

BÖLÜM 6

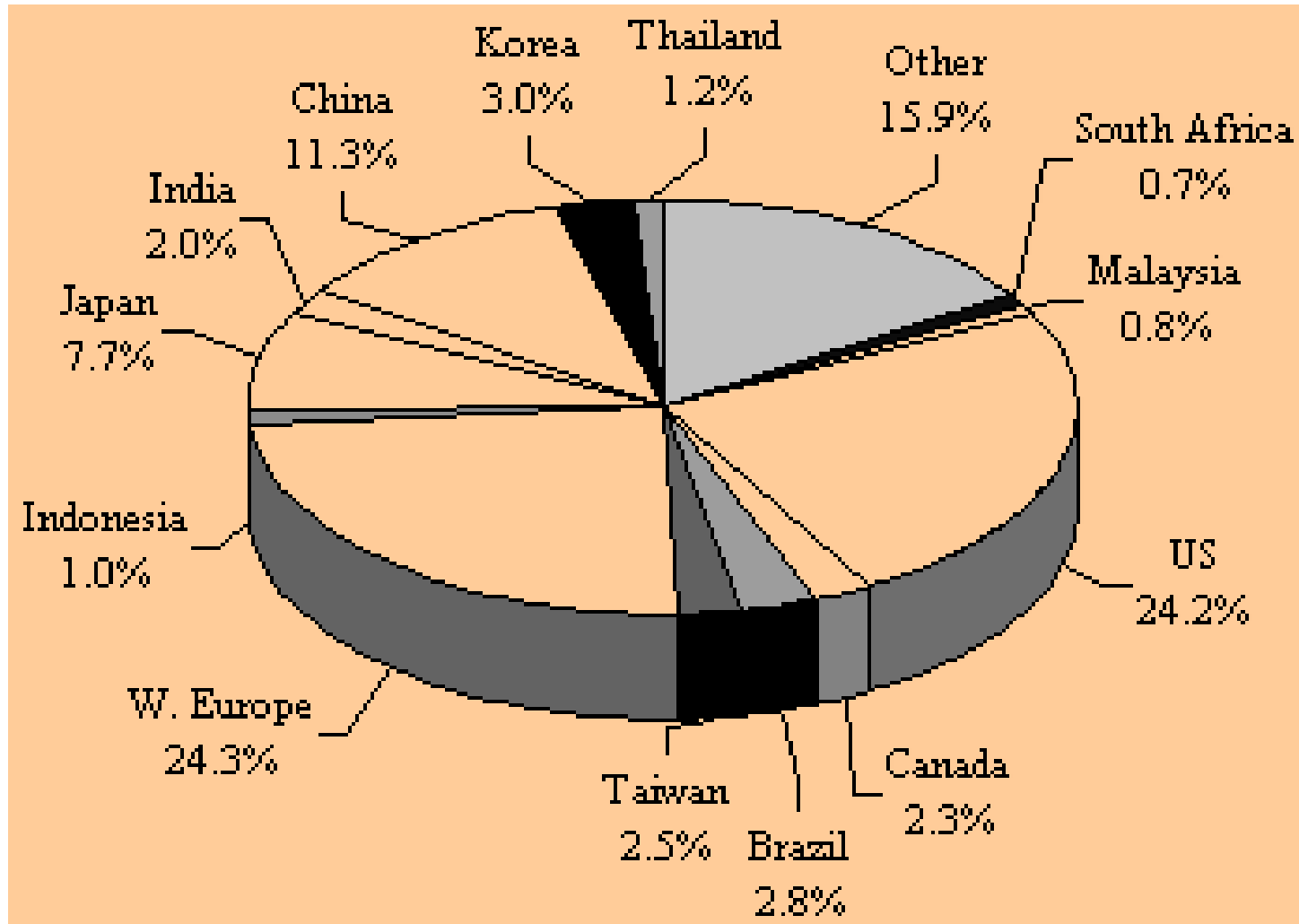
PLASTİK ENDÜSTRİLERİ



Plastik Üretimi, ABD'deki toplam enerji tüketiminin %4'ünü oluřturuyor.



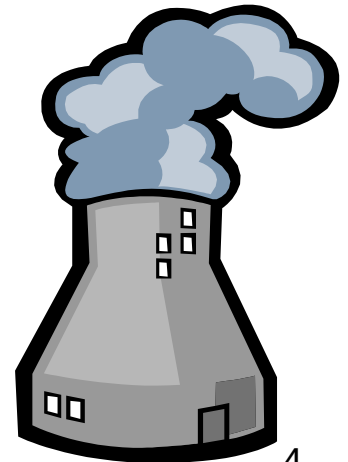
Dünya Plastik Tüketimi 1999



Çevresel Etkiler

Plastik

- En bariz kirlilik, düzenli depolama alanlarına gönderilen atıklardır.
- Reçine ve kap üretiminde havaya önemli miktarda zehirli kimyasal salınımı.
- Zehirli emisyonlar arasında Nikel, Etilbenzen, Etilen Oksit ve Benzen bulunur.



Tehlikeli Saėlık Etkileri

Plastik şişeler

İşçiler için tehlikeli: patlamalar, kimyasal yangınlar, kimyasal dökülmeler, zehirli buhar bulutları.

Asetaldehit PET şişelerden sıvılara geçer.



Geri dönüşüm

Plastik şişeler

Tüm plastikler geri dönüşüm sembolü içermesine rağmen, yalnızca tip 1 ve 2 geri dönüştürülebilir.



1-PET (PETE): Polietilen Tereftalat 2 litrelik meşrubat şişeleri, yemeklik yağ şişeleri, fıstık ezmesi kavanozları.



2-HDPE: Yüksek Yoğunluklu Polietilen - Yaygın olarak deterjan şişelerinde, süt kaplarında bulunur.

Plastik tipi işaretleri: Reçine tanımlama kodu

3-PVC: Polivinil Klorür - Yaygın olarak şunlarda bulunur: plastik borular, dış mekan mobilyaları, streç film, su şişeleri, salata sosları ve sıvı deterjan kapları.



4-LDPE: Alçak Yoğunluklu Polietilen - Genellikle kuru temizleme torbalarında, ürün torbalarında, çöp tenekelerinde, gıda saklama kaplarında bulunur.



5-PP: Polipropilen - Yaygın olarak bulunanlar: şişe kapakları, pipetler



6-PS: Polistiren - Yaygın olarak şunlarda bulunur: "Strafor yer fıstığı", bardaklar, plastik sofa takımları, et tepsileri, paket yemek kapaklı kaplar



7-DİĞER: Diğer - Bu plastik kategorisi, "diğer" adından da anlaşılacağı gibi, #1 – #6 dışında herhangi bir plastik kategorisidir. Yaygın olarak bulunanlar: belirli yiyecek kapları,



Plastik geri dönüşüm prosesleri

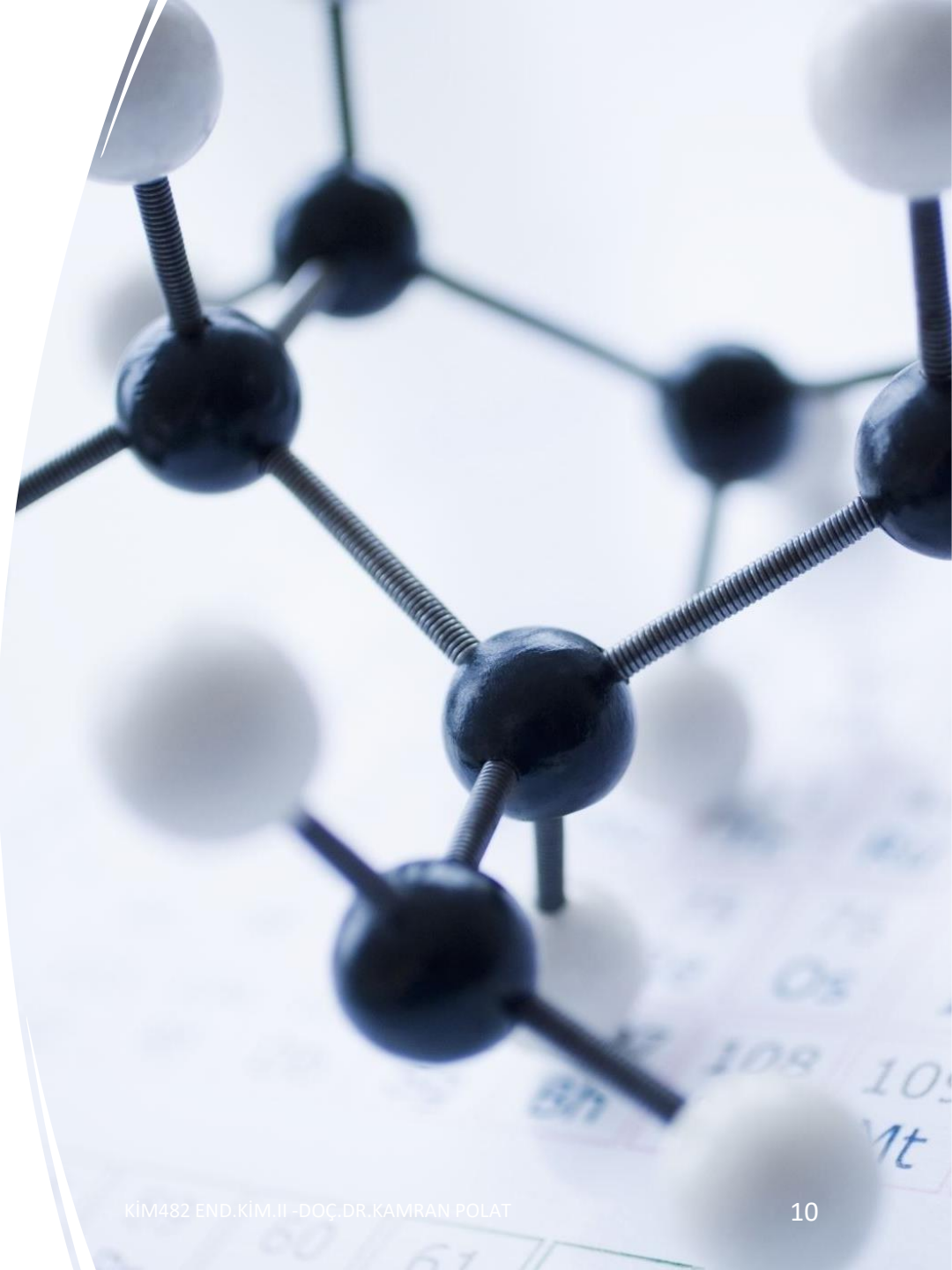
- Şişeler renk sırasına konulur, öğütülür ve yıkanır.
- PET yıkama işleminde dibe batarken, kirler yüzeyde toplanır.
- PET toplanır ve ardından yeniden sıkıştırılarak kalıplanır.

Plastik Geri Dönüşüm Gerçekleri

- Çoğu plastik şişe, geri dönüşüm işleminden sonra tekrar ambalaj haline getirilmez.
- Her yıl bir milyon tondan biraz daha az plastik meşrubat şişesi araziye doldurmaktadır.
- 1998'de üretilen 22,4 milyon ton plastiğin yalnızca %5,4'ünün geri dönüşüm için geri kazanıldığı tahmin ediliyor.

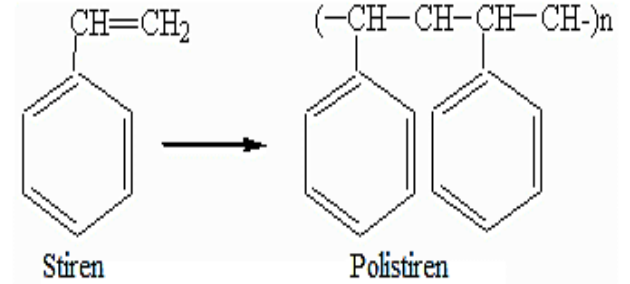


Polimer Nedir? Kavram ve Tanımlar

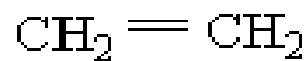


1. Polimer Nedir?

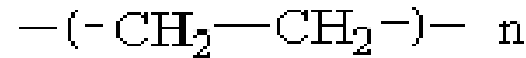
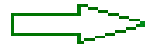
Polimerler; çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak oluşturdıkları yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. “Poli” Latince bir sözcük olup çok sayıda anlamına gelir. Polimerler “monomer” denilen birimlerin bir araya gelmesiyle oluşmaktadır. Buna basit bir örnek olarak “Polistiren” verilebilir. Polistiren birçok stiren monomerinin bir araya gelmesi ile oluşmuştur.



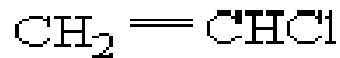
Organik kimyacılar, 19.yy’ın ortalarında yaptıkları çalışmalarda tesadüf olarak yüksek molekül kütleli maddeler sentezledi. Bundan sonra, polimer sentezi ile ilgili çalışmalar hızlanmış ve yeni polimer türleri geliştirilmiştir. Bu alanın öncüsü Alman kimyager Herman Stauding, ilk defa polimerleşme koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır. Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alanda ilk kez çalışan araştırmacılar doğal polimerleri taklit ederek işe başlamışlar ve 1930 yılında Wallace Carothers Nylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda ve endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır. Endüstriyel organik kimyacılar ise daha çok polimer kimyası alanına kayarak çalışmalarını bu yönde sürdürmeye başlamıştır. Bunun sonucu olarak günümüzde sayısız polimer türü geniş bir uygulama alanında çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır. Aşağıda yaygın olarak kullanılan bazı polimerlerin formülleri ve sentezlendikleri monomerler gösterilmiştir.

Monomer**Polimer**

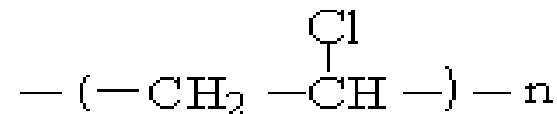
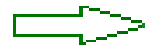
Etilen



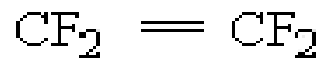
Polietilen



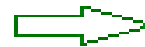
Vinil klorür



Poli(vinil klorür), PVC



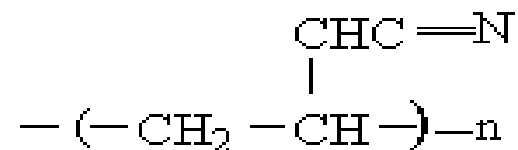
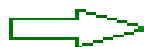
Tetrafloroetilen



Politetrafloroetilen (teflon)



Akrilonitril



Poliakrilonitril (orlon)

1. GİRİŞ

plastiklerin; Laboratuvar ölçeğinden endüstriyel boyutlarda üretim proseslerinin gerçekleştirilmesi sonucunda, mühendisler ve tasarımcılar yeni bir yapı malzemesine kavuşmuştur. plastikler, yalnızca metallerin yerini almamış onlarla birlikte kullanılabilecek hale gelmiştir.

- Plastik; büyük molekül kütürlü organik bileşiklerin polimerleşmesiyle oluşur, son halı katı olan ve üretimi veya işlenmesi sırasında bazı aşamalarda ısıya maruz bırakılmasıyla şekil verilebilen malzeme şeklinde tanımlanabilir.
- Genel olarak kullanılan ham maddeler; kömür, petrokimyasallar, pamuk, odun, gıda, hava, tuz ve sudur.

plastikler; dayanıklı olması, suya karşı direnci, kolay işlenebilmesi, mükemmel korozyon direnci ve renk seçeneğinin fazla olması sebebiyle çok büyük uygulama alanına sahiptir.

plastik malzemelerin özel uygulamalarda kullanılması; bileşimine, belirli özelliklerine ve parçanın tasarımına bağlı olarak değişir. Sentetik reçineler, plastiklerin en büyük kaynağıdır. ikinci sırada, selüloz türevleri yer alır.

2. TARİHÇE

plastik endüstrisinin yüz yıllık bir geçmiş olmasına karşın, sentetik plastik endüstrisi; Baekland'ın 1909 yılında ticari olarak fenolik reçineleri üretmesiyle gelişmeye başlamıştır. Endüstriyel öneme sahip ilk plastik 1939'ın ortalarında bulunan "selülöz nitrattır = selüloid".

