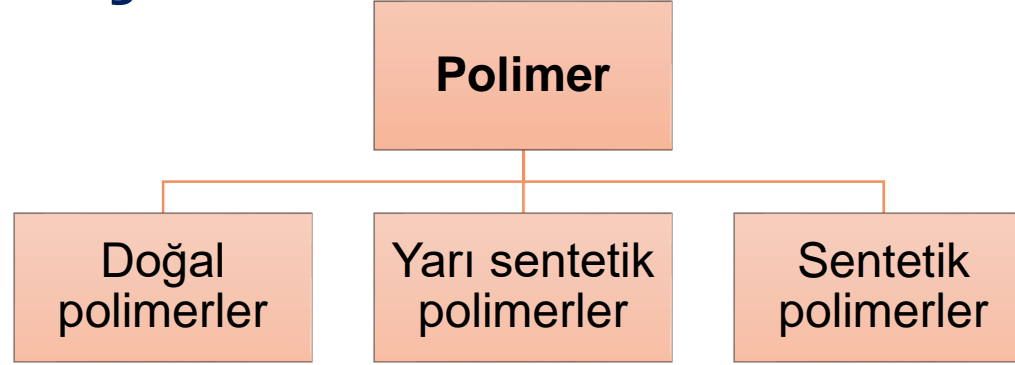


KMU 345 Yeni Malzemeler

POLİMERLER

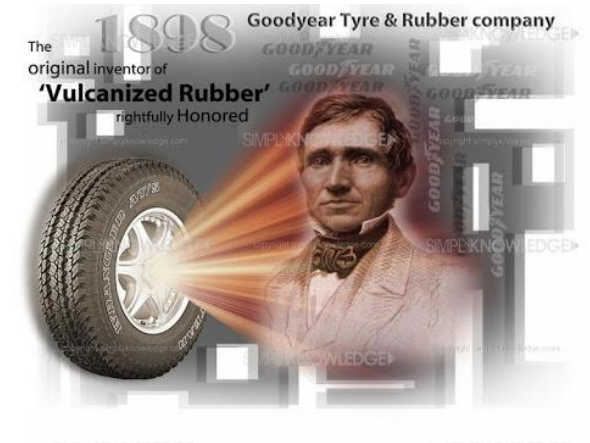
Polimerlerin Tarihsel Gelişimi



Doğal polimerlerin endüstriye yönelik kullanımları çok eski tarihlere dayanmaktadır ve bu konuda doğal kauçuk- selüloz, nişasta en çok kullanılan doğal polimerlerdir.

Tarihsel gelişim içinde doğal polimerler yerlerini “yarı sentetik polimerlere” bırakmışlardır. **Yarı sentetik polimerler**, doğal polimere katı dolgu maddesi ve benzeri ilave edilmesiyle doğal polimerlerin fiziksel özelliklerini değiştirilmesiyle elde edilen polimerlerdir. Bunun sebepleri; **polimerik hammaddelerin işlenmesindeki sorunlar** ile **ürünlerin fiziksel ve mekaniksel özelliklerinin yetersiz olmasıdır**.

1770 yılında işaretleri sildiği için silgi (rubber) denilen doğal kauçuk 1839 yılında Amerika’da Charles Goodyear tarafından kükürt ile vulkanize edilerek kullanışlı hale getirilmiş, modifiye edilen doğal kauçuktan su geçirmez botlar, yağmurluklar, lastik gibi ürünler üretilmiştir.



