduğu ortamda yapılır.

Aşağıda örnek olarak iki diasit (izoftalik asit, fumarik asit, ve bir dialkol (monoetilenglikol) ile üretilen bir poliester (A) ile, bir dasit (fumarik asit) ve iki dialkol (propilen glikol, bisfenol A) ile üretilen bir poliesterin (B) formülleri gösterilmiştir. (n, m, .. harfleri polimer zincirindeki tekrar birimlerini gösterir.)

(A). İzotaktik poliester



(B). Bisfenol A fumarik asit poliester



Doymamış poliesterler çeşitli endüstri kollarında kullanılır; bunlardan belli başlıları konstrüksiyon malzemeleri, tekne yapımı, otomotiv ve elektrik sanayiidir.

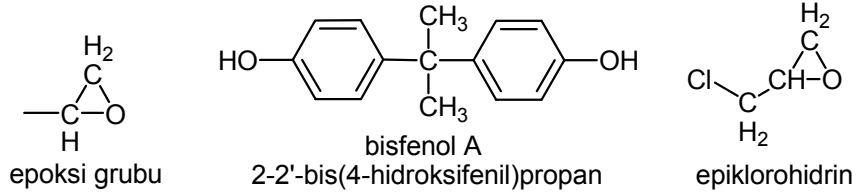
Bu polimerler genellikle cam lifleriyle kuvvetlendirilerek kullanılır; bu nedenle 'cam takviyeli plastikler' adıyla da tanımlanır.

EPOKSİLER

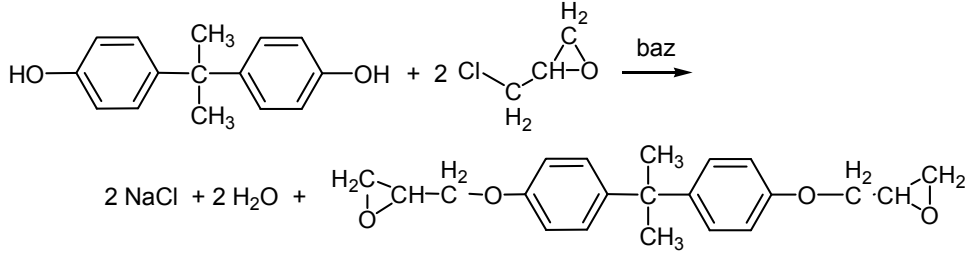
Epoksi reçineler plastikler ve yapıştırıcılar üretiminde kullanılan termoset polimerlerdir ve küreme bileşikleriyle karıştırıldığında çapraz bağlı yapılara dönüşürler. Küreme bileşikleri arasında aminler, polifonksiyonel aminler veya asit anhidridler sayılabilir.

Fiziksel hali düşük viskoziteli sıvıdan erime noktası yüksek katılara kadar değişen ürünler vardır. Çeşitli sertleştiricilerle kontrol altında çapraz bağlı yapılar oluşturulduğundan istenilen fiziksel özelliklerde ürünler elde edilebilir; bu nedenle hemen her temel endüstri tarafından kullanılan bir reçine grubudur.

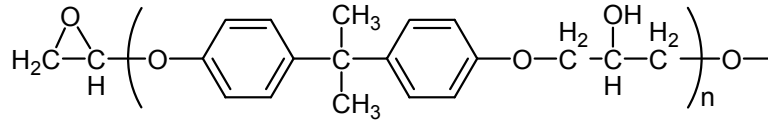
Epoksi reçineler çeşitlidir; en çok üretilen tür Bisfenol A bazlı epoksi reçinelerdir; bunlar epiklorohidrin ve bisfenol A bileşiklerinden üretilir.



Tipik bir bisfenol A ve epiklorohidrin epoksi reçinesi prosesinde karışım NaOH ile ~60 °C'de reaksiyona sokulur; reaksiyon ekzotermiktir, soğutma uygulanır.



Polimerik yapı aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Reaksiyon ürünleri epoksi polimeri ve sodyum klorürdür; karışım, süzmeyi kolaylaştırmak için bir miktar toluen edildikten sonra süzülür. Süzüntüdeki toluen vakum altında distilasyonla ayrılır, reçine içerdiği uçucu maddelerden arındırılmak için 5 mm Hg basıncında 150 °C'de kurutulur. Kurutma işlemi çok önemlidir, reçinede uçucu madde kalması kullanım sırasında kabarcıklar oluşmasına neden olur.