1894 yılında geliştirilen "selülöz asetat", az yarıcı özellikle bir maddedir ve yaygın olarak fotoğraf film malzemesi ile I. dünya savaşı sırasında uçak kaplamaları içinde macun şeklinde dolgu olarak kullanılmıştır.

plastiklerin bulunuş tarihleri

<u>polimer</u>	<u>Yıl</u>
Selülöz nitratt	1868
Selülöz asetat	1894
Fenol-formaldehit	1909
Selülöz eterleri	1912
viniller	1927
üre-formaldehit	1929
Akrilatlar	1931
Furanlar	1934
polistirenler	1937
poliamitler	1938
Melamin-formaldehit	1939
poliesterler	1942
Silikonlar	1942
polietilen	1943
Fluorokarbonlar	1946

<u>polimer</u>	<u>Yıl</u>
Epoksi	1948
Kristal polipropilen	1957
Fenoksi	1962

Cizelge 6.1. Birkısım Ticari İsimleri İle Birlikte, Reçine ve Plastiklerin Tipleri

Termosetling reçineler

Fenolik reçineler, Bakelite, Durez, Resinox, Catalin, Formica, Indur gibi
Amino reçineler, Plaskon, Beetle, Cymel, Micarta, Melmac gibi
Alkid reçineleri, Glyptal, Rezyl, Beckosol, Dnlux gibi
Epoksi reçineleri, Epon, Araldite, Ren, Epocast, Marblette gibi
Poliester (doymamış) ve alil reçineleri, Aropol, Atlac, Dapon gibi
Silikon reçineleri, Pyrotex, Dow Corning gibi

Termoplastik reçineler (selüloz türevleri dahil)

Selüloz türevleri:

Selüloz nitrat, Celluloid, Pyralin, Nitron gibi
Selüloz asetatlar, Kodapak, Tenite, Plastacele gibi
Selüloz propionatlar, Forticel, Reed gibi
Selüloz asetat-butiratlar, Tenite II, Kodapak II gibi
Etil selüloz, Ethocel, Soplasco, Campco gibi

Polimer reçineler:

Akrilat veya poliakrilatlar, Plexiglas, Lucite, Acryloid gibi
Vinil veya polivinil reçineleri, Vinylite, Gelva, Butacite, Koroseal, Alvar, PVA gibi
Polivinilidın reçinesi, Saran gibi
Stiren ve polistiren reçineleri, Styron, Lustrex, Loalin gibi
Kumaron ve indén reçineleri, Cumar, Nevindene gibi
Poliamidler, nylon, Zytel gibi
Polieterler, Penton, Calcon, Delrin gibi
Poliestilen, Polyethylene, Poly-Eth, Tygothene, Petrothene gibi
Polipropilen, Poly-Pro, Pro-fax gibi
Fluorokarbonlar, Kel-F, Teflon, Fluorosint gibi

Yağda çözünebilen ve değiştirilmiş (modifiye) reçineler

Değiştirilmiş alkidler, yağda çözünebilen Rezyl gibi
Değiştirilmiş fenolikler, Albersols, Amberol, Lewisol gibi

Protein maddeleri

Çizelge 6.2 Ticari Reçino ve Plastiklerin, Türetilmelerini Esas Alan, Sınıflaması

I. Doğal ürünlerin türevleri (termoplastik, belirlenenler dışında)	II. Kondenzasyon polimerizasyonu ile oluşan sentetik reçineler (termoset, belirlenenler dışında)	III. Katılma polimerizasyonu ile oluşan sentetik reçineler (termoplastik)
A. Doğal reçineler 1. Fosil ve bitki reçineleri 2. Çam sakızı 3. Gomalaka (Şellak) 4. Lignin (termoset) B. Selüloz türevleri 1. Rejenero selüloz a. Viskoz b. Kupramonyum 2. Selüloz esterleri a. Nitrat b. Asetat c. Propionat d. Karışık esterler (nitrat-asetat, asetat-propionat, asetat-bütirat) 3. Selüloz eterleri a. Metil b. Etil c. Karboksimetil C. Protein türevleri a. Kazein-formaldehid b. Zein (mısır proteini)-formaldehid c. Soya fasulyası proteini-formaldehid	A. Fenolik reçineler 1. Fenol-formaldehid 2. Fenol-furfural 3. Rezorsinol-formaldehid B. Amino reçineler 1. Üre-formaldehid 2. Melamin-formaldehid C. Poliesterler 1. Alkid 2. Doymamış veya yağ ile değiştirilmiş alkidler 3. Polikarbonatlar (termoplastik) D. Polieterler (termoplastik) 1. Poliformaldehidler 2. Poligliseroller E. Poliüretanlar (bazı şartlarda termoplastik) F. Poliamidler (termoplastik) G. Epoksidler H. Silikon reçineleri (bazı şartlarda termoplastik) I. İonomerler	A. Polietilen B. Polipropilen C. Polizobutilen D. Fluorokarbon polimerleri E. Polivinil asetat ve türevleri 1. Polivinil alkol 2. Asetaller F. Diğer vinil polimerleri 1. Polivinil eterler 2. Divinil polimerleri 3. Polivinil klorür G. Poliviniliden klorür H. Polistiren I. Akrilik polimerler J. Kumaron-inden polimer

3. SINIFLANDIRILMASI

plastikler; Çizelge 6.1'de gösterildiği gibi genel olarak aşağıdaki şekilde sınıflandırılır:

1. Termosetting plastikler: Kondenzasyon polimerizasyon yöntemiyle elde edilen, ısıtıldıkları zaman erimeyen ve çözünmeyen ürünler veren sentetik reçinelerdir.

2. Termoplastikler: Katılma polimerizasyonu ile elde edilir; ısıtılınca yumuşar, soğuma ile sertleşir.

3. Yağda Çözünen plastikler

4. Protein ürünleri

• Üretilmeleri esas alınarak (üretilen kaynak ve türevleri) Çizelge 6.2'de gösterildiği gibi kabaca;

1. Doğal reçineler

2. Selüloz türevleri

3. Protein ürünleri

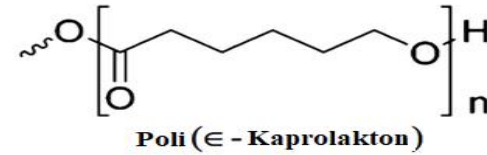
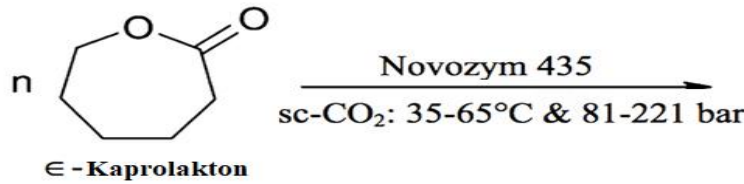
4. Sentetik reçineler

şeklinde sınıflandırılabilir.

Katılma ve kondenzasyon polimerleşme reaksiyonlarının temeli birbirinden farklıdır.

Katılma (addition, polyaddition veya zincir büyüme polimerizasyonu) polimerizasyonu, bir seri kimyasal değişimleri içerir. polimer, kendisinden oluşan monomerlerin birbirine katılarak yinelenmesi ile oluşur.



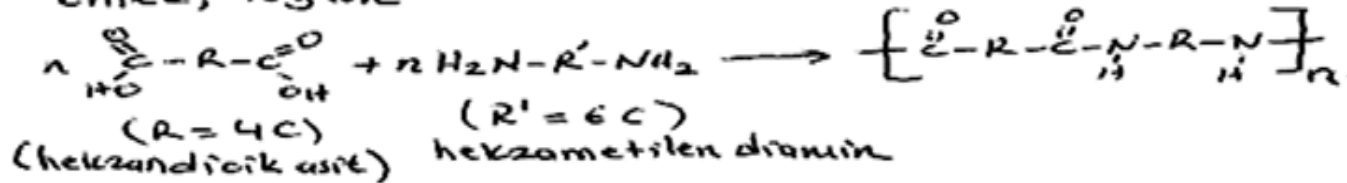


Monomer olusunu için, genellikle $-\text{N}=\text{N}-$ (azo), $-\text{S}-\text{S}-$ (disülfür), veya $-\text{O}-\text{O}-$ (peroksit) gruplarını içeren başlatıcı bir organik bileşik kullanılır.

Katılma için, anyonik, katyonik ve serbest radikal reaksiyonları ile polimer zincirine katılacak yeni monomerler elde edilebilmektedir.

Kondenzasyon polimerizasyonunda ise; çok fonksiyonlu monomer molekülleri arasındaki kimyasal reaksiyonlar olur. Bu reaksiyonlarda, iki veya daha fazla monomer polimeri oluşturmak için bağlandığında, yapıdan; su, metanol veya HCl gibi küçük moleküller ayrılır. Bu sırada veya daha sonra, uzun zincirli polimerler çapraz-bağlı (cross-linked) madde oluşturmak üzere birbirleriyle etkileşebilirler. Çapraz-bağlı polimerler, düz-zincirli olanlara göre daha sert ve daha dayanıklıdır. Katılma polimer ürünleri biyolojik olarak parçalanmazken, Kondenzasyon polimer ürünleri parçalanır (bio-degradable).

Örnek, Nylon



Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

1. Molekül kütlelerine göre (oligomer, makromolekül)
2. Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
3. Organik ya da anorganik olmalarına göre
4. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre
5. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
6. Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
7. Sentezlenme şekillerine göre

Polimerleşme reaksiyonları sırasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce reaksiyon vermiş ve böylece belli bir moleküler kütlesine ulaşmış, bir molekül zinciri ile reaksiyon verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin molekül yapılarından, reaksiyon verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok etkene bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler *oligomer* olarak adlandırılır.

Doğal makro moleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla gelveren örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makro moleküllerdir.

Polimer Moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri

Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri **homopolimer**, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise **kopolimer** olarak adlandırılırlar. Gerçi kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak **rastgele (random) kopolimeri** oluştururlar. Bununla beraber, alternatif, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. **Alternatif kopolimerde** monomer birimleri birbiri ardına gelir. **Blok kopolimer** farklı homopolimerlerin uzun bölümlerini içerir. **Graft kopolimer** ya da diğer bir deyimle **aşı kopolimer** ise, Ana polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer zincirini içerir.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- Homopolimer

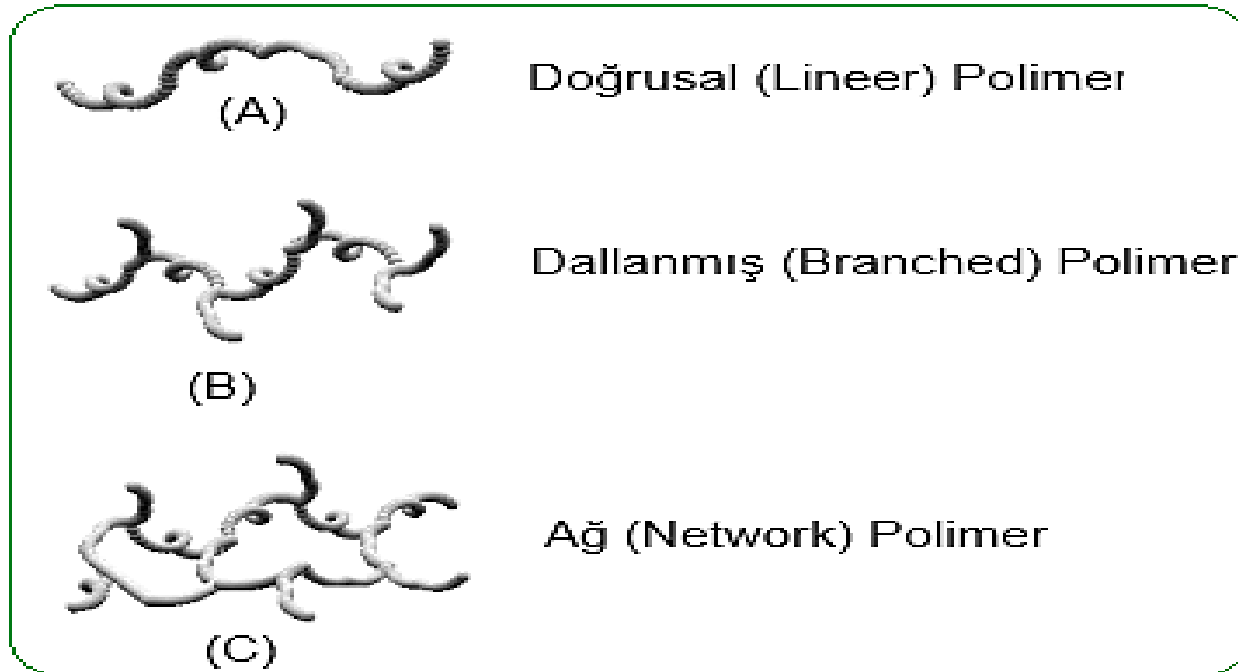
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B- Alternatif kopolimer

-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B- Random (Rastgele)
Kopolimer

-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B- Blok Kopolimer

-A-A-[|]A-A-A-A-A-A-A-A- Graft (Aşı) Kopolimer
B-B-B-B-B-B-B-

Ayrıca polimerler çizgisel (ldoğrusal, lineer), dallanmış ve ağ olarak da tanımlanırlar doğrusal polimerde hiçbir dallanma yoktur (A). Graft Kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir (B). Ağ (Network) polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelir. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsar (C). Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu sebeple, erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler. Bu özellikleri ile termosetting (ısıtılınca tersinmez olarak sertleşen) polimerler grubuna girer.



Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere her gün yenileri eklenmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçası olmuştur. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının sebebi, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonlu gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilmektedir.

Polimerlerde Erime ve Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürün rastgele dönme ve bükülme hareketleri yapar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğunda birbirinden farklı iki mekanizma ile kristallenir. Bunlardan biri *kristallenme* diğeri ise *camsılaşma*dır. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu belirleyen faktörlerden biri T_e (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir

4. Kullanım ve Ekonomi

Plastikler, özelliklerine ve yapılarına bağlı olarak pek çok alanda kullanılmaktadır. Çizelge 6.3 de çeşitli plastiklerin özellikleri, Çizelge 6.4 de ise özellikleri ve uygulama alanları özet şeklinde verilmiştir. Plastiklerin uluslararasıda kullanılan kısaltılmış adları aşağıda verilmiştir.

Uluslararası Kısaltılma	Plastiğin Adı
CA	Selüloz Asetat
CPVC	Klorlanmış PoliVinil Klorür
MF	Melamin-Formaldehit Reçineler
NBR	Nitril Bütadien Kauçuğu
PAN	PoliAkriloNitril
PC	PoliKarbonat
PE	PoliEtilen
PETP	PoliEtilenTeraFtalat
PF	Fenol-Formaldehit Reçineleri
PIB	PolifzoBütlen
PMMA	Poli(MetilMetaAkrilat)
POM	Poli(Oksi Metilen)
PP	PoliPropilen
PS	PoliStiren
PTFE	Poli(Tetra Flora Etilen)
PUR	PoliÜretan
PVAC	Poli(Vinil Asetat)
PVA	Poli(Vinil Alkol)
PVB	Poli(Vinil Bütiral)
PVC	Poli(Vinil Klorür)
PVDC	Poli(Viniliden Klorür)
PVDF	Poli(Viniliden Florür)
PVP	Poli(Vinil Prolidon)
UF	Üre-Formaldehit Reçineleri

Çizelge 6.3. Plastiklerin Özellikleri

Plastik tipi	Asbest dol- gulu fenol- tikler	Asbest dol- gulu furan	Cam elyağı dolgulu po- liester	Cam elyağı dolgulu epoksi	Akrilonitril- butadien- stiren	Yüksek densite polietilen	Polivinil klorür	Politetra- florocilen	Viniliden florür	Poliisopren
Fiziksel özellikleri										
Özgül ağırlık	1,7	1,7	1,5	1,5	1,07	0,96	1,4	2,2	1,7	0,9
Isıl iletkenlik, kcal/(saat)(cm ²)(°C)(cm)	3,20	3,20	2,40	2,40	1,28	3,04	1,60	2,24	2,24	1,28
Isıl genleşme katsayısı, m/(m)(°Cx10)	3,6	5,4	4,86	4,5	5,94	12,6	6,66	9,9	15,3	8,46
Özgül ısı, kcal/(kg)(°C)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,32	0,54	0,25	0,25	0,33	0,46
Su absorpsiyonu (24 saat), %	0,2	0,2	0,2	0,1	0,3	0,02	0,10		0,04	0,03
Tutulabilirliği	Kendiliğın- den söner	Kendiliğın- den söner	Yavaş yanar	Yavaş yanar	Yanar	Yanar	Kendiliğın- den söner	Tutulmaz	Tutulmaz	Tutulmaz
Mekanik özellikleri										
Gerilme direnci, atm	340-476	272-408	884-1020	1020-1156	272-408 408-476	204-340 Zayıf	476-612 612-748	68-204 34-48	476 680	272-408 612-748
Sıkıştırma direnci, atm	748-884	748-884	1768-1904	1768-1904	R 90-100	R 40-50	R 115-125	R 85-95	80-Shore D	R 85-95
Şerhli, Rockwell	R 105-115	R 105-115	M 90-100	M 90-100	26-30	100-300	4-5	150-250	300	10-20
Uzama (cm 2 cm), %	Düşük	Düşük	Düşük	Düşük						

Çizelge 6.4 Reçine Özellikleri ve Uygulamalarının Özeti

Reçine tipi	Özellikleri	Uygulamaları
Fenolikler	İyi bir sağlamlık, ısı ve çarpma dayanıklılığı; kimyasal korozyon ve nem istemesine karşı yüksek bir direnç; mükemmel işlenebilirlik.	İmduklımlı (emprenye) reçineler, fren kaplama, lastik reçineleri, elektrik malzemeleri, yapı levhaları, ince levhalar, tutkallar, yapıştırıcılar, bağlayıcılar, kalıplar.
Aminolar	İyi bir ısı, solvent ve kimyasal madde direnci; yüksek bir yüzey sertliği; iyi bir renk dayanıklılığı.	Kalıplama (döküm) malzemesi, yapıştırıcılar, levhala malzemesi, kağıt kaplama, tekstil işlemleri, sofa takımları, dekorasyon yapıları.
Poliesterler	İşlenmede çok çeşitlilik; çok üstün ısı, kimyasal madde ve alev direnci; düşük fiyat; çok üstün mekanik ve elektriksel özellikler.	Yapı işleri, oto-onarım macunu, ince levhalar, kayıklar, balık karnajları, kayak ve uçak parçaları, kaplamalar, dekoratif eşya.
Alkidler	Çok üstün elektriksel ve ısısal (termal) özellikler; esneklik ve sertlik değişkenlikleri; iyi bir kimyasal direnç.	Elektrik yalıtımı, elektronik parçalar, macun, cam takviyeli parçalar, boyalar.
Polikarbonatlar	Yüksek kırılma indisi; çok üstün kimyasal ve elektriksel özellikler; boyutsal kararlılık; saydam; kendiliğinden sarırmaz; lekelenmez; iyi bir ısıya (büzülme) direnci.	Miğferler, fensterler, elektrik malzemelerinin, fotoğraf filmlerin, kalıp dökümlerinin, izolatörlerin yapımında metallerin yerini alır.
Poliamidler	Sert; sağlam ve kolaylıkla şekillendirilebilir; hafif; sürünmeye dayanıklı; düşük sürünme katsayısı; iyi bir kimyasal madde direnci; kendiliğinden sarırmaz.	Yağlanmayan yataklar, elyaflar, dişliler, aletler, yara dikiş ipliği, balık malsinisi, otomobil lastiği, saat kayışı, ambalaj malzemesi, şeritler.
Poliüretanlar	Diğer reçinelerle birleştirildiği zaman çok yönlü, iyi fiziksel, kimyasal ve elektriksel özellikler.	İzolasyon, elbiselerde köpük iç astar, roket yakıtlarında bağlayıcı, elastomer (esneklik veren).