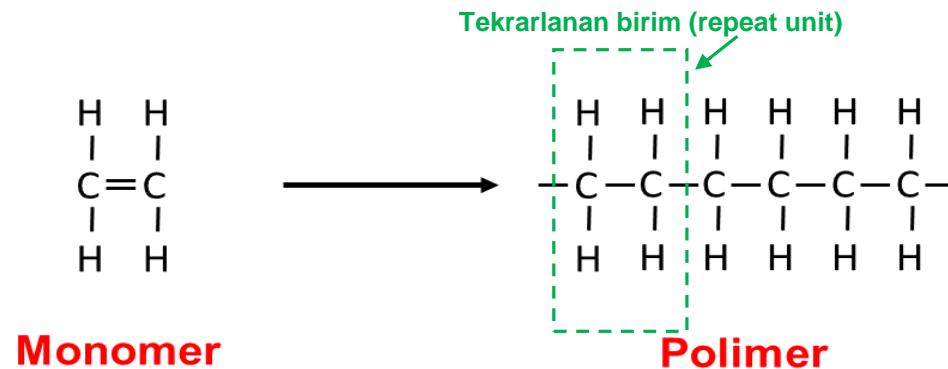
Polimerler

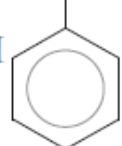
Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla belirli bir düzende bağlanabilen küçük mol kütleli kimyasal moleküle denir. Latince mono tek demektir.

Polimer, çok sayıda aynı yada farklı monomerlerin kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. **Polimer**; poli (çok) ve mer (kısım) olmak üzere Latince iki kelimeden oluşmuştur.

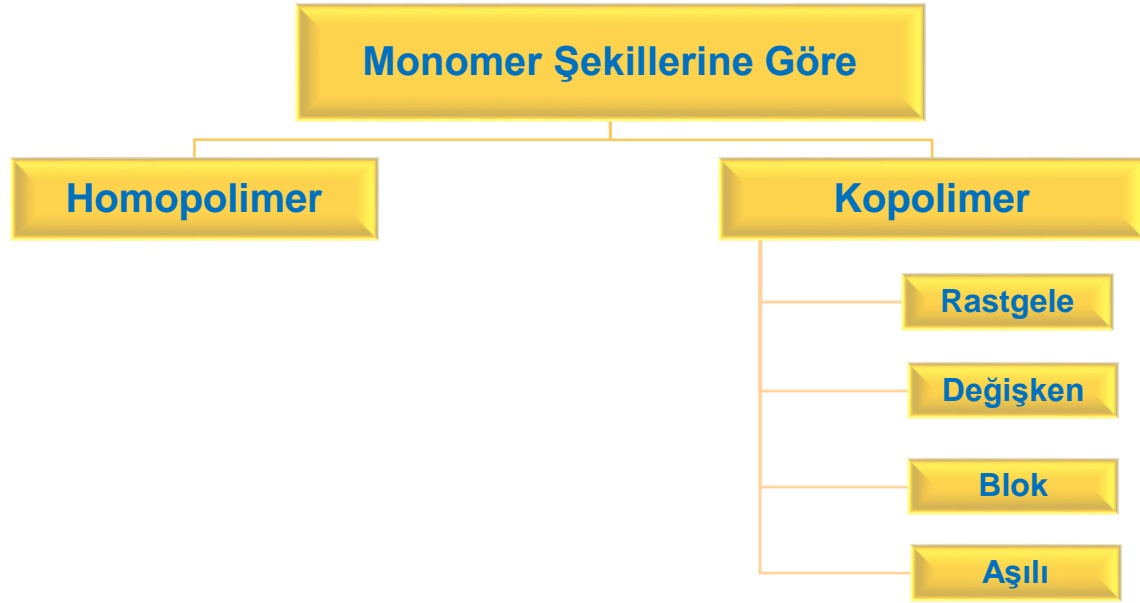
Örnek: Etilen bir **monomerdir**

Polietilen ise bir **polimerdir**



Polimer	Tekrarlanan Birim (Repeat Unit)	Kullanım Alanları
Polietilen (PE)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Kap, mutfak eşyası, plastik kutu, boru, oyuncak kaplama, ambalaj filmi ,yalıtım materyalleri vb.
Polivinil klorür (PVC)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array}$	Kapı ve pencere profilleri, su boruları, hortumlar, plastik perde, elektrik kabloları, büro gereçleri, priz vb.
Politetrafloretillen (PTFE)	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{F} \end{array}$	Yüksek ısıya dayanıklı conta, bant, kimyevî maddelere dayanıklı boru, karıştırıcı, laboratuvar cihazları, kızartma tavaları ve fırın kalıpları vb.
Polipropilen (PP)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Örgü, çuval, halı ipliği, masa örtüleri, paspas, filtre bezleri, keçe, kord bezi, boru, kablo kılıfı, balık ağı, masa, sandalye, piknik eşyaları
Polistiren (PS)	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 	Plastik oyuncak yapımında, ev aletlerinde, mobilya kaplamacılığında, plastik bardak, tabaklarda, televizyon ve elektrikle ev aletlerini taşınmasında kullanılan köpükleri vb.