Epoksi reçinelerin molekül ağırlıkları ve yumuşama noktaları polimerizasyonda kullanılan monomerlerin molar oranlarına göre değişir; epiklorohidrin miktarının artması molekül ağırlığının ve yumuşama noktasının yükselmesine neden olur.

Epoksi reçineler düşük ve yüksek sıcaklıklara dayanıklıdır, boyutsal kararlılığı yüksektir, darbeye dayanıklıdır, darbeyi absorblayacak esnekliktedir, elektrik direnci ve kimyasal maddelere karşı dirençleri yüksektir, yapıştırıcı özelliği yüksektir. Epoksiler değerli kaplama maddeleridir; elektrik ve elektronik parçaların kaplanmasında kullanılır. Epoksi yapıştırıcılar metaller, konstrüksiyon malzemeleri ve diğer sentetik reçinelerin üzerine uygulanabilir. Bazı endüstriyel uygulamalarda perçin ve kaynak maddesi olarak, yiyecek ve içecek kaplarının iç kısımlarını kaplamada ve tekne, yat v.s.de dış koruyucu kaplama malzemesi olarak kullanılabilir.

ALKİD REÇİNELER

Alkid kaplamalar bir poliester kaplama grubudur; bir alkol ve bir asitin (veya asit anhidrid) reaksiyonuyla elde edilirler. Alkid reçinelerin hazırlanmasındaki temel maddeler polihidrik alkoller (poliyoller) ve dibazik asitler (veya bunların anhidridleri) ile düzenleyici yağdır (veya bu yağların asitleri). Bu polimerler bir solvent içinde çözülmüş olarak satılır; oksijen veya amino bazlı bir çapraz bağlayıcı reçinelerle reaksiyona girdiğinde dayanıklı ve kalıcı filmler oluştururlar. Tablo-1 de bazı poliyoller ve dibazik asit bileşiklerine örnekleri verilmiştir.

Alkidler, ester bazlı polimerlerdir. Alkid reçineler kuruyabilen bir yağın (petrol esaslı veya fatty asit) bulunduğu bir ortamda, bir dibazik asitle bir poliyolün reaksiyonuyla üretilir; Bu yağ 'düzenleyici (modifiye edici) yağ olarak tanımlanır. Üretilen 100 g. Reçinede kullanılan yağın gramına alkid reçinenin 'yağ uzunluğu' denir. Reçinenin yağ uzunluğu arttıkça viskozitesi düşer, uygulandığı yüzeydeki filmin sertliği azalır, esnekliği artar ve suya karşı direnci düşer.

Tablo-1: Bazı poliyol ve dibazik asitler

Poliyoller		
<p>Gliserin</p> $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	<p>Pentaeritrol</p> $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{H}_2\text{C}-\text{OH} \end{array}$	<p>Sorbitol</p> $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \quad \text{HO} \\ \quad \quad \\ \text{CH}-\text{CH} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HO}-\text{CH}_2 \quad \text{CH}-\text{CH} \\ \quad \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$
Dibazik Asitler		
<p>Maleik asit</p> $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{HO}-\text{C} \quad \text{C}=\text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{O} \quad \text{HO} \end{array}$	<p>Adipik Asit</p> $\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}=\text{C}-\text{OH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \end{array}$	<p>Tereftalik asit</p> $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

Tablo-2: Alkid reçinelerin sınıflandırılması ve genel kullanım alanları

Yağ miktarına göre sınıflama	Özellikleri ve kullanım Alanları
Kısa yağlı reçineler; yağ içeriği <%50	Aromatik solventlerde çözünür. Yüksek sıcaklıklarda kürlenir. Çok sert, parlak ürün verir Tabela yazımı ve oyuncak sanayiinde kullanılır.
Orta yağlı reçineler; yağ içeriği %50-70	Alifatik-aromatik karışımı solventlerde çözünür. Havayla veya ısıtılarak kurur. Dayanıklı, parlak ürün verir. Çiftlik araçları, madeni eşya ve metal mobilya sanayiinde kullanılır.
Uzun yağlı reçineler; yağ içeriği >%70	Alifatik solventlerde (nafta gibi) çözünür. Havayla kurur, Kalıcı, parlak, fırçalanmaya karşı dirençli ürün verir. Ev boyalarında kullanılır.
Yağ uzunluğuna göre sınıflama yapılmaz; reçine-karışım	Zamanla (yaşlanma) sararmaya dayanıklı filmler. Özellikle çok parlak kaplama gerektiren uygulamalarda kullanılır.
Kısa yağlı reçineler; çoğunluğu doymuş yağ	Aromatik solventlerde çözünür Genellikle amino reçinelerle birarada kullanılarak çok iyi yapışma ve esneklik özelliği olan ürün verir Örneğin, soba borularını boyamada kullanılır.
Orta yağlı reçineler; çoğunluğu doymuş yağ	Aromatik solventlerde çözünür. Genellikle mobilya sanayiinde kullanılan selüloz nitratta plastifiyan olarak kullanılır.