Çizelge 6.4 Reçine Özellikleri ve Uygulamalarının Özeti (devamı)

<i>Reçine tipi</i>	<i>Özellikleri</i>	<i>Uygulamaları</i>
Polieterler	Yaygın kullanılan asit, alkali ve tuzlara karşı çok üstün korrozyon direnci; herhangi bir büyüklük veya şekle sokulmak için, makinede işlenebilir ve kaynak dikisi yapılabilir.	Yüzey örtme, pompa dişileri, su sayacı parçaları, yatak yüzeyleri, valfler.
Epoksiler	Çok üstün kimyasal madde direnci; iyi yapışma özellikleri; olgunlaşması sırasında düşük büzülme ile birlikte, sağlam ve sert; çok üstün elektriksel özellikler ve iyi bir ısı direnci.	İnce levhalar (plakalar), yapıştırıcılar, yer döşemeleri, astarlar, pervaneler, yüzey kaplamalar, kırılma yapıları için teller (roket kapsülleri).
Silikonlar	İyi bir ısısal ve oksidatif kararlılık; esnek; çok üstün elektriksel özellikleri; genel iletkenlik; çok üstün bir uzaklaştırıcı (su vb.).	Kalıp bırakma maddeleri, iletkenler, ince plakalar, köpük iletken maddeler, su direnci sağlayıcılar, kapsül yapımı için kullanılan reçineler.
Ureomerler	Son derece sert, sürtünme direnci yüksek ve sağlam; düşük sıcaklıklarda önemli esneklik özellikleri.	Deri ve kabaretkli ambalaj, topuk, ayakkabı, kayak çizimleri, otomobil tamponu, golf topu dış yüzü.
Ureoksiler	Kaplanma kolaylığı; iyi bir ısısal kararlılık; düşük kalıp çekmesi; kendiliğinden süzme; iyi bir düşük sıcaklık akışı.	Yüzey örtme, yapıştırıcılar, bağlayıcılar; elektronik parçaları.
Polieterilen	Üstün bir kimyasal direnci; düşük kuvvet faktörü; zayıf mekanik dayanıklılık; üstün bir nem-buhar direnci; geniş bir esneklik alanı.	Ambalaj kağıdı ve filimleri, kaplar, tel ve kablo izolasyonu, boru, astarlar, kaplamalar, kalıplar, oyuncaklar, ev eşyaları.
Polipropilen	Reaksiyonsuz ve kokusuz; düşük yoğunluk; iyi bir ısı direnci; «kırılmaz»; üstün bir yüzey sertliği; üstün bir kimyasal madde direnci; iyi elektriksel özellikler.	Ev eşyaları, tıbbi cihazlar (sterilize edilebilir); eşyalar, oyuncaklar, elektronik parçaları, boru (kaynaklanabilir), lif ve tel, kaplamalar.

Çizelge 6.4 Reçine Özellikleri ve Uygulamalarının Özeti (devamı)

<i>Reçine tipi</i>	<i>Özellikleri</i>	<i>Uygulamaları</i>
Fluorokarbonlar	Düşük sürtünme katsayısı; düşük geçirgenlik; düşük nem absorpsiyonu; az rastlanan kimyasal direnç; düşük dielektrik gütç.	Elektrik izolasyonu, mekanik sızdırmaz parçalar ve contalar, kimyasal cihazlar için astarlar, yataklar, kızartma tavası astarı, düşük temperatur uygulamaları.
Polivinil klorür	Çok üstün fiziksel özellikler; çok üstün kimyasal direnç; kolay işlenebilme, oldukça düşük fiyat; kendiliğinden sönme; diğer reçinelerle birleştirilebilme.	Borular, boru parçaları, yapıştırıcılar, yağmurluklar, bebek donları, yapı panelleri, kağıt sepetleri, ayakkabılar.
Akrilikler	Kristal saydamlığı; önemli hava dayanıklılığı; oldukça iyi bir kimyasal madde direnci; iyi bir çarpma ve gerilme direnci; ultraviyole ışığa dayanıklı.	Yapı ve dekorasyon panelleri, tek parça cam tavanlar, otomobil mercek sistemleri, aydınlatılmış yer karoları, pencere ve saçaklar, işaretler, kaplayıcılar, yapıştırıcılar, elastomerler.
Polistiren	Düşük fiyat; işleme kolaylığı; asit, alkali ve tuzlara karşı üstün bir direnç; hidrokarbonlarda yumuşar; üstün bir duruluk ve çok yönlü kullanım.	İzolasyon, boru, köpükler, soğutma kuleleri, ince duvar kaplar, eşyalar, lastikler, otomotik cihazlar ve paneller
Selülozikler	Önemli bir sertlik; yüksek çarpma direnci; yüksek dielektrik direnci; düşük ısı iletkenlik; yüksek yüzey parlaklığı	Tekstil ve kağıt yardımcı maddeleri, koyulaştırma maddeleri, manyetik bandlar, ambalaj malzemesi, boru.
Furanlar	Asit ve bazlara karşı çok üstün bir direnç; iyi bir yapıştırma özelliği	İnce levhalar, kaplamalar, emprenye maddeleri, roket yakıtları için astarlar, yer döşemeleri, zımpara taşları.

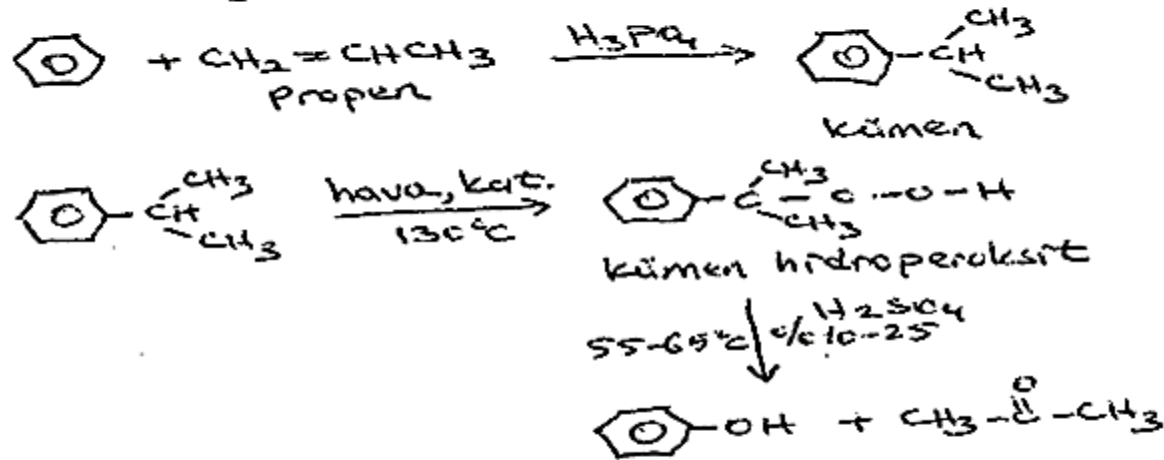
5. HAM MADDELER

5.1. Kimyasal ara ürünler ve monomerler

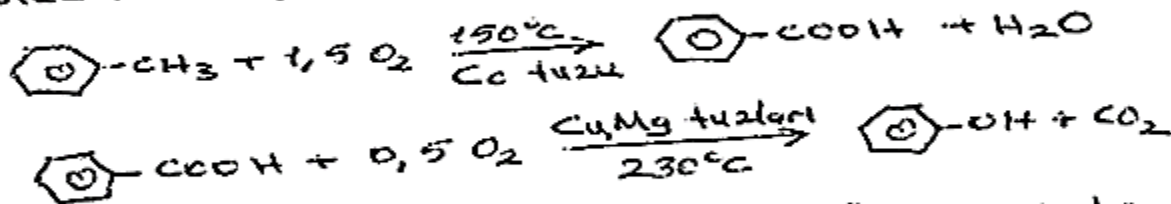
5.1.1. Fenol

Fenol yıllardan beri çeşitli yöntemlerle üretilmektedir:

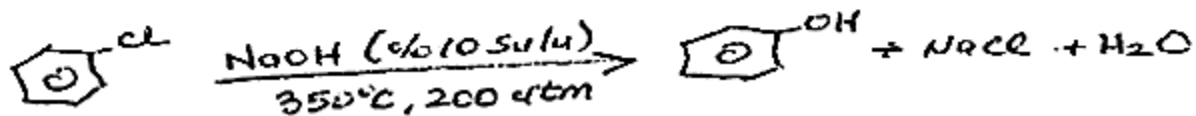
- Kükürerin yükseltgenmesiyle fenol elde edilir (Şekil 6.1):

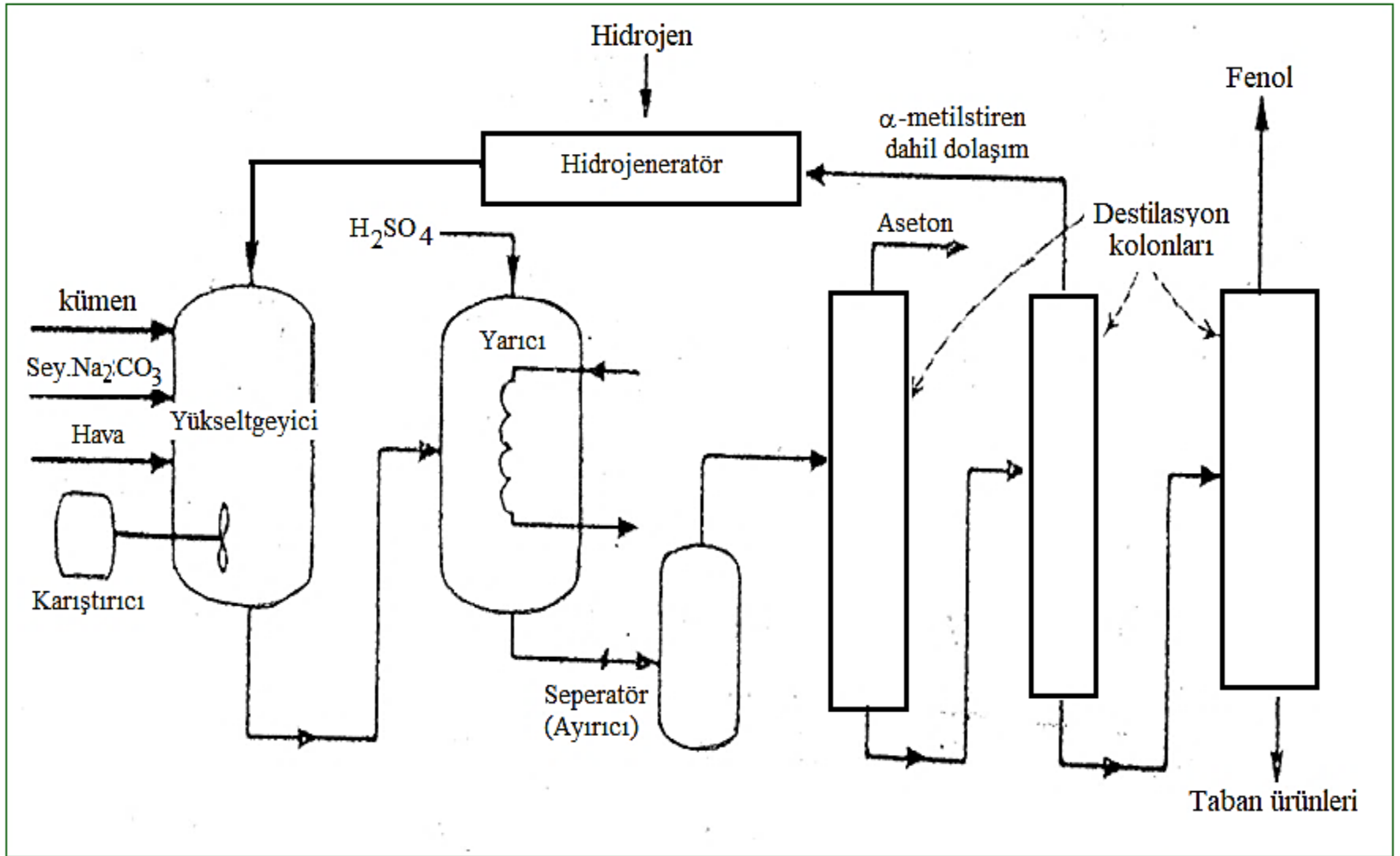


- Toluenden fenol elde edilir:



- Klorbenzenden fenol elde edilir (Dow yöntemi):

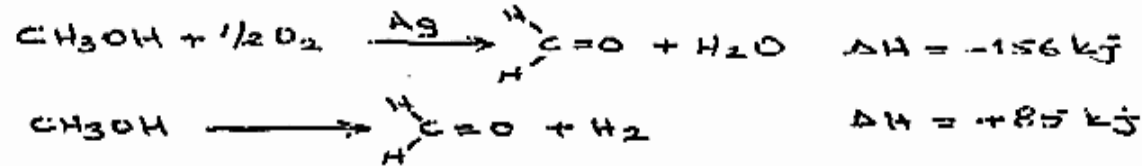




Şekil 6.1 Kümenden fenol üretimi prosesi için akım-çizelgesi

5.1.2. Formaldehit

Formaldehit, metanolden ekzotermik yükseltgenme ve endotermik dehidrojenasyon reaksiyonları sonucunda elde edilir. Akım - diyagramı şekil 6-2'de verilmiştir:

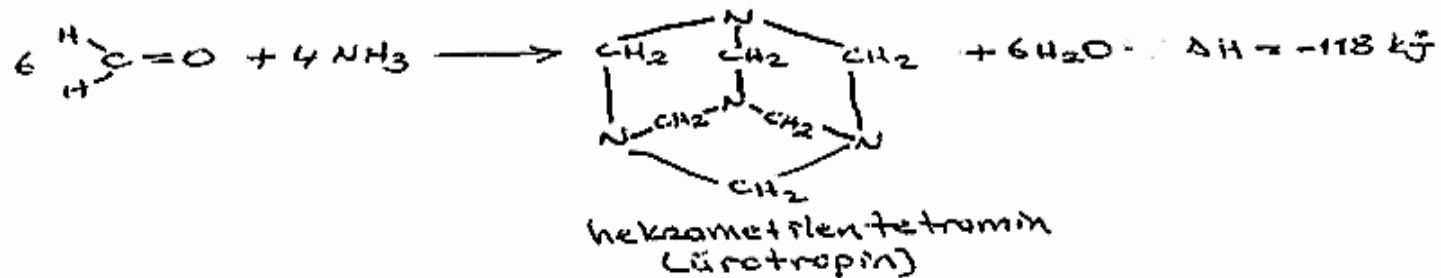


Prosesle bu iki reaksiyon, bir denge şeklinde birlikte yürür, bu denge "ototermal" şeklinde adlandırılır. Çankaya, yükseltgenme reaksiyonunda ağırla gılgan ısı, dehidrojenasyon reaksiyonunun oluşmasını sağlar. Ekzotermik reaksiyonu sonucunda % 50-60 formaldehit oluşur.

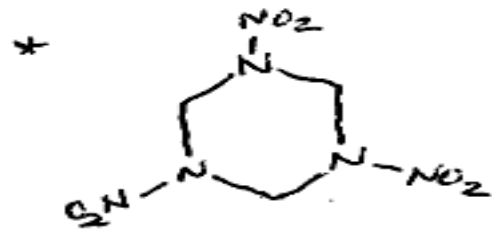
Prosesle elde edilen formaldehit su ile, %37'lik çözeltiye haline dönüřtürölür, buna "formalin" denir.

5.1.3. Hekzametilen tetramin

Formaldehit ve amonyak arasındaki reaksiyon sonucu oluşumunun buharlaştırılması sonucunda oluşur.



Bu bileşik, idrar yolları antiseptiği (ürotropin) olarak tıpta, lastik endüstrisinde, patlayıcı bir bileşik olan "siklonit = cyclonite" sentezinde ve "hexa"



olarak bilinen, fenol-formaldehit reçinelerinin elde edilmesinde kullanılır.