Polimerlerin Sınıflandırılması



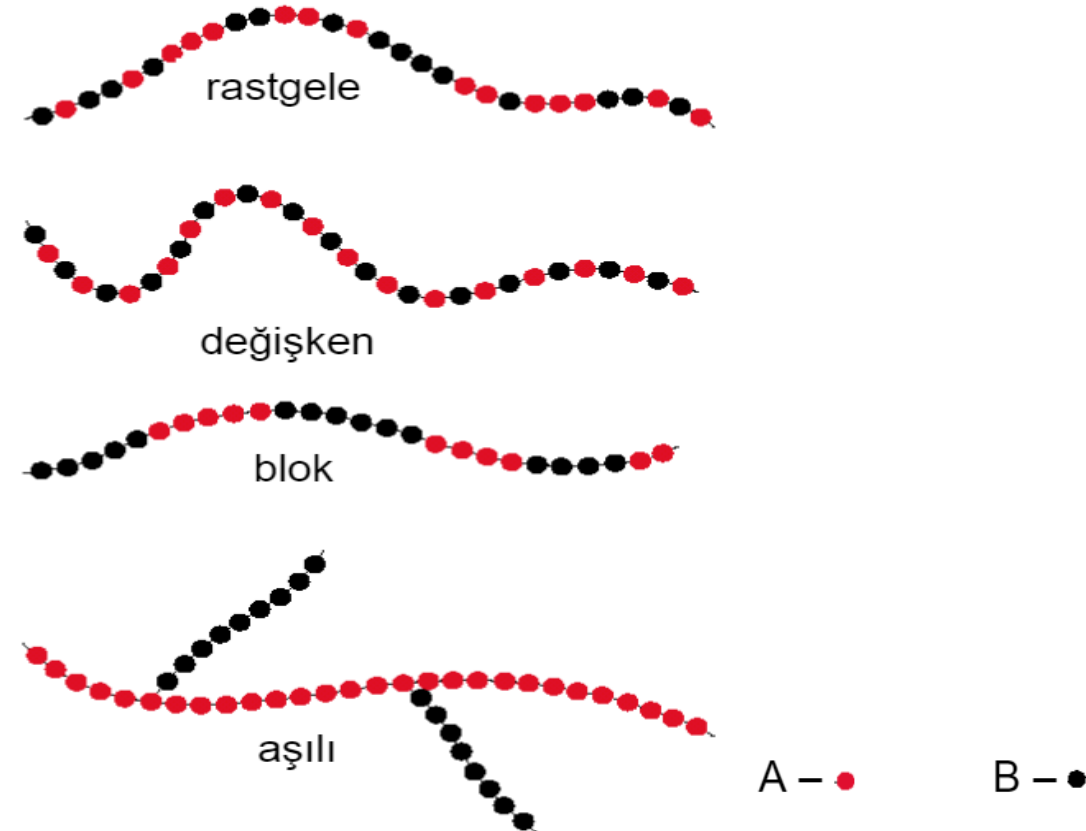
- Tek tür monomer zincirinden oluşan polimere **homopolimer** denir.
- İki yada daha fazla monomer içeren polimerlere **kopolimer** denir

Rastgele Kopolimer: A ve B monomerleri rastgele zincir boyunca dağılır.