Alkid reçinelerin özellikleri düzenleyici yağın yapısına ve miktarına bağlıdır. Kuruma özelliğine göre alkid reçineler üç sınıf altında toplanır; kuruyan yağlı reçineler (çoğunluğu doymamış yağ), kısmen kuruyan yağlı reçineler (reçine-karışım) ve kurumayan yağlı reçineler (çoğunluğu doymuş yağ); Tablo-2.

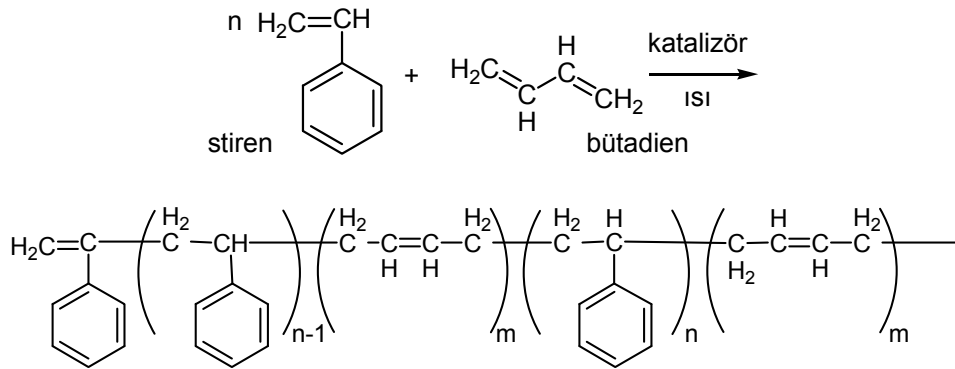
TAKVİYELİ PLASTİKLER (KOMPOZİTLER)

Bu grupta yer alan plastikler bazı maddelerle (fiber, iplik, bez gibi) karıştırılarak kuvvetlendirilirler. Takviyeli plastikler üretiminde kullanılan iki önemli polimer matrisi termoset epoksiler ve poliesterlerdir; bunlara bağlayıcı maddeler de denir. En önemli ve en çok kullanılan kuvvetlendiriciler cam yünü, ve aromatik poliamidlerdir.

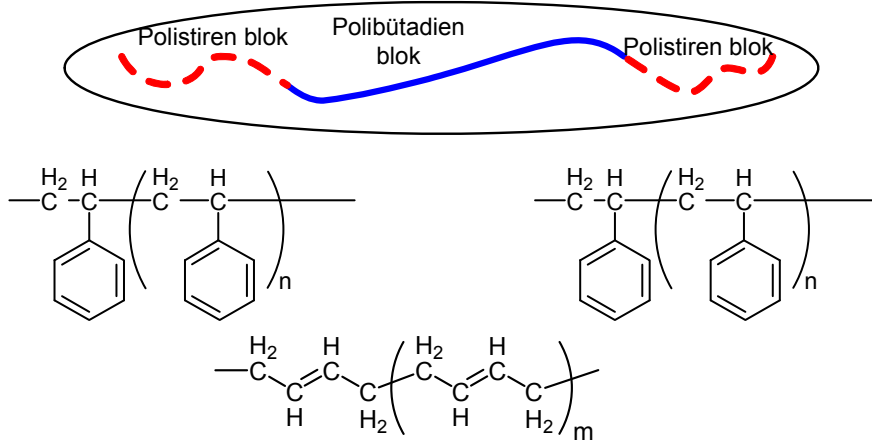
Kompozitlere örnek olarak tekne kasaları, otomobil panelleri, tenis raketi, golf sopası, jet ski sayılabilir.

STİREN-BÜTADİEN KOPOLİMERLERİ

Stiren-bütadien kopolimerleri stiren ve bütadienin polimerizasyonu ile üretilen kopolimerlerdir; içerdiği komonomer miktarına göre kauçuksu veya plastik özellikler gösterir; ağırlıkça %45'den daha az stiren içeriyorsa stiren-bütadien kauçuğu (SBR) olarak bilinir. Stiren miktarı arttıkça plastik özellikler de artar.