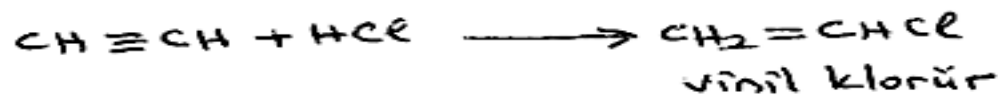
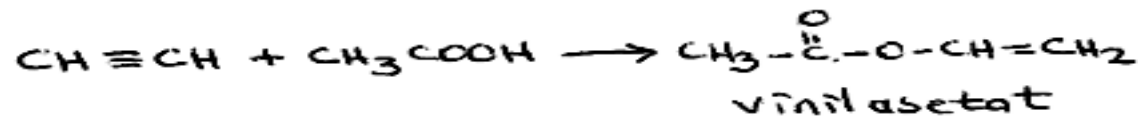
1,3,5-trinitroperhidro-
1,3,5-triazin

(1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin
sikloheksan, IUPAC adı)

RDX, heksogen, T4

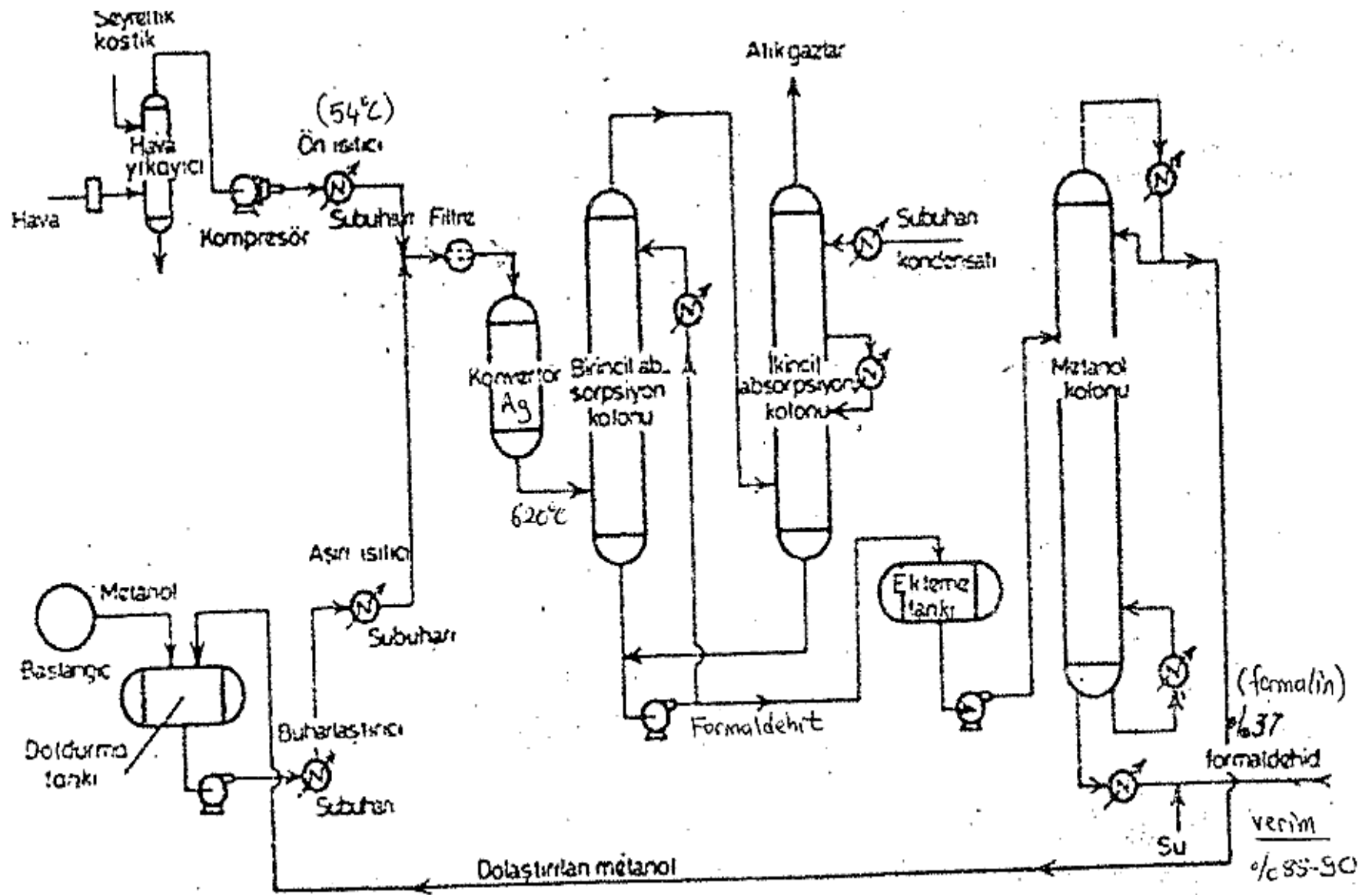
5.1.3. Vinil esterler

Asetilene, asitlerin etki ettirilmesyle elde edilir.



İki mol asit ile; 1,1-etan diasetat elde edilir:

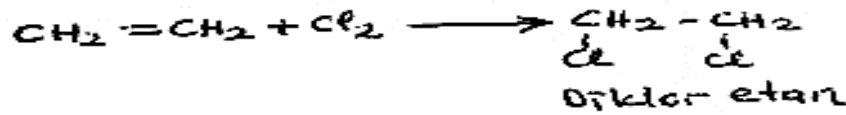




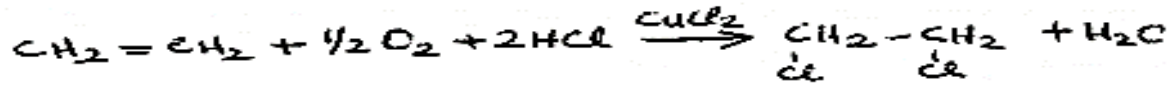
Şekil 6.2. Formaldehit üretiminin akım-diyagramı.

Vinil klorür, etilenin oksiklorinasyonu (dehidroklorinasyon) ile hazırlanır. Aşağıda gösterilen reaksiyonların gerçekleştirildiği proses akım - diyagramı şekil 6.3 'de verilmiştir.

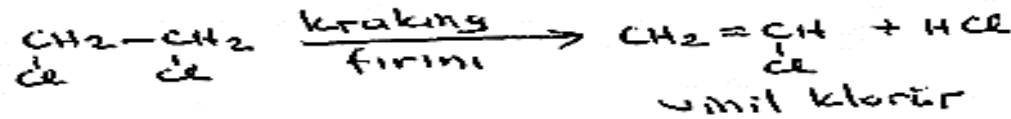
- Klorinasyon



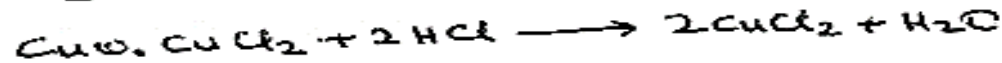
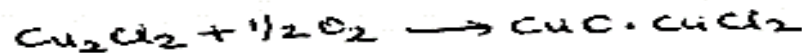
- oksiklorinasyon



- Dehidroklorinasyon

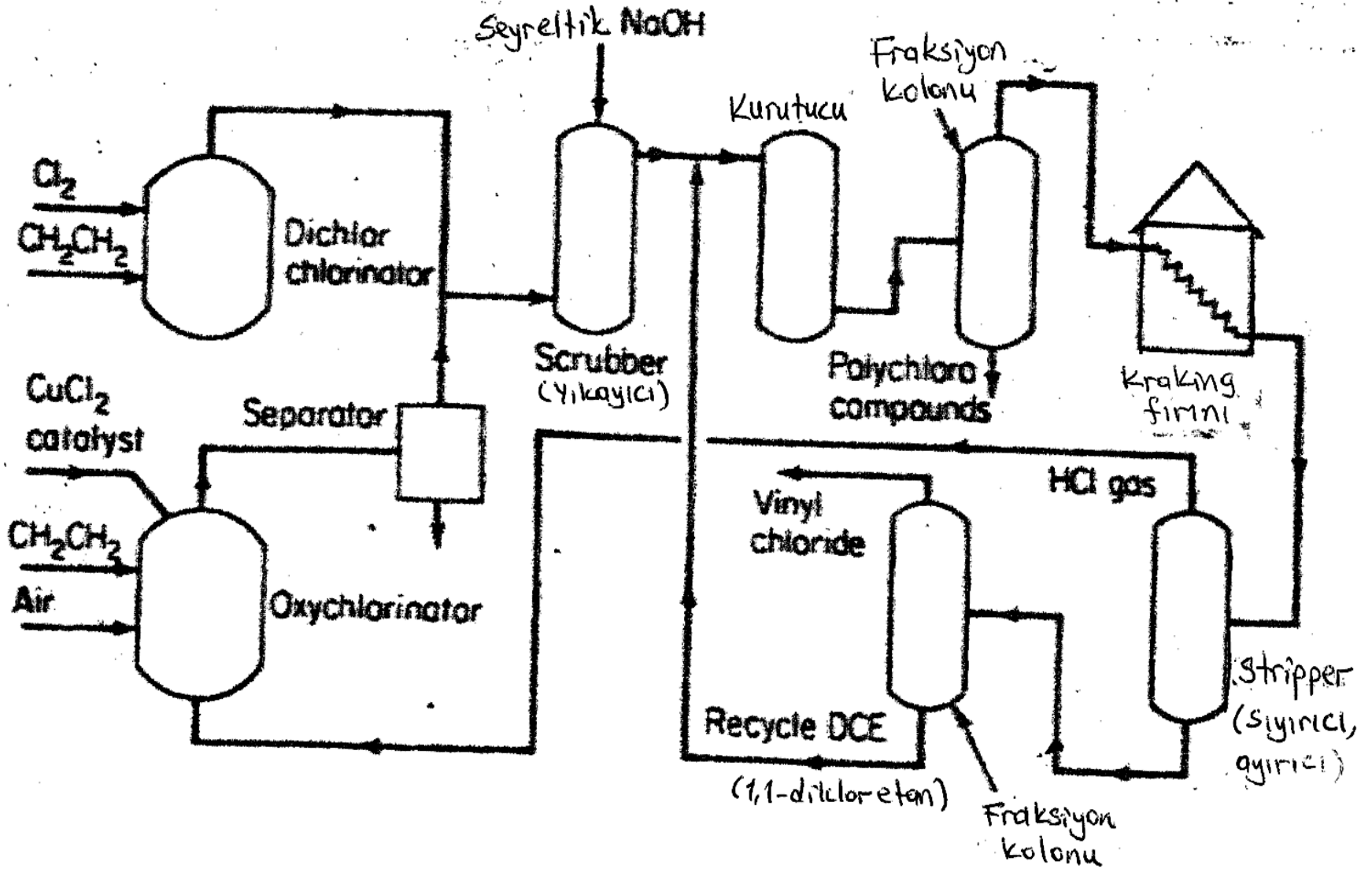


CuCl_2 ' in katalitik etkisi:

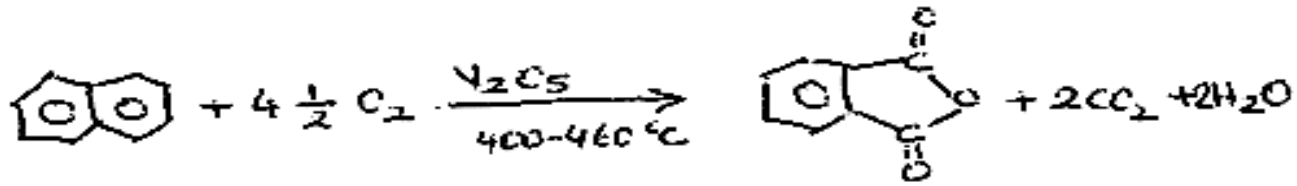


5.1.4. Ftalik anhidrit

plastik endüstrisindeki en önemli ara ürünlerden biridir. Naftalin veya o-kisilenin kontrollü yükseltgenmesi ile elde edilir.



ŞEKİL 6.3. Vinil klorür üretimi için kim. diyagramı

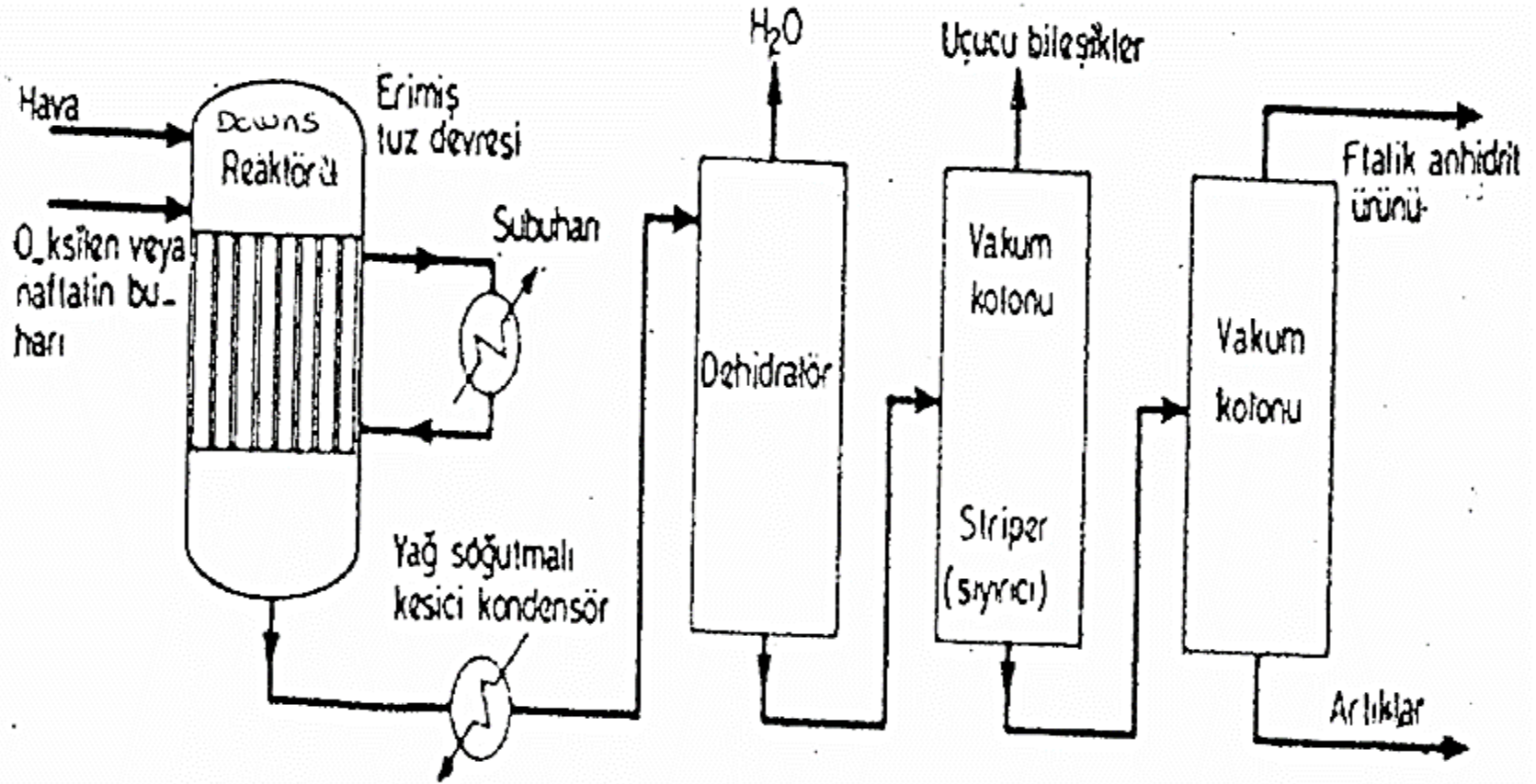


Üretim süreciyle ilgili akım-diyagramı şekil 6.4'de gösterilmiştir.

Şekildeki Downs reaktöründe sıcaklık, cıva üzerine yönderilen bir inert gazın (azot), basıncını azaltıp yükseltmek suretiyle kontrol edilir. Diğer ısı-transfer ortamı olarak; su, kakart, difenil, difenil oksit, cıva amalgamları ve karışım şeklindeki nitrat-nitrit sistemlerinin kullanılması önerilmektedir.

Reaksiyon ürünleri hızlı bir şekilde yaklaşık 125°C 'ye kadar soğutulur; sonra süblimleştirilir veya destilleir.

Ftalanhidrit üretiminde önemli değişiklikler yapılmıştır. Bunlardan birincisi, naftalin kaynağı olarak kullanılan kömür katranı yerine, daha saf naftalin elde edildiği petrokimyasallar gelmiştir. İkinci değişiklik, V_2O_5 katalizörlü sabit yatak sistemi yerine akışkan yatak sisteminin kullanılmaya başlanmasıdır. Üçüncü değişiklik, çıkış maddesi olarak o-ksilen kullanılması, dördüncü değişiklik, naftalin veya o-ksilenle iyi sonuç verecek başka katalizörlerin araştırılıp geliştirilmesi ve beşinci değişiklik, yüksek reaksiyon ısısını uzaklaştırmak için erimiş tuz banyolarının kullanılmasıdır.

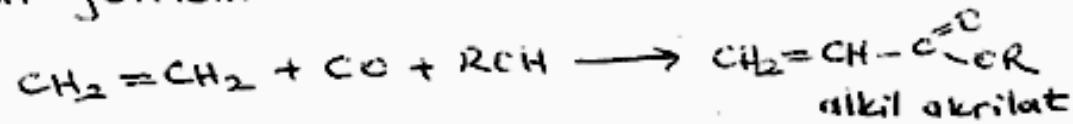


ŞEKİL 6.4. Sabit-yatak yükseltgenme prosesi ile ftalanhidrit üretimiyle ilgili basitleştirilmiş akım-diagramı.

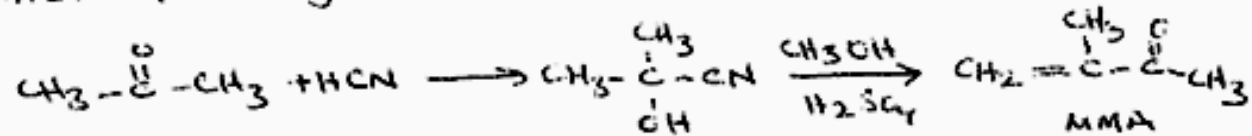
5.1.5. Metil akrilat ve metakrilat

Metil ve etil akrilat ile metil, etil ve butil metakrilat monomerleri, büyük miktarlarda üretilmektedir.

Akrilat reçemelerinin elde edilmesi için, "Dow-Badische-Reppé sentezi" olarak adlandırılan ve aşağıda reaksiyonu verilen yöntem kullanılır.

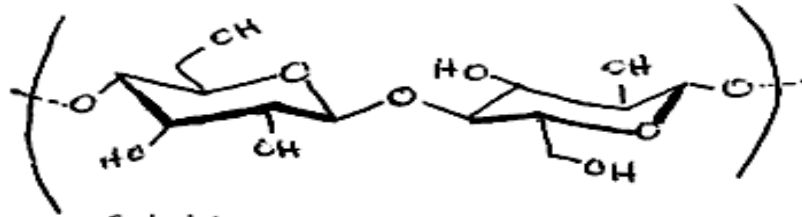


Metil metakrilat geleneksel olarak;



Siyanihidrim prosesiyle elde edilmektedir. MMA elde etmek için geliştirilen en yeni yöntem, izobütilen veya t-butil alkolün katolitik yükseltgenmesidir, ancak t-butil alkol varıntı öngörüleri olarak oktanlı benzinlere karıştırılan değerli bir bileşik olduğundan bu yöntem için kullanılmamaktadır.