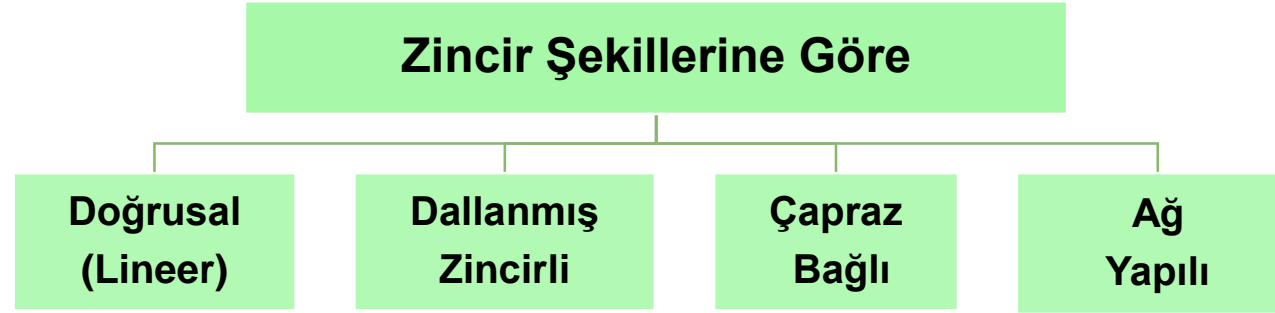
Değişken Kopolimer: A ve B monomerleri ardışık sıralanır.

Blok Kopolimer: A büyük blokları, B blokları ile ardışık sıralanır.

Aşılı Kopolimer: B monomerleri dallanarak A polimer zincirine bağlanır.



Polimerlerin Sınıflandırılması



- Monomerlerin yan yana bağlanmasıyla oluşan polimere “**doğrusal polimer**” denir. Bu polimerler uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler (işleme, kalıplama, biçimlendirme.)
- **Dallanmış polimerlerde** ana zincire bağlanmış yan polimer zincirler yer alır. Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılara yakındır. Örneğin yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) tamamen doğrusal zincirlerden oluşurken düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) kısa yan dallar içerir.
- **Çapraz bağlı polimerde** ana zincirleri birbirine ara zincirler ile bağlanarak üç boyutlu ağ yapı bulunur [1]. Birçok elastik kauçuk, vulkanizasyon işlemiyle çapraz bağlı hale getirilir. Çapraz bağlı polimerler çözücüde çözünmezler ancak uygun çözücülerde belli oranda şişirilebilirler.
- **Ağ yapılı polimerlerde** üç boyutlu ağ yapacak şekilde, üç veya dört aktif kovalent bağa sahiptir. Yoğun şekilde çapraz bağa sahip polimerlere de ağ yapılı polimerler denir. Bu gruba ait epoksi, poliüretan ve fenolformaldehit gibi malzemeler kendine özgü mekanik ve ısı özelliklerine sahiptir.

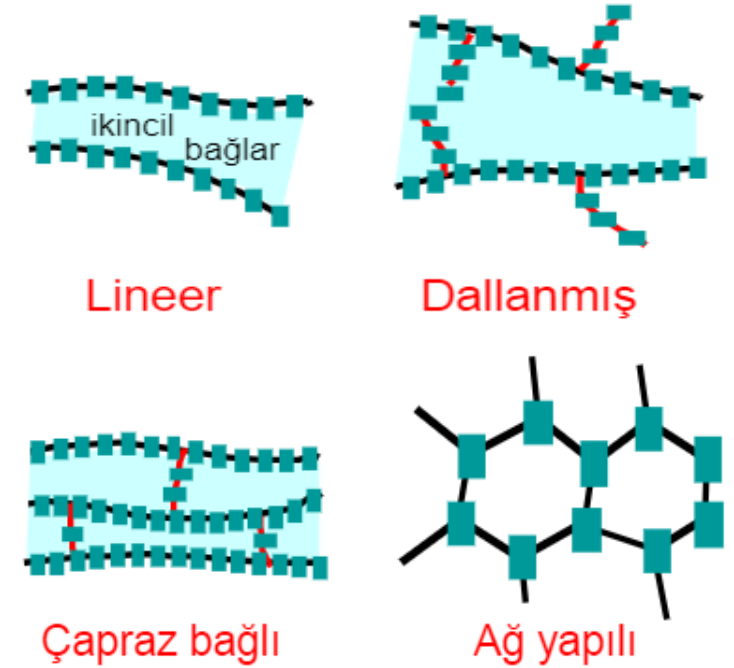
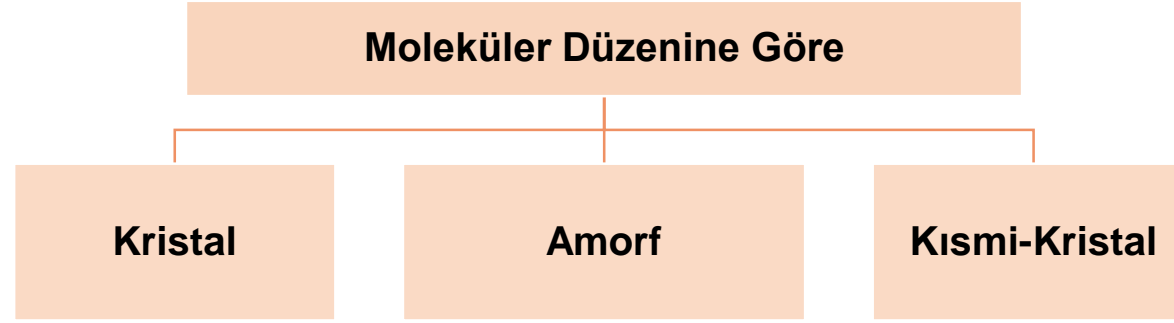