Stiren-bütadien kopolimerleri emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonu ile elde edilir. Burada bir emülsiyon süreci örneği verilmiştir.

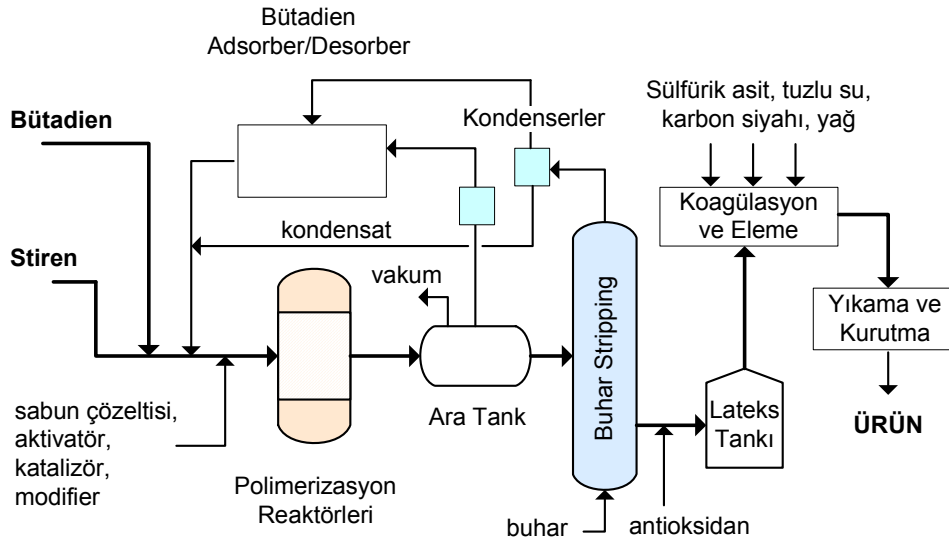


Şekil-13'de görüldüğü gibi stiren (inhibitörden arındırılmış) ve bütadien reaktöre beslenir. Polimerizasyon sürekli; reaksiyonlar emülsiyon fazında gerçekleşir ve süt görümlü beyaz 'lateks' denilen ürün meydana gelir. Reaksiyonlar monomerlerin %60 kadarı polimerleşinceye kadar devam ettirilir; bu noktadan sonra reaksiyon hızı düşer ve polimer kalitesi bozulmaya başlar. Reaktör ürünleri bir ara tanka alınarak vakum uygulanır; reaksiyona girmemiş bütadien ayrılır, sıkıştırılır ve yoğunlaştırılarak tekrar reaktöre döndürülür. Yoğunlaşamayan gazlar bütadien adsorber/desorber ünitesinden geçirilir, kalan bütadien kazanılır, kalıntı gazlar ise atmosfere veya yakma fırınlarına verilir.

Bütadieni ayrılan lateks akımı buharla stiren sıyırma (stripping) kolonuna verilir, burada reaksiyona girmemiş stiren ve lateks birbirinden ayrılır; tepeden alınan gazlardan kazanılan stiren reaktörlere döndürülür, lateks harmanlama tanklarına gönderilir.

Tanktaki lateks koagülasyon tankına (atmospere açık) pompalanır, seyreltik sülfürik asit (pH 4-4.5) ve sodyum klorür çözeltisi ilave edilerek emülsiyon bozulur ve stiren-bütadien kopolimeri toz katı tanecikler halinde ayrılır.

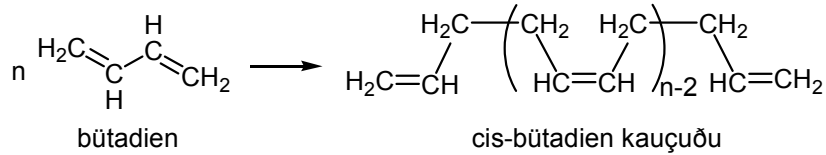
Koagülasyondan çıkan polimer ve salamura asit karışımı süzülerek sıvı kısım ayrılır, katı kopolimer döner buharlaştırıcıdan geçirilerek yıkanır (ve suyun büyük bir kısmı uzaklaştırılır) ve kurutularak ürün SBR elde edilir. Sıvı kısımlar koagülasyona döndürülür.