Selüloz



Selüloz, β -D-Glikoz birimlerinden oluşmuş doğal bir polimer.

Yeşil bitkilerin en önemli bileşenidir (hücre duvarını oluşturur). Selülozun hidrolizi, glikoz ve maltoz verir. Selüloz ester ve eterleri önemli endüstriyel bileşiklerdir.

Selülozik polimerler, yenilenebilir kaynaklardır. Selüloz asetat ve selüloz triasetat gibi esterleri, film ve elyaf hammaddesi olarak kullanılır.

- Etil selüloz; su da çözünmeyen termoplastik bir maddedir ve kaplamalarda, mürekkeplerde, bağlayıcı ile ilaç tabletlerinde;
- Hidroksi propil selüloz (HPS) E464; viskozite düzenleyici, jelleştirici, bağlayıcı ve köpük oluşturuç;
- Hidroksi metil selüloz (HMS); selüloz filmlerinin üretiminde kullanılmaktadır.
- Karboks metil selüloz (CMC) E466; viskozite artırıcı, koagulantı. (kuvamlaştırma), stabilizör olarak; diş macunları, dondurma, sü-bazlı boyalar, jeller, yağlayıcılar, deterjanlar ve çeşitli kağıt ürünlerinde kullanılan çok değerli bir endüstriyel maddedir.

5.2.2. plastikleştiriciler

plastikleştiriciler (plasticizers); plastiklerin fabrikasyonunda (işlenmesi) sırasında işlenmesini kolaylaştırmak, plastiğin doğal özelliğini geliştirmek ve orijinal reçinede olmayan yeni bir özellik oluşturmak amacıyla plastiklere katılan organik maddelerdir.

plastikleştiriciler, viskoziteyi azaltarak şekillendirmeyi kolaylaştırır. Ayrıca, son ürünün esnek olmasını ve diğer uzun edilen özelliklerin oluşumunu sağlar.

5.2.3. Dolgu maddeleri ve güçlendiriciler

plastiklerin içine, direnci artırmak, ısı iletkenliği sağlamak, ısıl bozunmaları önlemek ve ısıl genleşmeleri azaltmak amacıyla pek çok madde katılır.

+plastiklere katılan dolgu maddeleri ve güçlendiriciler:

Organik kaynaklı

selülozik
odun una
pamuk
 α -selülöz
kağıt hamuru
istiridye kabuğu una
Kırpıntı kumaları
sisal (bitki elyafı,
halat yapımında kullanılır)
Karbon esaslılar
gübre grafit
karbon siyahları
Sentetik
kumaş elyafı ve elyafı

Anorganik kaynaklı

Mineral dolgular
CaCO₃, mika, silika, kuşta,
tok, kurbur, tritonat, silikat,
sülfatlar ve metalik oksitler.
Metal tozları
Fe, Pb, Zn, Cu ve Al.
Filamentler (ipliksi, tel, gübre)
Fiberglas (cam yünü)
Bor ve diğer metaller
Al₂O₃
Bazalt (volkanik kaya) fiberleri

Bunların dışında; organik boyar maddeler ve pigmentler, katalizörler ve kaydırıcılar (kokplama sırasında şekil ver-
meyi kolaylaştırmak için katılır, stereotlar ve metalik
sabunlar) da kullanılır.

6. ÜRETİM PROSESLERİ

6.1. Genel Polimerizasyon süreçleri

6.1.1. Bulk (kütlesel, hacim, yığın) polimerizasyonu

Kütle içindeki monomerlerin polimerleştirilmesi, sıvı ya da buhar fazında yapılabilir. Monomerler ve başlatıcı (activator) bir reaktörde ısıtılır veya gerekirse soğutulur. Polimerleşme reaksiyonlarının çoğu ekzotermik olduğu için, aşırıya çıkan aşırı ısıyı uzaklaştırmak gerekir. Bazı durumlarda, monomerlerin bulunduğu çözelti içinde oluşan polimerlerin çözünmesi, viskoziteyi yükseltir bu da ayırma ve karıştırma problemi doğurur. Bazı durumlarda ise, polimerler monomer çözeltisi içinde çözünmez, belli bir miktar polimer oluştuktan sonra çekerek ayrılır.

6.1.2. G zelti polimerizasyonu

Bu yöntem, bulk polimerizasyonunda açığa çıkan aşırı ekzotermik ısı kontrol edilemeyecek kadar büyük olduğunda monomer ve başlatıcı reaktif olmayan bir g z c de ^{uygulanır.} (bu g z c , reaksiyonun daha yavaş gelişmesini sağlayarak, daha az ısı açığa çıkmasına ve kontrol edilmesine sebep olur) g z l r. Salınan ısı g z c n n geri s utulması ile kontrol edilebilir. Yüksek viskozite oluşumunu   nlemek için polimer derişimi d    k tutulur. Bu yöntemle, molekül kütlesi orta derecede olan polimerler üretilir.

6.1.3. Süspansiyon polimerizasyonu

Bu proseste, monomer su içinde karıştırılarak süspansiyon haline getirilir. Süspansiyonu kararlı halde tutmak ve polimer topaklarının birbirine yapışmasını   nlemek için; talk, kil ve bentonit gibi stabilizörler ilave edilir. Başlatıcı monomer içinde g z n r. Her bir monomer tanec i,

yüksek molekül kütleli ve inci tanesi şeklinde yuvarlak (küresel) bir polimer oluşturmak üzere polimerleşir. polimerleşme ısısı, tam bir sıcaklık kontrolü yapılarak su tarafından uzaklaştırılır. Stabilizör polimerden ayrılmalıdır. ve bazen monomer ve suyun kısmi çözünürlükleri sebebiyle, ikinci bir polimerizasyon sulu fazda gelişebilir ancak oluşan polimer ürünü düşük molekül kütlelidir.

6.1.4. Emülsiyon polimerizasyonu

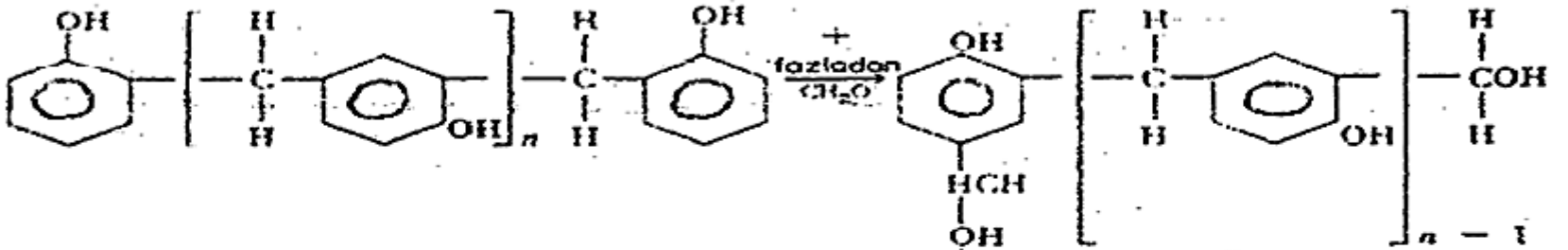
Süspansiyon polimerizasyonuna benzer, ancak burada monomer damla damla beslenerek misel denilen bir toplanma oluşturulur. Miselleri kararlı hale getirmek için, sabun veya diğer emülsifiyan türü bir madde ilave edilir.

Monomer, misellerin; başlatıcı ise su içinde bulunur.

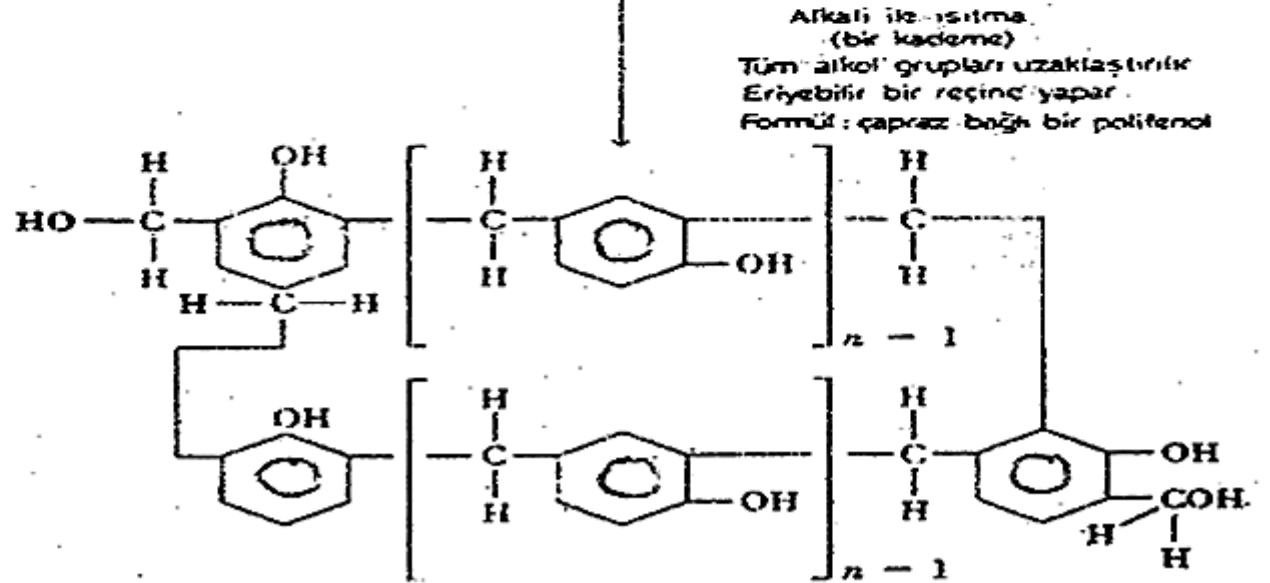
Başlatıcı, misel iğine difüzlenererek polimerizasyonu başlatır. Emülsiyon polimerizasyonu çok hızlıdır ve oldukça düşük sıcaklıklarda yapılır. Reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı, sulu faz tarafından absorplanır. Bu prosesle, yüksek molekül kütleli polimerler hazırlanabilmektedir.

Fenol-formaldehid Reaksiyonları: Kondenzasyon ve Polimerizasyon

Fenol > 1 : formaldehid 1
Herhangi bir katalizör, fakat
genellikle asit. Eriyebilir
bir reçine (iki. kademe)
Formül: bir polifenol zinciri



Formaldehid > 1; fenol 1.
Herhangi katalizör, fakat
genellikle alkali
İlk önce eriyebilir bir reçine
yapar
Formül: bir polifenol-alkol zinciri



Bu reçineler, polimerleşme reaksiyonlarının oluşumuna göre iki temel tipe ayrılır.

1. Bir basamaklı reçineler : Termosetting reçineyi oluşturmak üzere gerekli olan; fenol, formaldehit ve katalizör uygun oranlarda bir reçine reaktörüne konularak reaksiyona girmesi sağlanır. Bazı katalizör kullanılır. Reçine, reaktörden boşaltılır bu halyle termosetting veya ısıya duyarlıdır. Erimeyen ve gözünmeyeni bir hale gelebilmesi için, tekrar ısıtılarak reaksiyon tamamlanır.

2. İki basamaklı reçineler : Bu reçineleri yapmak için gereken formaldehitin yalnızca bir kısmı kazanı ilave edilir, asit katalizör olarak kullanılır. Kazandan alındığında, sürekli olarak eriyebilir veya termoplastik özelliktedir, ancak bir miktar daha formaldehit ilave edilerek termosetting reçine elde edilir.

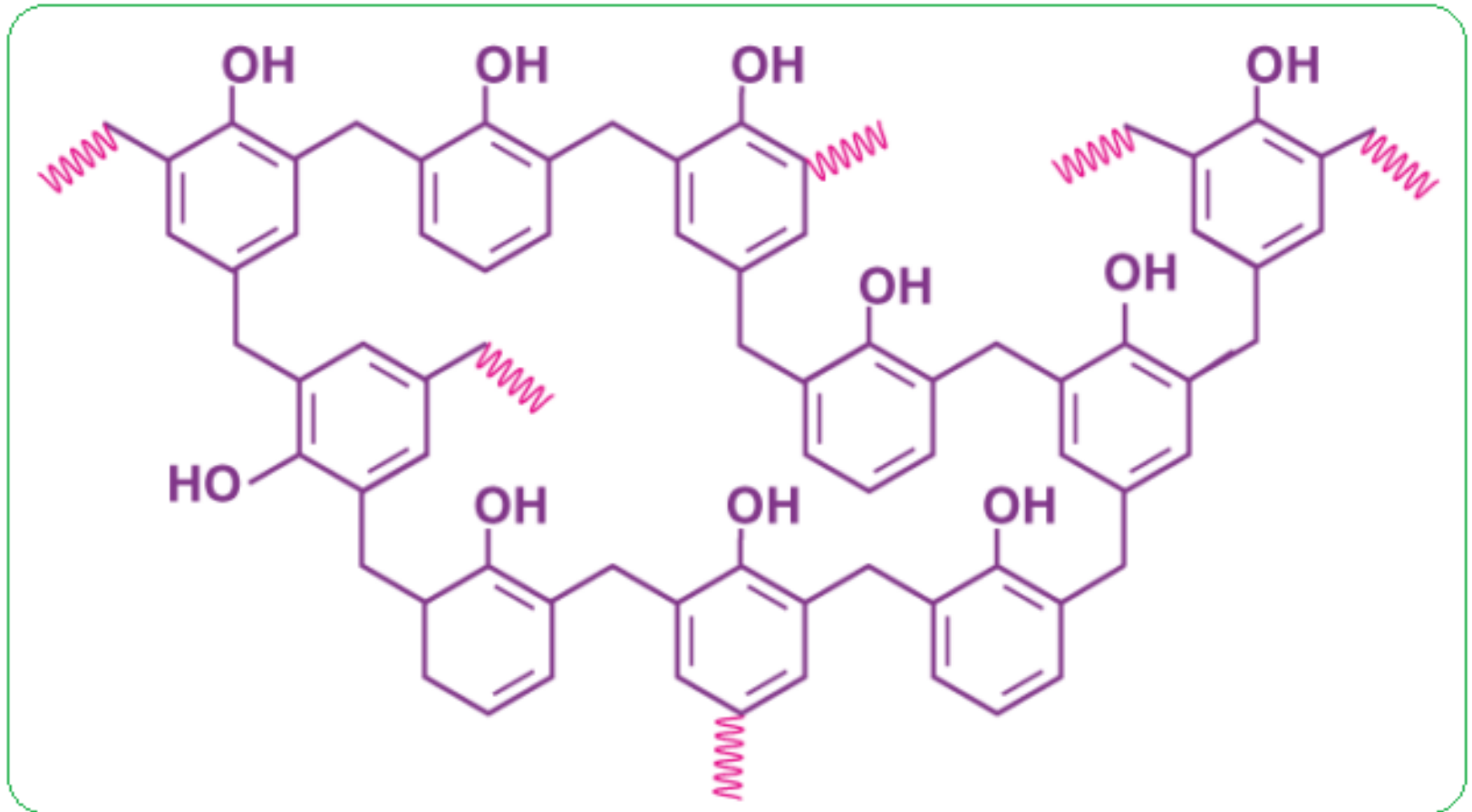
Her iki reçine, ayrı ayrı veya birleşim halinde,

ticari kalıplama malzemeleri içinde kullanılmaktadır.

Her iki türünde, aynı son ürünü verecek şekilde polimerleştiğine inanılmaktadır. İki basamaklı üretim, şekil

6.5'de gösterilmiştir.

Termosetting sentetik Fenol-Formaldehit çapraz bağlı reçinenin (BAKALİT) yapısı aşağıda gösterilmiştir.

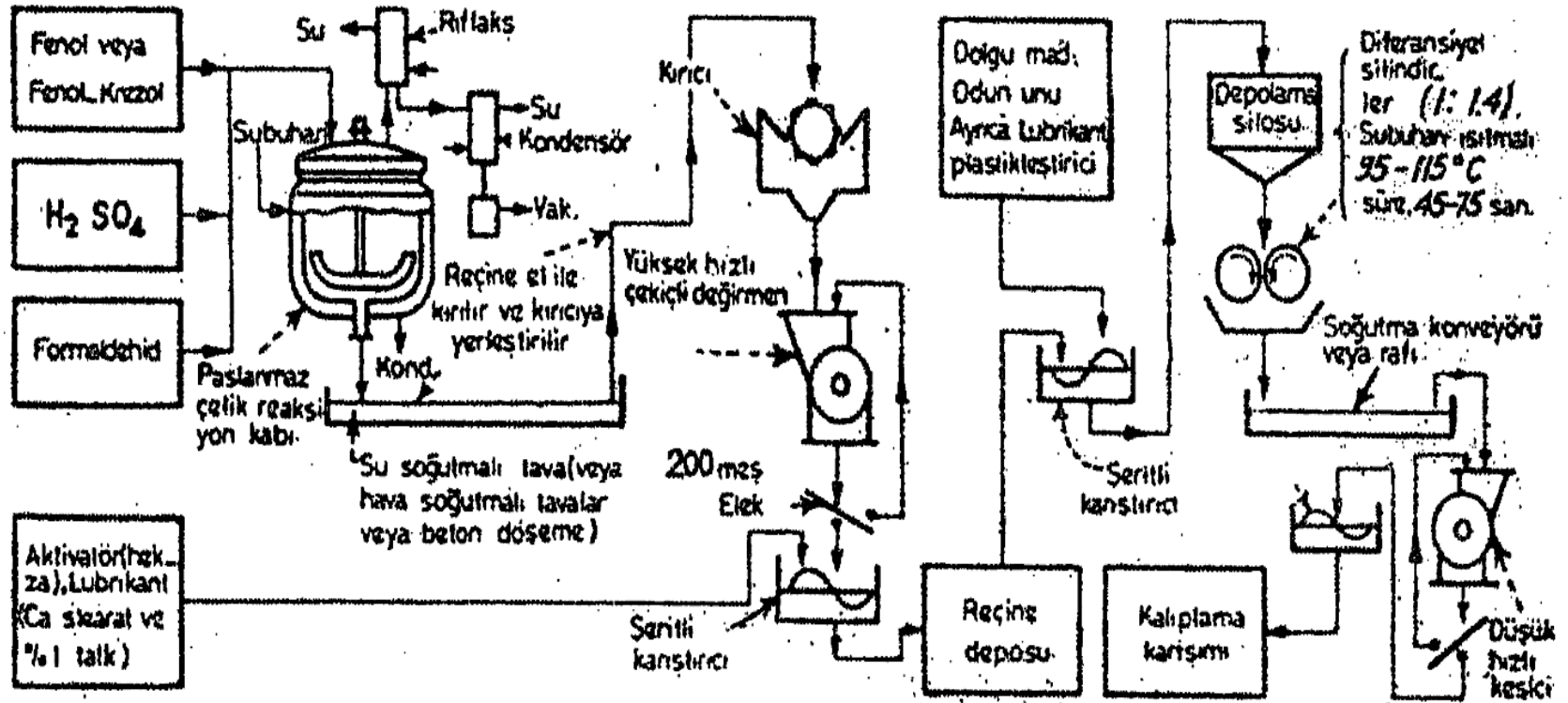


plastik işleme makinelerinde şekil verme işi şu şekilde yapılır :

1. Baskı ile kalıplama : Toz reçine, dolgu maddeleri kaydırıcı ve plastikleştirici ile karıştırılarak buharla ısıtılmış silindirler üzerinde reaksiyona sokulur, soğutulur ve eğütülür. sıkıştırılmış toz, sertleştirilmiş çelik kalıplarda 13,8-35 MPa basınç altında ve 132-132°C sıcaklıklar arasında kalıplanır.