Fig. 14.7, Callister & Rethwisch 8e

SORU: Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerlerin çözücüdeki şişme derecesi nasıl değişir?

Polimerlerin Sınıflandırılması

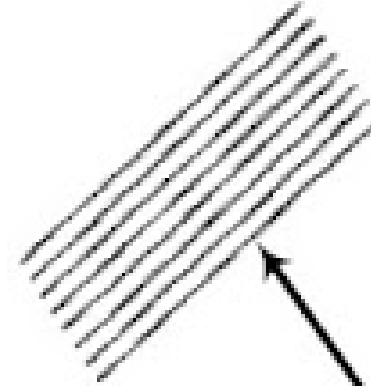


Kristal Polimerler:

Doğrusal yapılı polimer zincirleri eğilip bükülerek katlanmaya ve sıkışık bir düzen içine girmeye eğilimlidir; bu tür yapılarda 'kristalin' düzende (sıkı ve düzenlenmiş, veya paketlenmiş) bölgeler meydana gelir. Düzgün ve sıkı yapıların fazlalığı yüksek kristaliniteyi gösterir; bu tür polimerlere '**kristal polimer**' denir. Ancak **%100 kristal yapılı polimer yoktur**.

- Serttirler
- Erime sıcaklığında (melting temperature) (T_m) eriyerek sıvı hale geçerler.

Kristal yapı, genellikle polimer eriğinin veya çözeltisinin soğutulmasıyla elde edilir. Soğutulma hızı kristal boyutunu etkiler. Yavaş yavaş soğutulan eriyikte, aynı boyutta kristal yapıları elde edilirken, hızlı soğutma sonucunda irili ufaklı kristal yapılar elde edilir.



Düzenlenmiş zincir yapılar

Polimerlerin Termal Özellikleri

Camsı Geçiş Sıcaklığı (T_g)

Amorf polimerler ve kısmi-kristal polimerlerin kırılğan yapıdan yumuşak yapıya geçtikleri, polimer zincirlerinin eğilip bükülme hareketlerini yapmaya başladığı sıcaklığa 'camsı geçiş sıcaklığı (T_g)' denir.

Soru: T_g sıcaklığı altında bulunan kısmi-kristal polimerler eğilip bükülme yapamadıkları için dışardan gelen mekaniksel etkiler altında biçimleri değiştirilir mi? Aşırı zorlandığında polimerlerde ne gözlemlemeyi bekliyorsunuz?

Sıcaklık T_g üzerinde atırıldığında ($T > T_g$);

- Amorf polimerler kauçuğumsu, zamksı davranışlar üzerinden geçerek sıvı hali alırlar.
- Kısmi-kristal polimerlerin zincirleri, kristal bölgelerin etkisinden dolayı dışarıdan kesme, koparma gibi bir etki yapılmadıkça erime noktasına kadar birbirlerinden ayrılmazlar.