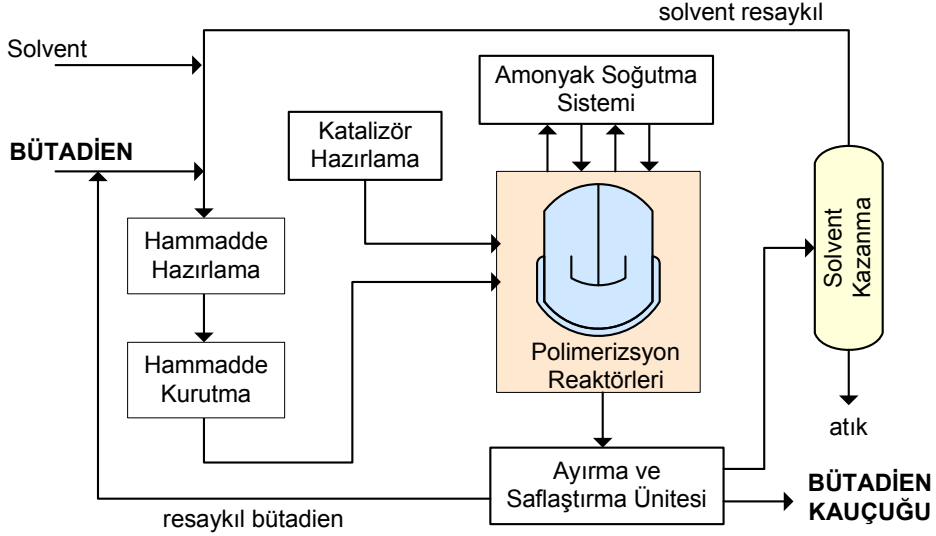
Şekil-13: Stiren-bütadien kopolimeri üretimi akım şeması.

POLİBÜTADIEN KAUCUĞU (BR)

Polibütadien kauçuğu, bütadien monomerden üretilen bir homopolimerdir. Dünyada üretilen sentetik kauçukların hemen hemen %20'si bütadien kauçuğudur.



Polibütadien çözelti polimerizasyonu ile üretilir. Saf bütadien (>%99) hammadde hazırlama tankında solventle karıştırılır ve kurutulduktan sonra katalizörle karıştırılarak kontrollü bir hızla polimerizasyon reaktörüne verilir. Kullanılan katalizör katılma mekanizmasıyla yürüyen reaksiyonları cis-polimer elde edilecek şekilde yönlendirir.



Şekil-14: Polibütadien (bütadien kauçuğu) üretim akım şeması.

Reaksiyonlar ekzotermiktir ve solvent de harcanır. Reaktör sıcaklığının 20°C dolayında tutulması için amonyakla soğutma yapılır. Yaklaşık 1 saat kadar sonra reaktör akımı (kauçuk-solvent çözeltisi) alınır (bütadienin %75'i polimerleşmiştir) ve reaksiyonların sonlandırılması için antioksidan ilave edilir.

Kauçuk-solvent çözeltisi (buna 'çimento' denir) ayırma ve sıfırlama ünitesine verilerek koagülatör-stripper ünitesinde solvent, reaksiyona girmemiş bütadien ve kauçuk ayrılır. Sıfırlanan solvent ve bütadien prosese döndürülür, kauçuk gerekli işlemlerden geçirildikten sonra depolanır veya paketlenir.

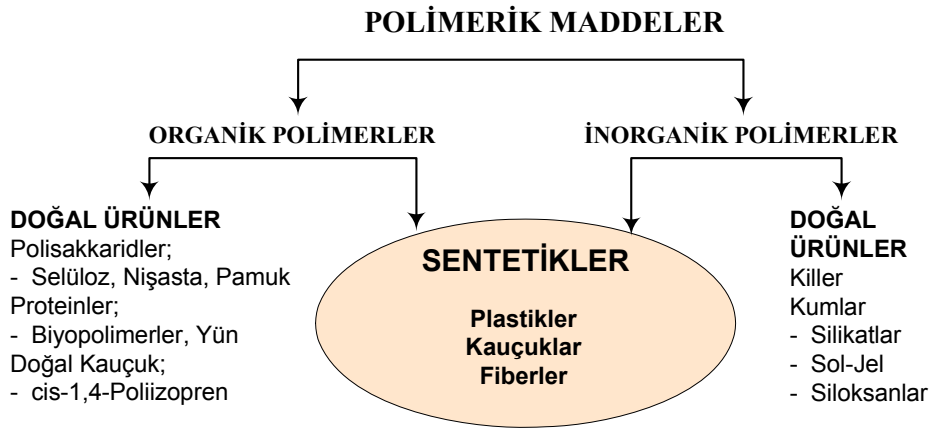
BR, diğer bazı kauçuklarla karıştırılarak (SBR, doğal kauçuk ve sentetik poliizopren gibi) araç lastiği üretiminde kullanılır. kullanılır; lastiğin aşınmaya karşı dayanıklılık özelliğini artırarak oyuklar oluşmasını önler. Polibütadien, ayrıca ABS

(akrilonitril-bütadien-stiren) termoplastiği üretiminde kullanılır (Bak Aromatikler, Etil benzen zinciri; sentetik kauçuklar).