2. Aktarma yöntemiyle kalıplama : Termosetling madde, ısıtarak ; kapalı bir kalıp içine basınç uygulanarak bir piston yardımıyla basılır, burada gelişen kimyasal polimerleşme reaksiyonu ile sert, erimeyen son ürün elde edilir.

Döküm fenclikler; kalıplama durumlarından farklıdır, bileşimi almak için basınç gerektirmez. Fencl ve formaldehit bazlı bir katalizör (genellikle NaOH veya KOH) ile birlikte metal veya çelik kaza

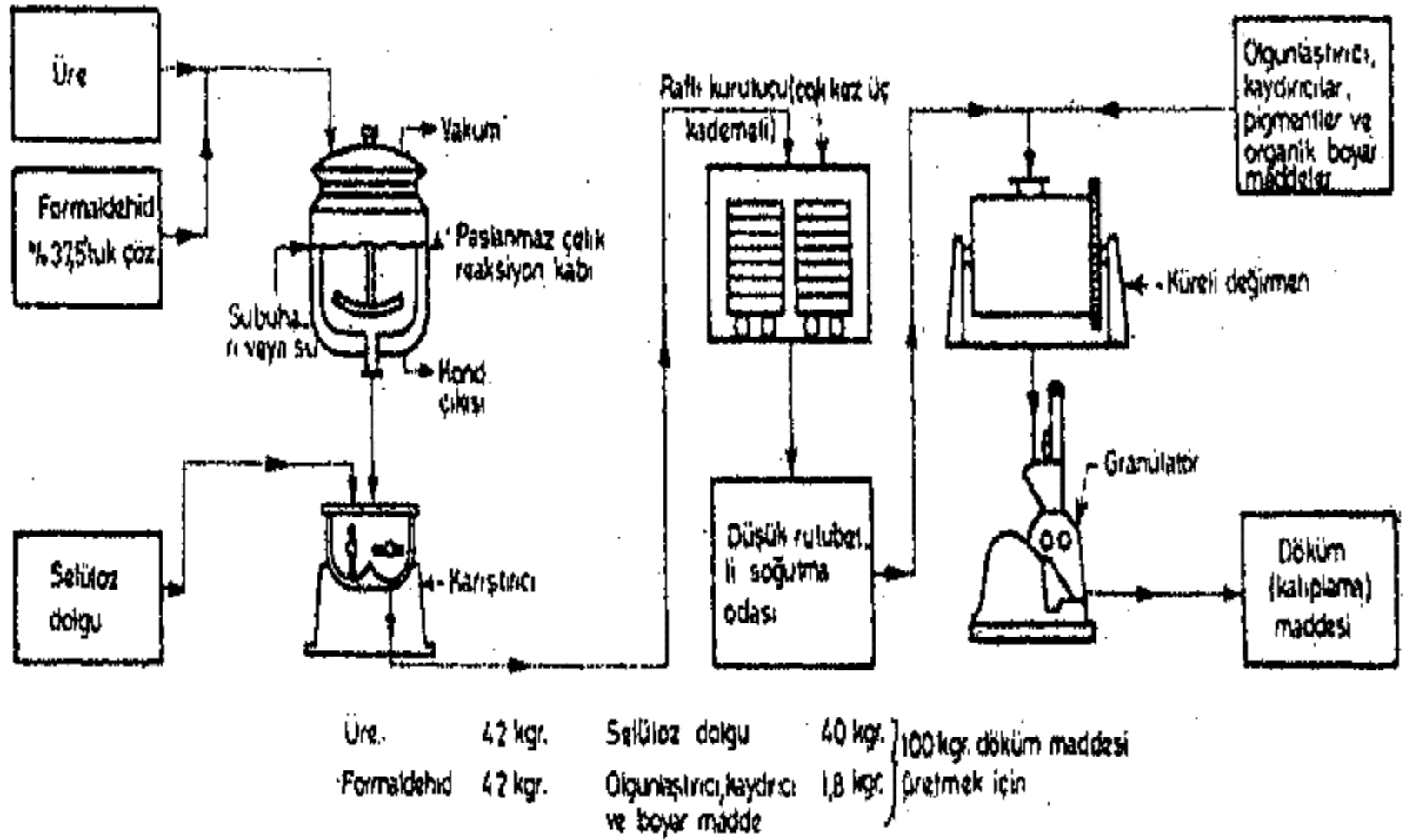


Şekil 6.5. Fenol-formaldehid tipinde bir kalıplama karışımının üretimi ile ilgili akım diyagramı.

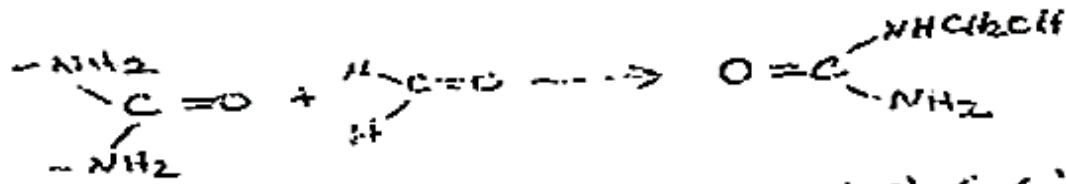
konulur ve 10 dakika ile 3 saat arasında 70°C de ısıtılır. Ekzotermik reaksiyondan çıkan aşırı ısı, soğutma cekeci suından geçirilen su ile alınır. Reçine, nötrleştirilmek ve renginin açılması için bir organik asit ile (laktik veya maleik asit) etkileştirilir. plastifiyanlar, pigmentler ve renk veren maddeler reçine içine katılır, vakumda dehidratasyon reaksiyonu yapıldıktan sonra, sıcak reçine kazandan alınarak önceden ısıtılmış kurşun kalıplara boşaltılır. Son reaksiyon ve sertleşme burada, 85°C 'de 3-10 günlük bir periyotta gerçekleştirilir.

7.2. Amino Reçineler

Üre-formaldehit ve melamin-formaldehit en önemli amino reçinelerdir. Bu sınıfa giren diğer reçineler için; Sülfonamitler anilin ve trijüreden yararlanılır. En basit kondenzasyon ürünleri metilolmelamin ve metildamelaminlerdir. Tipik bir düşük-mertebe reçine elde etmek için, üre (veya melamin) formaldehitte karıştırılıp ilk basamakta metilol bileşenği oluşur.



Şekil 6.6. Üre-Formaldehit türü bir kalıplama maddesinin (karışımının) üretim prosesi için, akım-çizelgesi.

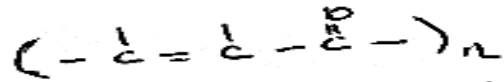


üre-formaldehit üretilir. Prosesi Şekil 6.6'da verilmektedir.

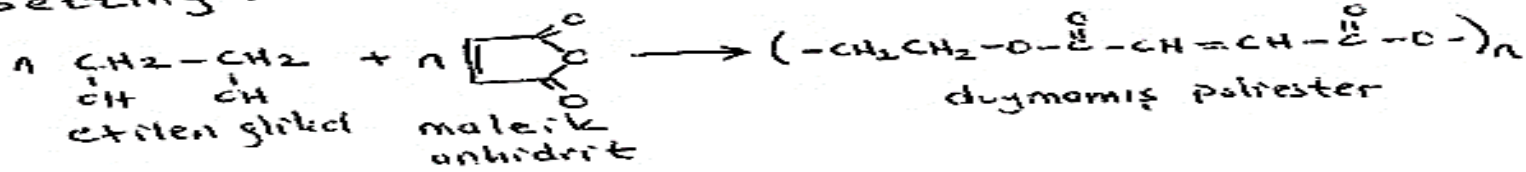
Bu, suda çözünür su-beyazı şeklindeki ara ürünler bir tür selüloz ile karıştırılarak, erimeyen ve çözünmeyen ürün elde edilir. Katalizör ve sıcaklık kontrolü de gerekir.

7.3. poliestere Reçineleri

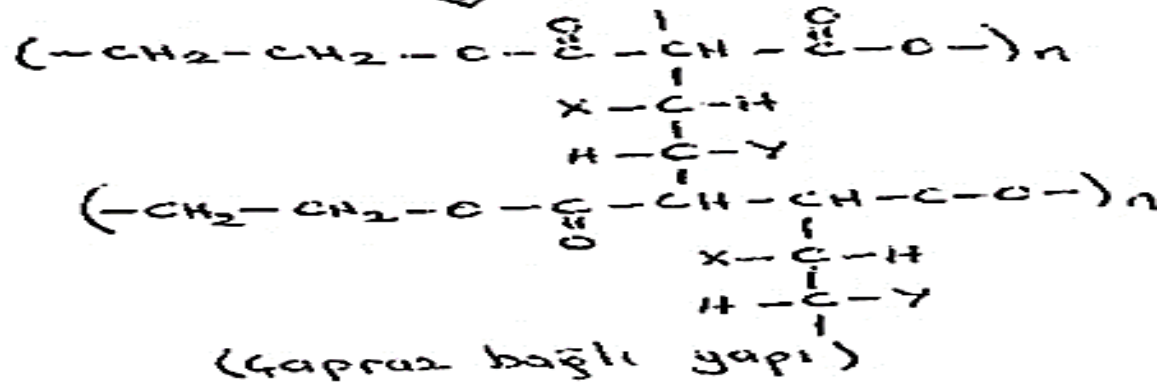
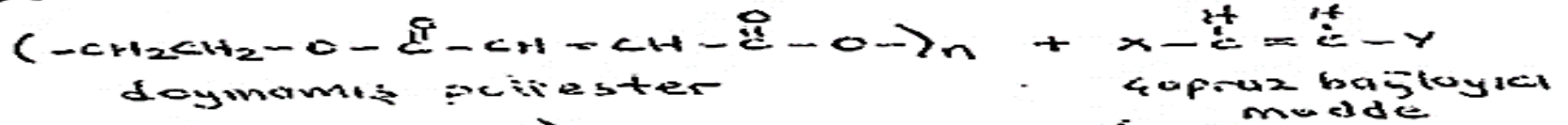
Difonksiyonlu alkol, diorganik asit veya anhidrit ile reaksiyona sokulduğunda "poliestere reçineleri" olarak adlandırılan karmaşık (kompleks) yapıları ester olur. Reaksiyon, zincirin her iki ucundan devam edebileceği için uzun moleküller elde edilir. Reaktiflerden birisinin doyumu olmasında "doyunmuş poliesterler" elde edilir.



Doymamış poliestere, iki basamakta oluşturulabilir:
 Birinci basamakta, asit ve alkolün kondenzasyonu
 sonucunda oluşan bir reçme; ikinci basamakta,
 çapraz bağlayıcı bir maddenin katılmasıyla termo-
 setting reçme oluşur. 1. Basamak;

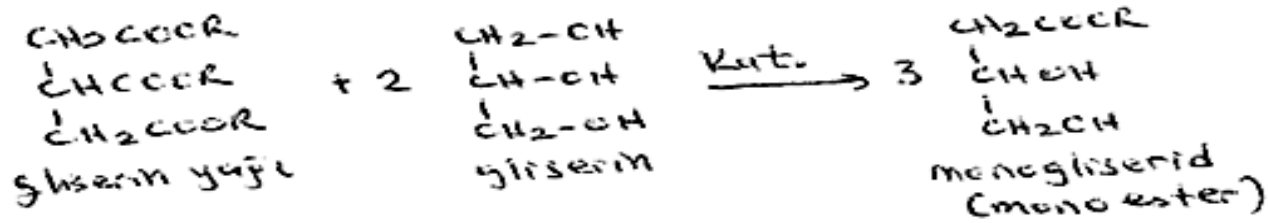


2. basamak;



7.4. Alkid Reçimeleri

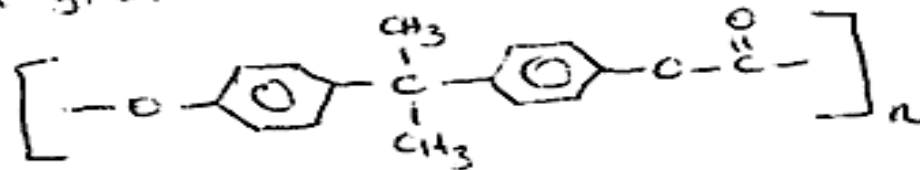
Alkid reçimeleri, polihidrolik alkoller ve polibazik asitlerin reaksiyonu sonucunda oluşan özel bir políester türüdür. En çok kullanılan yöntem, "yağ asidi" olarak adlandırılan gliserin yağının 225-250°C'de katalitik olarak gliserinle etüleştirildiği yöntemdir.



Monoglisericid + dibazik asit $\longrightarrow$ Alkid reçimesi

7.5. Polikarbonotlar

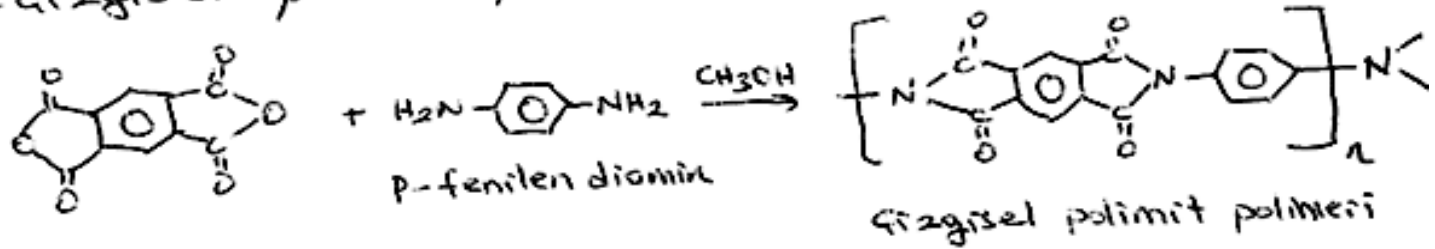
políester reçimelerinin özel bir türüdür. Karbonik asit türevleridir. Bir çok yöntemle hazırlanabilmektedir. Ancak, en önemlisi "eritme" ve "fosjenasyon" prosesleridir. Elde edilen ürünlerin genel formülü aşağıdaki gibidir:



makul kütlemeye bağı olarak, oldukça geniş bir alan-
da kullanılır (yapıştırıcı ve bñdon koplama gibi). Kim-
yasallara özellikle de bazlara karşı çok iyi direnç
gösterir, elgunlaştırma sırasında çok az büzülür, sıcak-
lığa karşı dayanıklıdır, yüksek sıcaklıklarda elgunla-
ştırılmaya uygundur. Çok iyi bir yalıtıcıdır.

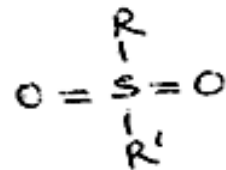
7.7. Poliimitler

iki anhidrit grubu içeren bileşiklerin primer amirler
veya izosiyanatlarla reaksiyona girerek, çok kararlı
ve çizgisel "poliimit polimerlerini" oluşturmaz.