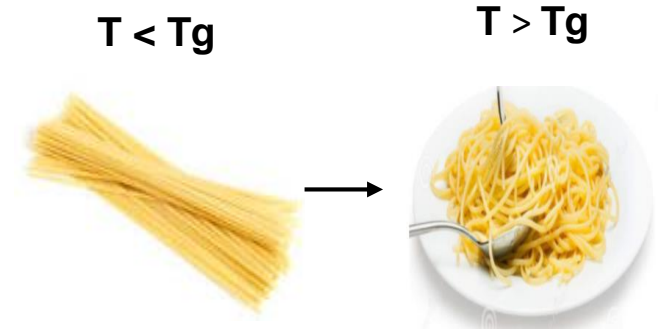
Erime Sıcaklığı (T_m)

Polimerlerdeki kristallerin eriyik hale geçtiği sıcaklığa 'erime sıcaklığı (T_m)' denir.

- Amorf polimerde kristal yapı bulunmadığı için erime sıcaklıkları yoktur.
- Kısmi-kristal polimerlerde hem amorf hemde kristal yapı olduğu için, polimer ısıtıldıkça önce kırılğan yapıdan yumuşak yapıya geçer, ısıtılma devam edilip erime sıcaklığına ulaştığında polimerde bulunan kristal yapılarda eriyerek polimer sıvı hale gelir.

Bozunma Sıcaklığı (T_d)

Polimerler yeterince yüksek sıcaklıklara ısıtıldığında, öncelikle polimer yapısındaki en zayıf kovalent bağlar kırılır ve polimer bozunmaya başlar. Polimerin bozunmaya başladığı sıcaklığa 'bozunma sıcaklığı' denir. Polimerler kaynamadan önce bozunurlar.

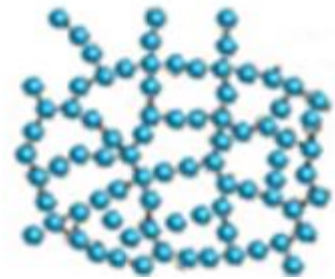


POLİMER ÇEŞİTLERİ

Termoplastikler

Termosetler

Elastomer



Crosslinking
atom groups

Termoplastik Polimerler

- Asetal
- Akrilikler - PMMA
- Acrilonitril-Butadien-Stiren- ABS
- Selüloz
- Florlu polimerler - PTFE , Teflon
- Poliamitler (PA) - Naylon, Kevlar
- Polyesterler – PET
- Polietilen (PE) - HDPE, LDPE
- Polipropilen (PP)
- Polistiren (PS)
- Polivinil klorür(PVC)

Termoset Polimerler

- Poliüretanlar
- Amino (melamin, üre)
- Epoksiler
- Fenoller
- Polyester
- Silikonlar

Elastomerler

Doğal Kauçuk (Doğal Kauçuk, NR)

- Kauçuk ağacının (Hevea brasiliensis) sütünden elde edilen saf ve doğal bir üründür.
- Ham kauçuğa (süt beyazı sıvıya) lateks denir.
- %3 protein ve %97 cis-1,4-poliisopren içerir.

Fiziksel Özellikleri

- Yüksek kopma mukavemeti
- Yüksek yırtılma mukavemeti
- Yüksek elastikiyet deđerleri
- Su geçirmezdir
- Elektrik yalıtıkandır
- Kimyasallara karşı yüksek direnç
- Yüksek aşınma dayanımı
- Yüksek kayma direnci

Elastomerler

Sentetik kauçuk

- Bütadien Kauçuk (Butadiene Rubber, BR)
- Kloropren Kauçuk (Chloroprene Rubber, CR)
- Etilen-Propilen Kauçuk (Ethylene-Propylene-diene Rubber, EPDM)
- Nitril Kauçuk (Nitrile Rubber, NR)
- Stiren-Bütadien Kauçuk (Styrene-Butadiene Rubber, SBR)
- Silikonlar
- Termoplastik elastomerler