Özel BR türleri margarin ve yoğurt kapları gibi gereçlerin yapımında kullanılan yüksek darbe polistiren üretiminde kullanılır; buradaki fonksiyonu, kaplara esneklik kazandırarak kırılma direncini azaltmaktır

2. TİCARİ ÜRÜNLER

Polimerler yaşamın her kesitinde bulunan doğal ve sentetik çok çeşitli maddelerdir. Örneğin, selüloz, nişasta ve pamuk organik, kum ve kil inorganik doğal polimerlerdir. Sentetik polimerler olarak adlandırılan polimerler petrokimyasalların gruplandırılmasında son ürünler olarak yer alan polimerlerdir; örneğin, asetaller, akrilikler, amino reçineler, fenolikler, poliamidler, poliesterler, poliüretanlar, stirenikler, viniller çeşitli polimerik bileşiklerdir. Bu ürünler pek çok endüstrinin hammaddeleridir; çeşitli plastikler, elastomerler, fiberler, yapıştırıcılar ve kaplama malzemeleri gibi ürünlerin yapımında kullanılırlar.



Polimerik ürünler plastikler, elastomerler ve fiberler gibi kesin sınırlarla birbirinden ayrılmaz.; örneğin, stiren-bütadien kopolimerleri içerdiği komonomer miktarına göre elastomer veya plastik özellikler gösterir. Aşağıda plastikler, elastomerler ve fiberlerin genel tanımları yapılmış, çok kullanılan bazı ürün örnekleri verilmiştir.

1. Plastikler

Plastikler organik maddelerdir; hammadde polimer olduğu gibi veya bazı katkı maddeleri ilavesiyle işlenip levha, çubuk tüp yaprak, profil veya ekstruderde çeşitli kalıplama ürünlerine dönüştürülür. Hammadde polimer pelletler, levha veya kalıplama karışımı, toz veya sıvı reçine veya lateks halinde olabilir. Plastikler (veya katkısız polimerler) iki genel grup altında toplanabilir; termoplastikler ve termoset plastikler. (Tablo-3)

Termoplastikler: Termoplastik maddelere talep yüksektir; bunlar ısıyla kolaylıkla şekillendirilen, soğuduktan sonra tekrar ısıtıldığında yeniden şekillendirilebilen plastiklerdir. Termoplastikler genellikle doğrusal veya az dallanmış yapılardan oluşan polimerlerdir. Proses geri dönüşümlüdür (reversibil); ısıtıldığında yumuşar veya erir ve basınç uygulandığında akar, soğutulduğunda tekrar katılarak eski halini alır. Polimer zincirleri arasında çapraz bağlar yoktur; bu yapı polimere erime özellikleri kazandırır.

Termoset Plastikler: Termoset plastikler kürlenmiş veya çapraz bağlı bileşikler olduğundan uzun ömürlü ve ısıya dayanıklıdır. Bu gruptaki malzemelerin yeniden işlenmesi veya şekillendirilmesi mümkün değildir. Isıtıldığında (katalizörlü ortamda) katılaşıp ve tekrar eritilemezler; moleküller kimyasal ve faz değişimine uğrar, polimer zincirleri arasında üç boyutlu çapraz bağlar (ağ yapısı) oluşur. Üç boyutlu ağ yapılar ısıtıldıklarında basınç uygulandığında bile akmazlar ve soğutma ve ısıtma polimer eski haline dönemez.