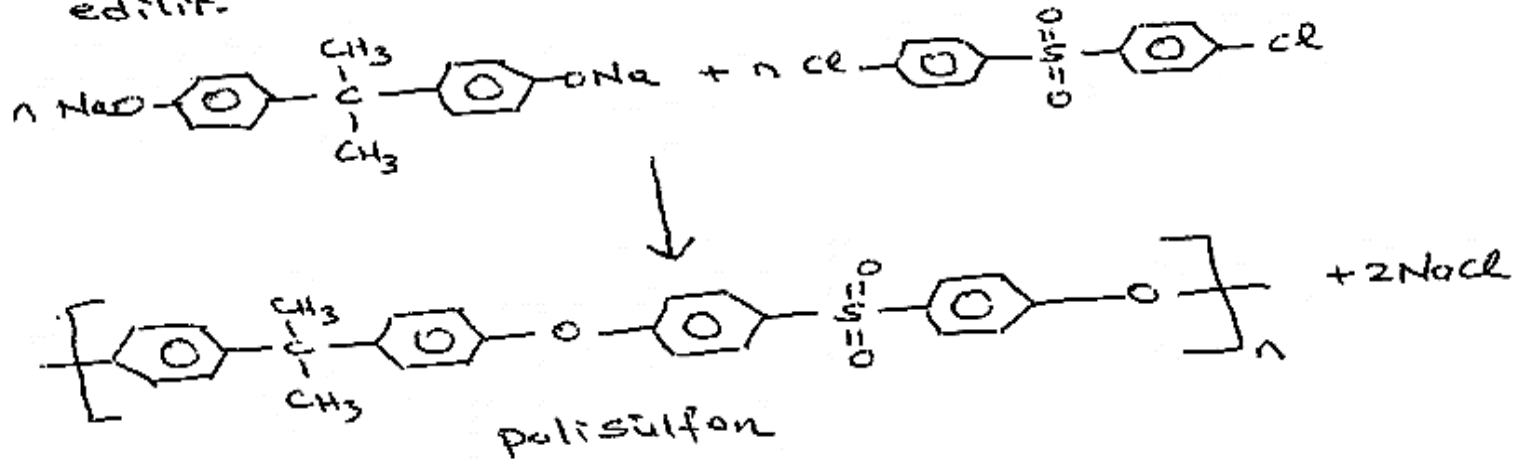
7.8. Polisülfonlar

Sülfon grubu içeren hem alifatik hem de aromatik
polimerlerdir.



Yüksek sıcaklıklara dayanıklı ve çok kararlıdır. Bu özellikleriyle, tıpta sterilizasyon amacıyla kullanılan otoklav ve diğer cihazların iç kısmında tepsi veya raf olarak kullanılır. Ayrıca, mikrodalga ve diğer fırınlarda ve korozyona dayanıklı borularda kullanılır.

Tipik olarak, disodyum bisfenol A'nın 4,4'-diklor difenilsülfon ile olan reaksiyonu sonucunda elde edilir.



2. KATILMA POLİMERİZASYONU

2.1. poliolefinler :

polietilen, poliolefin plastiklerin ilk elde edilen üyesidir ve hala büyük miktarlarda üretimi devam etmektedir. ilk kez 1933 yılında ICI (Imperial Chemical Industries)

tarafından, rastgele yapılan bir seri deneyler sonucunda bulunmuştur. Bu deneylerde, bir etokloda (yüksek sıcaklık ve yüksek basınç altında kimyasal reaksiyonların gerçekleştirildiği cihaz) etilen ile benzenitrilim reaksiyona sokulmasıyla beyaz renkli mumu bir katı olarak elde edilmiştir.

- Elde ediliş yöntemine göre iki tür polietilen vardır:
 - 1- Yüksek-yoğunluklu polietilen (HDPE = High-density polyethylene). Düşük basınç yöntemiyle üretilir. Başlıca, eritilerek kalıplanmış plastik kutu ve çimci ile enjeksiyonla kalıplanmış küçük parçacık ve bora üretiminde kullanılmaktadır.
 - 2- Düşük-yoğunluklu polietilen (LDPE = Low-density polyethylene). Yüksek basınç yöntemiyle elde edilir. Başlıca, plastik filimler için kullanılır. 1930'ler yıllarından sonra, düşük-yoğunluklu polietilenin düşük basınçta üretilmesi için yeni yöntemler geliştirilmiştir. α -olefin yardımcı monomer (comonomer) ilavesiyle elde edilen bu yeni polimer "Lineer düşük-yoğunluklu polietilen = LLDPE : Linear Low-density polyethylene" olarak adlandırılmıştır. Union Carbide's prosesinde α -olefin olarak; bütün, Dow ve DuPont; okten ve phillips; hekzen kullanılmıştır.

HDPE ve LDPE arasında polimer zincirinden kaynaklanan yapısal farklılık vardır. LDPE zinciri, hem kısa hem de uzun dallanmalar şeklinde iken HDPE zinciri, çok az yan dallanmalar içerir. Yeni LDPE, kısa ve aynı şekilde (uniform) dağılmış yan zincirler içeren düz zincirden oluşur.

HDPE'nin yoğunluğu, $0,960 \text{ g/cm}^3$ 'den büyüktür. LDPE'nin yoğunluğu $0,910 - 0,940 \text{ g/cm}^3$ ve ticari LDPE'nin yoğunluğu, $0,918$ ile $0,940 \text{ g/cm}^3$ arasındadır.

Şekil 6.7'de, yüksek-basıncılı prosese ait akım diyagramı görülmektedir. Katalizör olarak peroksitler veya O_2 kullanılır. Kullanılan etilenin çok saf olması gerekir. Bu sebeple, proseste ilk basamak; etilen-metan karışımı iünden metanın uzaklaştırılmasını (demetanizör) içerir.

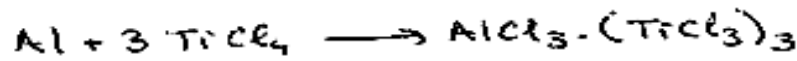
Unüan carbide tarafından gerçekleştirilen "Unipol prosesi" olarak bilinen, düşük-basınç yöntemiyle LDPE üretimi için basitleştirilmiş akım-diyagramı Şekil 6.8'de gösterilmiştir.

Proseste, etilen ve komonomer 1-büten, akışkan-yatak reaktöre beslenir. 100°C 'de $0,7 - 2 \text{ MPa}$ basınç altında gaz fazında reaksiyon gerçekleştirilir. Reaktör, bu reaksiyonlar sonucunda oluşan PE granüllerile dolar. Reak-

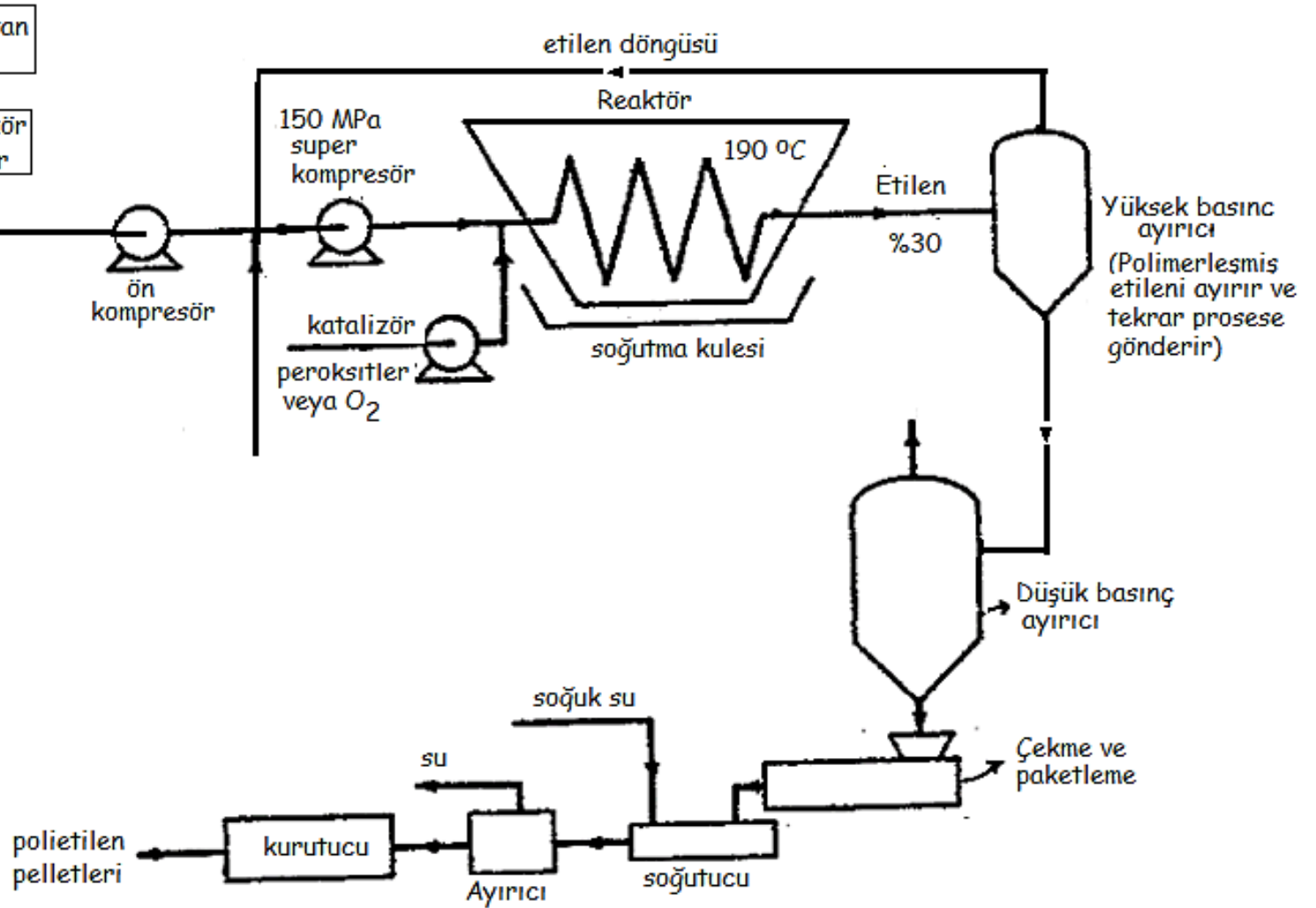
siyona girmeyen etilen reaktörden dışına alınır; sıkıştırılır, soğutulur ve tekrar reaktöre gönderilir. PE, kuru ve kolay akan granüller şeklinde reaktörün altından alınır. Gaz belmesinden geçirilerek (içindeki etkileşmemiş etilen ayrılır) N₂ ile yıkanır ve depolanır. polimerin reaktörde kalma süresi, yaklaşık 3-5 saat kadardır. Bu süreçte, tanecikler büyütülerek yaklaşık 100µm boyutuna ulaşır.

polietilen (PE); oyuncaklar, otomobil parçaları ve uygulamaları için enjeksiyon kalıplarında (%40), fiber (%35), filmler (%10) ve buna benzer diğer bir çok alanda yaygın olarak kullanılır.

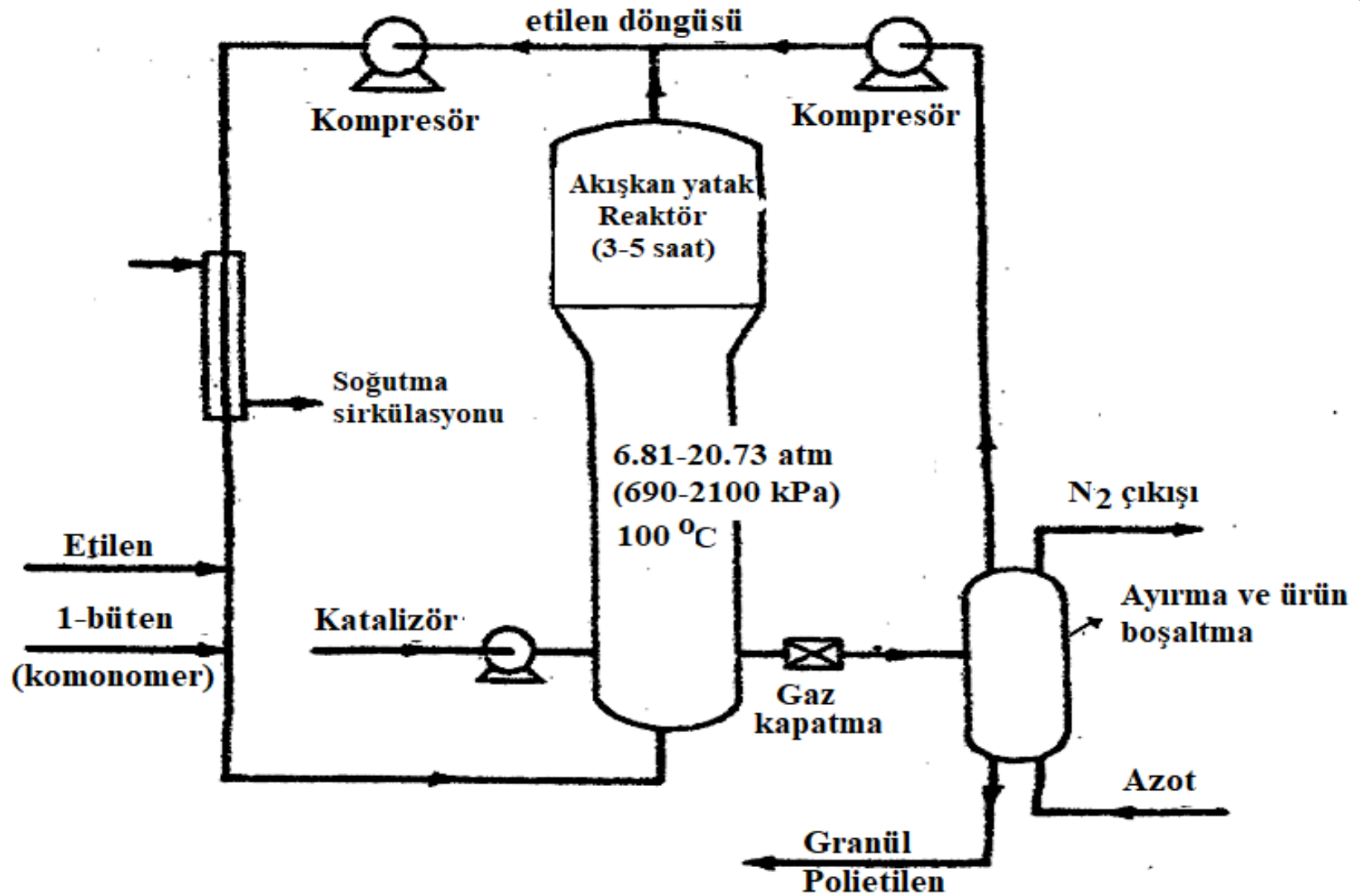
Son yıllarda üretim prosesinde kullanılmak üzere geliştirilen katalizörler, proses basamaklarını kısaltmış, enerji ve maliyeti düşürmüştür. Temel katalizör olarak titanyum triklorür matrisi içindeki, titanyum triklorür ile alüminyum klorürün katı çözeltisi kullanılmaktadır.



Ayrıca, kristal yapısı geliştirmek ve destek katalizör elde etmek için dretil- veya trietil alüminyum klorür gibi üçüncü bir bileşik ilave edilmiştir.



Şekil 6.7 Yüksek basınç prosesi yöntemiyle, düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) üretimi için basitleştirilmiş akım-çizelgesi



Şekil 6.8 Düşük basınç yöntemiyle düşük-yoğunluklu polietilen (LLDPE) üretimi prosesi akım-çizelgesi.

8.2. Vinil Rezineleri

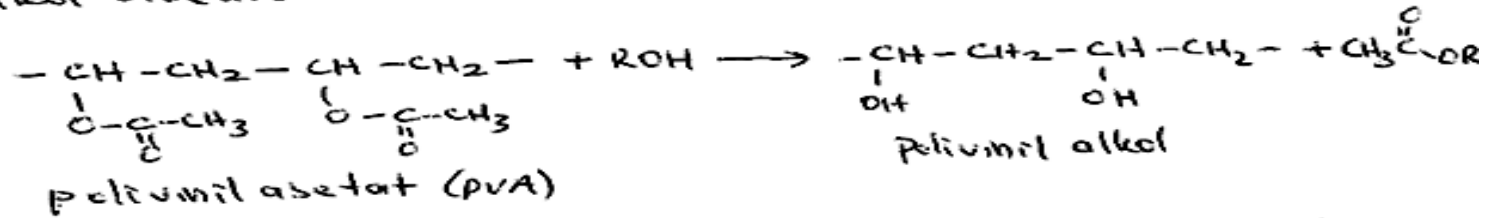
polivinil rezineler, vinil grubu ($-CH=CH_2$) içeren bileşiklerden elde edilen sentetik maddedir. Bu sınıfın en önemli üyeleri; polivinil asetat, polivinil klorür, polivinil alkol, polivinil asetalier ile vinil klorürün vinil asetat ve viniliden klorür ile vermiş olduğu kopolimerlerdir. Vinil rezinelerinin elde edilmesiyle ilgili akım-diyaqramı şekil 6.9'da görülmektedir.

polivinil asetat, vinil asetat ve katalizör içeren seğırtma çeketli bir reaksiyon kabında benzer ilave edilecekler elde edilebilir. $72^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda, karışım kaynamaya başlar yoğunlaştırılarak kaba geri döndürülür. 5 saat hafifçe kaynatıldıktan sonra, gözücü ve reaksiyona girmemiş vinil asetat su buharı destilasyonu ile uzaklaştırılır. Erimiş rezineler bir kazana alınarak katılaştırılır, kubuk ya da dilimlenmiş parçalar şeklinde çekilir (extruder).

polivinil asetat başlıca, yapıştırıcı ve boyalarda kullanılır. üretilen polivinil asetatın (PVA) yaklaşık %20'si polivinil alkol üretiminde hammadde olarak tüketilir. vinil asetesinin en büyük kolu polivinil klorürdür (PVC). PVC'nin bu kadar önemli olması; fiziksel özellikleri,

- Vinil alkol rejineleri: Bu rejineler, pVA'dan yapılır. Önce, alkolle reaksiyona sokulup polivinil alkol elde edilir, sonra bir grup rejinne vermek üzere aldehit ile kondenzasyona sokulur.