Tablo-3: Bazı çok kullanılan plastikler

TERMOPLASTİKLER

Polietilen	Akrilik Polimerler	Polikarbonatlar
Polipropilen	Stiren-Akrilonitril Kopolimeri	Fluoropolimerler
Poli (vinil klorür)	Akrilonitril Bütadien Stiren	Asetaller
Polistiren	Poliesterler; PET	Poliamidler, PA (Naylonlar)

TERMOSET PLASTİKLER

Poliüretanlar	Doymamış Poliesterler	Takviyeli Plastikler
Fenol-Formaldehit Reçineleri	Epoksiler	Stiren-bütadien kopolimerleri
Amino Reçineler	Alkid Reçineler	Polibütadien Kauçuğu (BR)

2. Elastomerler

Elastomerler (veya sentetik kauçuklar) genellikle termoset plastiklerdir; kütleme sırasında uzun polimerik zincirler arasında çapraz bağlar meydana gelir. En önemli özellikleri esnek ve elastik olmalarıdır; oda sıcaklığında gerdirildiğinde (düşük gerilim) uzunluğunun en az iki katı kadar uzarlar ve gerilimin kaldırılmasıyla hemen eski boyutuna dönerler. Bu özellikler özel polimer sistemleriyle sağlanır; örneğin, akrilik ve poliakrilatlar; bütül, polibüten ve Poliizobütülen polimerleri; etilen kopolimerleri; fluoropolimerler (PTFE gibi); silikon, poliüretan ve polieter blok amid (PEBA); stiren bütadien kauçuğu (SBR); vinil ve polivinilklorür (PVC) sistemleri gibi.

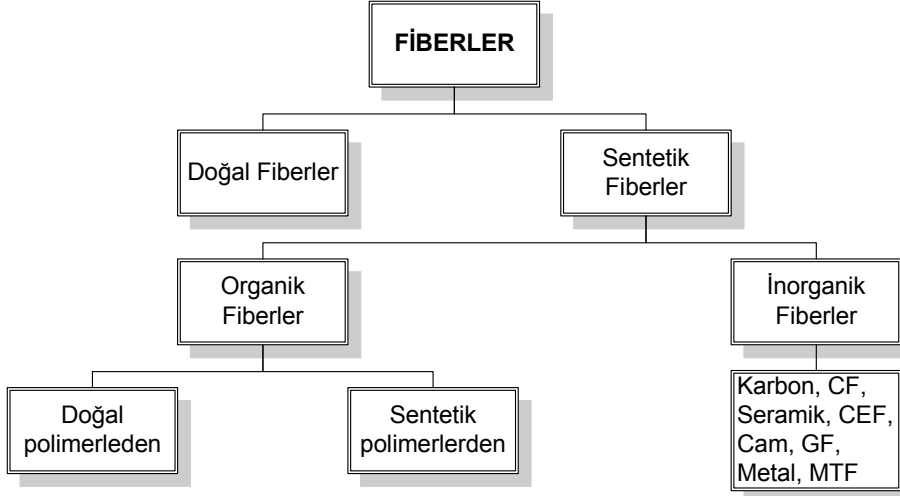
Tablo-4: Bazı tipik elastomerler

Elastomer	Özellikler ve Kullanım Alanları
Stiren-bütadien kopolimerleri (Buna S ve SBR):	İlk üretilen sentetik kauçuklardır; özellikleri doğal kauçuğa çok yakındır; çok kullanılan genel amaçlı bir elastomerdir; ucuzdur ve iyi özelliklere sahiptir. Tipik kullanım alanı dış lastik üretimidir.
Polibütadien (PB)	Genel amaçlı bir elastomerdir; doğal kauçuğa çok benzer.
Poliizopren (PI)	Sentetik kauçuk; özellikleri doğal kauçuğa çok yakındır
Akrilonitril ve Bütadien Kopolimerleri	Buna N, nitril elastomerleri (NBR); yağlara çok dayanıklıdır. Tipik kullanım alanları esnek kaplinler, hortumlar ve çamaşır makinesi parçaları üretimidir.
Bütül Kauçukları	İzobütülen ve izopren (%1-2) kopolimeridir; aşınmaya dirençlidir, gaz geçirgenliği düşük, dielektrik kuvveti yüksektir; özellikle yüksek sıcaklıklara ve ağır-iş koşullarına uygundur..
Etilen Propilen Kauçukları (RPDM)	Hava koşullarına ve güneş ışığına karşı çok dayanıklıdır otomobil parçaları, hortum, elektrik izolasyon malzemeleri ve ayakkabı tipik kullanım alanlarıdır.
Üretan Elastomerler	Üretan bloklar ve polieter (veya poliester) karışımı olarak kullanılırlar. Üretan bloklar ürüne kuvvetlilik ve ısıya dayanıklılık, poliester blokları elastiklik kazandırır. Sert, kuvvetli, yağlara dirençli ve uzun ömürlü elastomerlerdir. Kullanım alanları uçak tekerleklerinden yastıklara kadar uzanır.
Silikon Kauçukları	İnorganik polimerlerin organik türevleridir; örneğin dimetilsilandiol polimerleri gibi. Çok geniş sıcaklık aralığında kararlılığını ve esnekliğini korur. Tel ve kablo izolasyonu tipik kullanım alanlarıdır.

Elastomer olabilen polimerler poliüretan, bütül kauçuğu, silikonlar ve özel işlemlerden geçirilen etilen-propilen kopolimerleridir; 0 °C'nin altında camsı bir görünümde katılaşırlar ve yüksek sıcaklıklarda bile viskoz bir akışkan haline dönüşmezler. Camsı hale geçtiği sıcaklık ile bozunma sıcaklıkları aralığında elastik davranışlar gösterirler. deformasyon ve elastik özellikleri doğal kauçuğa benzer. Termoset elastomerlerin özellikleri vulkanize kauçuğa benzer, termoplastik elastomerler tekrar kalıplanabilir özellik taşırlar; yani, kauçuk özellikleri taşıyan polimerlerdir. Elastomerler, istenilen özellikleri karşılamaları için çoğunlukla dolgu maddeleri içerirler. Tablo-4'de tipik bazı elastomerler örnekleri verilmiştir.

3. Fiberler

Genel anlamda fiberler uzun veya kısa kıymıklar halinde kuvvetli ve dayanıklı maddelerdir; polimerik veya inorganik (cam yünü gibi) esaslı olabilir. Kompozitlerde kuvvetlendirici olarak uzun veya kısa fiberler kullanılabilir; karışım-daki termoset reçine bağlayıcı görevi yapar.



Termoplastiklerde çok kısa ve yüzey kesiti çok küçük fiberler daha uygundur. En çok kullanılan cam fiberlerdir.

Polimerik fiberlerin kristallik dereceleri yüksek, elastikliği düşüktür; polimerlerin gerdirilerek zincirlerin aynı yönde ve birbirlerine çok yakın düzenlenip yönlendiril-

mesiyle elde edilirler. Sentetik fiberler özellikle tekstil sanayiinde kullanılmaktadır. Tablo-5'da çoğu elde edildikleri monomere göre adlandırılan bazı önemli fiberler ve kullanım alanları verilmiştir.

Tablo-5: Sentetik fiberler

Fiber	Üretim Bileşenleri
1. Akrilik Fiberler, Modakrilik Fiberler	Akrilikler genellikle ~%85 (ağ.) akrilonitril içeren kopolimerlerden, Modakrilikler %35-85 (ağ.) arasında akrilonitril içeren polimerlerden üretilir
2. Rayon (Viskoz)	Rejenere edilmiş selülozdan elde yapılır; süstitüent, selülozdaki hidroksil gruplarının en fazla %15'inin yerini alır
3. Asetat (Triasetat) Fiberler	Hidroksil gruplarının >%92'si asetillendirilmiş olan selüloz asetatından üretilir
4. Saran	En az %80 viniliden klorür içeren sentetik polimerden yapılır
5. Poliamidler (Naylonlar)	Kürlenebilecek amid grupları içeren polimerlerden üretilir. Naylon 6 (polikaprolaktam); Naylon 66 (adipik asit + heksametilen diamin polimeri); Naylon 11 (11-aminoundekanoik asit polimeri); Naylon 12 (dodekanolaktam polimeri); Naylon 6/12 (kaprolaktam + dodekanolaktam polimeri)
6. Poliesterler	Kürlenebilecek ester grupları içeren sentetik polimerlerden üretilir; örneğin, dialkol (glikol) + tereftalik asit polimeri gibi. Polietilen tereftalat (PET): Etilen glikol + Dimetil tereftalat (veya Tereftalik asit) polimeri; Polibütillen tereftalat (PBT): 1,4-Bütillen glikol + Dimetil tereftalat (veya Tereftalik asit) polimeri
7. Spandeks	Sentetik blok kopolimerden üretilir; poliüretan blokları ağırlıkça > %85'dir
8. Vinyon	Ağırlıkça > %85 vinil klorür içeren sentetik polimerden üretilir

3. Bak. İŞLEME TEKNİKLERİ

Yararlanılan Kaynaklar

Chem. Systems On the Industry Technology and Innovation

Fundamentals of Petroleum, 3rd ed. (1986)

Hydrocarbons, H.E.Rondeel, december 2002

Petroleum Engineering Handbook (1987)

The Dow Chemical Company

Paul, D. R., Polymer Blends, Acedemic Press, 1978.

Saechtling, Plastic Handbook for the Technologists, Engineering and User, Hanser Publishers, 1987.