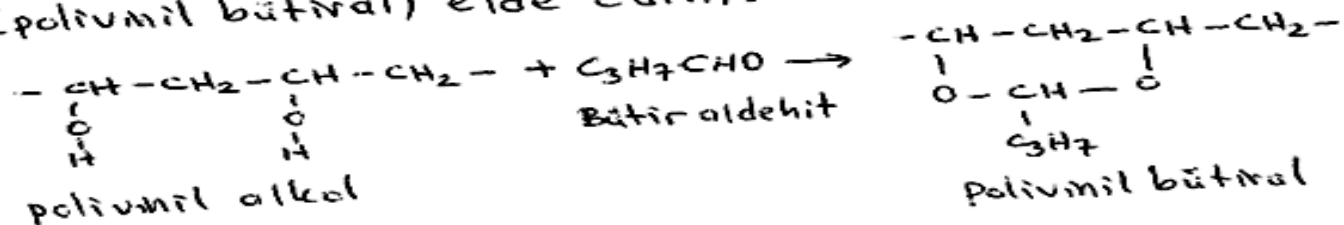
polivinil asetat (pVA), çok az miktarda su ile baz ile ren bir ortamda alkol ile reaksiyona sokulur. Asetil grupları, hidroksil grupları ile yer değiştirilerek polivinil alkol oluşur.



polivinil alkol, vinil alkol monomeri asetaldehitin end şeklinde bulunduğu için doğrudan polimerleştirilemez.

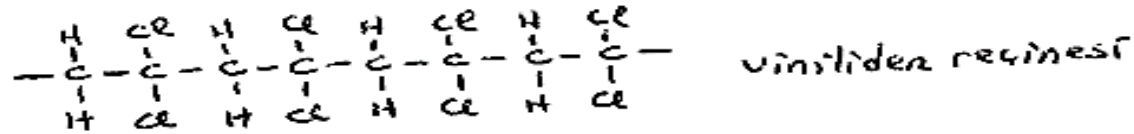
polivinil alkol, suda çözünen ve su tarafından plastikleştirilen tek plastiktir.

- polivinil alkol, H_2SO_4 veya HCl gibi bir asit katalizörü beraberinde bir aldehit ile ısıtılarak tipik bir asetal (polivinil bütiral) elde edilir.

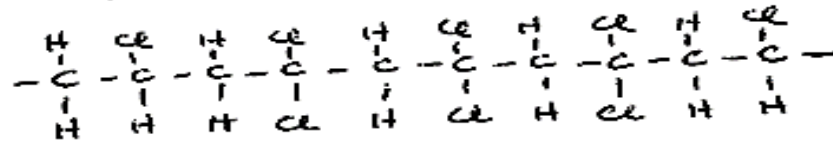


• Viniliden reçineleri:

Bu sınıfı oluşturan reçineler 1940'da ilk kez, monomerik viniliden klorür ($\text{CH}_2=\text{CCl}_2$) veya viniliden florürün ($\text{CH}_2=\text{CF}_2$) polimerizasyonu ile elde edilmiştir.

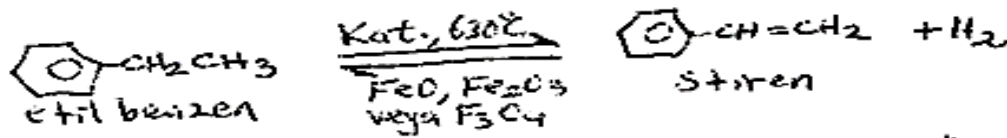


veya monomer, vinil klorür ile yeni bir ürün vermek üzere kopolimerize edilebilir:



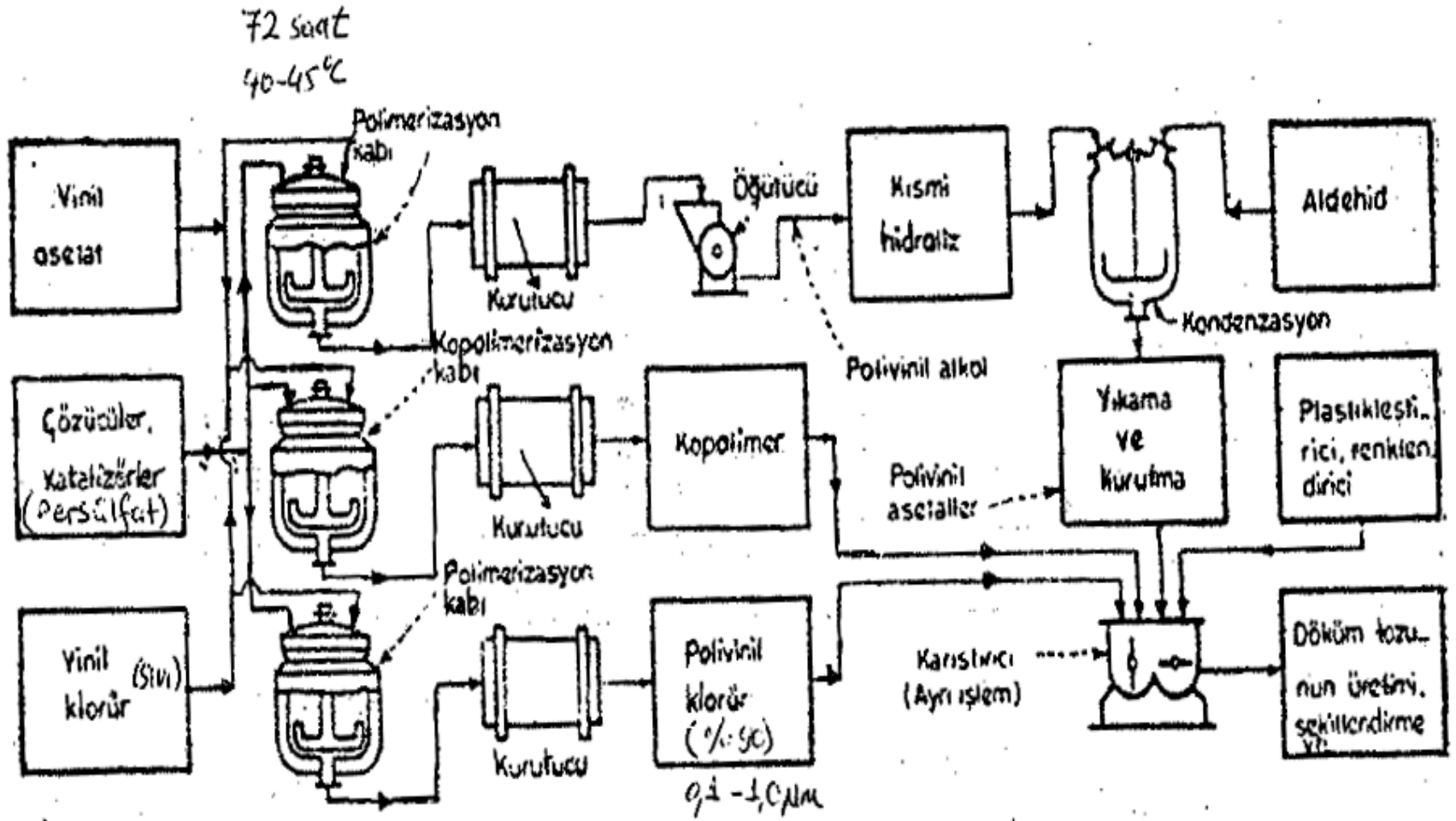
8.3. Stiren Reçineleri

Monomerik stiren; etilen ve benzenden elde edilen etilbenzenin, pirolizi-dehidrojenasyonu ile elde edilir.



(phys. chem., 2000, 2, 5314-5319)

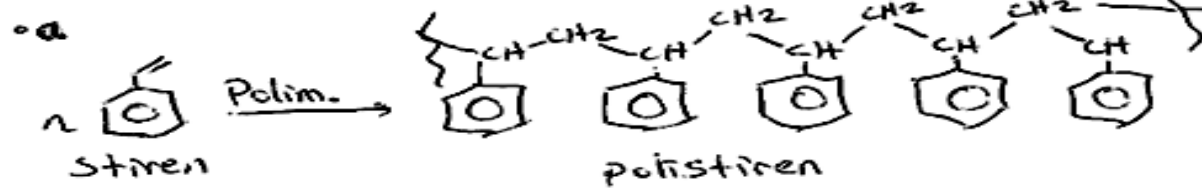
Stirenin polimerleşmesinde, monomerin saflığı ve sıcaklık önemlidir. Orta sıcaklıklarda katalizör olmadan elde edilen polimerin molekül kütlesi büyüktür ve güzel-



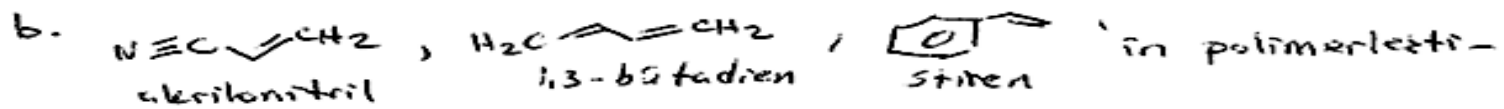
Şekil 6.9. Polivinil reçinelerinin üretimi için akım diyagramı.

oldukça viskozdur. Sıcaklık artırıldığında, benzil peroksit, oksijen veya kalay klorür gibi katalizörler ilave edildiğinde ortalama kütle ve viskozite azalır. 80-85% de, 40-60 saat süre ile paslanmaz çelik kaplarda yapılan polimerleştirme reaksiyonu sonucunda, %35-45 dönüşüm sağlanmıştır. Enimiş halde elde edilen polimer, soğutularak parçalanır.

Stiren monomer olarak; polistiren^a, akrilonitril-bütadien-stiren^b



(ABS), stiren-bütadien-kauçuğu (SBR)^c, stiren-bütadien-lateks, SIS (Stiren-izopren-stiren) ve dayanmış poliester plastikleri üretiminde kullanılır. Bu maddeler lastik, izolasyon, fiberglas, boru ve otomobil parçaları ile gıda kaplarında kullanılır.

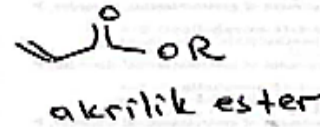
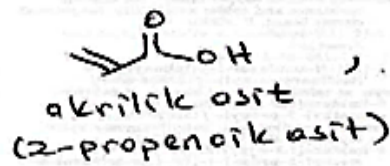


rilmesiyle elde edilen bir kopolimerdir.

c. bütadien ve Stirenden potasyum persülfatla radikalik olarak polimerleştirme reaksiyonu ile elde edilen bir kauçuktur, oto dış lastikleri yapılabilir.

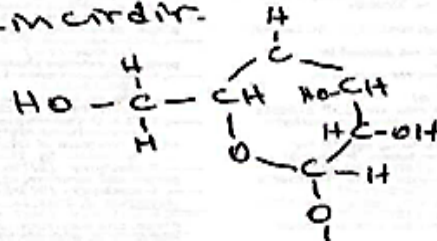
3.4. Akriklik Reçimeler ve plöstikler

Akriklik asidin, metil, etil ve butil esterleri ile metakriklik asitlerin; ısı, ışıık ve peroksit etkisiyle polimerleştirilmesiyle elde edilir. Reaksiyon ekzotermiktir. Sıcaklık ve katalizör derişiminin artmasıyla moleküler kütle azalır. polimer, kristal olmayan yapıda ve berraktır. Elde edilen polimer; hafif, berrak ve kolay işlenebilme özelliklerinden dolayı geniş bir alanda kullanılmaktadır. optik özellikleri mükemmeldir, bu sebeple kameralarda, cihazlarda ve lenslerde kullanılır. Yine, dielektrik gücünün iyi olması da, yüksek-voltaj hatlarında ve kablo tutturucularında kullanılmasında tercih sebebi olmuştur. Emülsiyonları, tekstil ve boyalarda kullanılır.



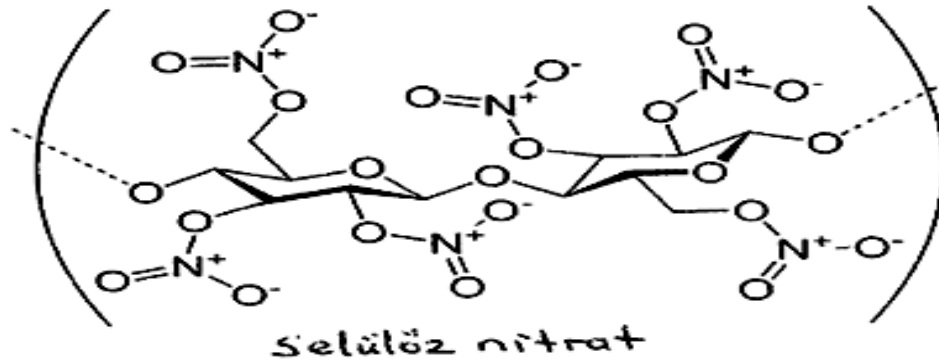
9. DOĞAL ÜRÜNLER

9.1. Selölöz türevleri : Selölöz, glükozidik birimlerden oluşan bir zincirdir.



uzun zincirler, 3000-3500 birimden oluşur. Dayanıklı ve esnektir.

• Selülöz nitrat : Selülözün nitrasyonu ile elde edilir. pat-
lojici özelliği sebebiyle özellikle, dumansız barut olarak
kullanılır. Ayrıca, kağıt ve membran olarak da kullanılmaktadır.
Çözücü ve plastikleştirici maddeler katılarak, basınç altında
plastikleştirilerek, kalıp, şerit ve çubuk şeklinde kalıplanır.
Elde edilen plastiklerin ticari ismi "Selüloid = celluloid" 'dir.
İzlenebilir, suya dirençli ve dayanıklıdır.



• Selülöz asetat : Selülözün asetat esteridir. Kısmen
hidrolizlenerek, di- ve tri-ester arasında bulunur ve as-
etonda çözünen ürün verir. Bu esterler; plastikleştiriciler, bo-
yalar, pigmentler ve arzu edilen plastik yapısına bağlı
olarak çeşitli bileşenlerle karıştırılarak işlenir.

En önemli özellikleri; mekanik direnci, boyanabilir olması,
suydamlık, kalıplanma yeteneği, yüksek dielektrik gücü
ve ısıya direncidir. Ancak, neme karşı direnci zayıftır.

etil selüloz plastikleri: Selüloz eteridir. Ticari olanları, selüloz zincirinde bulunan her glikozit birimi için 2,4 ve 2,5 arasında etoksi grubu içerir. Eterler, odun hamuru veya pamuk doküntülerinin %50'lik NaOH çözeltisiyle etkileştirilmesi ile elde edilir. oluşan alkali selülozler, etil klorür veya etil sülfat ile alkillenenebilir.

Etil selüloz plastikleri, kalıplanabilir veya işlenebilir özelliktedir. Düşük sıcaklıklarda esnektir, ısıya dayanıklı ve termoplastiktir. Ayrıca, kararlı ve dielektrik gücü yüksektir. Suda çözünmez olması ilave olarak viskoz çözelti oluşturma özelliği sebebiyle tekstil, gıda ve yapı malzemesi endüstrilerinde "koagülant" olarak kullanılır.

Şellak (Bkn. Bölüm 3): *Kerria Lacca* adı verilen böcekler tarafından oluşturulan reçemsi maddedir. Bu böcekler, derilerinde bulunan salgı keseciklerinden ham lak üretirler. Bu lak, benzer yapıdaki kimyasalların katı bir çözeltisidir. Lak bazlıca iki maddeden oluşur; sert ve yumuşak reçme. Şellak, hem termoplastik hem de termosetling özelliğine sahip olduğu için eşsiz bir plastiktir. ısıtılarak olgunlaştırılması sonucunda, mekanik ve elektriksel gücü artırılabilir. Dikkat çeken özelliklerinden bazıları; düşük

dielektrik sabiti, yüksek dielektrik direnci yapışma, sertlik, düşük ısı iletkenlik, kolay kalıplanabilme, yağ dalgulara yatkınlık, kırılcımlanma (ark) direnci, purlaklık (camsi yapı) ve olgunlaştırıldığında yağ direncidir.

Bu özellikleriyle; koruyucu kaplamalar, yapıştırıcılar ve elektrik izolasyonları gibi alanlarda kullanılmaktadır.

9.3. Lignin plastikleri

Ağaçlarda bulunan lignin bağı, yüksek basınçlı buhar ile kırılarak lignin aktifleştirilir. Bu şekilde elde edilen ürün plastik bağlayıcı olarak kullanılabilir.

9.4. Laminatlar ve köpüksî (süngerimsi) plastikler

Laminat terimi, ince bir plastik veya tohta tabakasıyla kaplama yapılmış malzemeyi ifade eder. Laminat plastikler, termosetting reçinelerden (melamin, epoksi, doymamış poliestere, silikon ve daha çok fenolikler) yapılmaktadır. Dolgu maddesi olarak, cam, karbon, metal ve bazı polimerler gibi lifli yapıdaki bileşenler kullanılır. Reçine, alkol veya su gibi uygun bir çözücüde çözülür-ek dolgu maddeleri emdirilir. Fırında kurutularak kısmen polimerize edilir. 130-175°C ve 6500-17200 kPa basınç altında preslenerek kalıplanır.

• Süngerimsi (foamed) veya gözenekli plastiklerin iki türü vardır: kapalı hücre ve açık hücre. Kapalı hücrede, her hücre tamamen kapalı iken açık olanda ise hücreler süngerimsi bir yapı oluşturur, yani iğne geçirmiştir. Bu tür plastikler, polimerleşme reaksiyonu sırasında ortamdan gaz geçirilerek veya ortamda köpük oluşturan bir katkı ilave edilip ısıtılarak elde edilir. Köpük oluşturan madde olarak genellikle, CO_2 ve N_2 gazları ile ısıtıldığı zaman CO , N_2 ve NH_3 veren, azodikarbonat kullanılır.

Bilinen köpük reçemeler, polistiren ve poliüretandır. Ancak, bütün termoplastiklerden köpük şeklinde reçine elde edilebilir.

Esnek, yarı-esnek ve esnek olmayan köpüklerin yoğunluğu $1,6 - 960 \text{ kg/m}^3$ arasında değişir. 100 kg/m^3 'ün altındaki yoğunluklardaki esnek köpükler, mobilya ve otomotiv uygulamalarında; esnek olmayanlar ise genellikle izolasyon (yalıtım) malzemesi olarak kullanılır.



- BÖLÜM SONU