

79085

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK DARBE DİRENÇLİ POLİSTİREN
VE KRİSTAL POLİSTİREN
KARIŞIMLARININ İNCELENMESİ**

Kimya Yüksek Müh. İsa TAŞKIRAN

**F. B. E. Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

79085

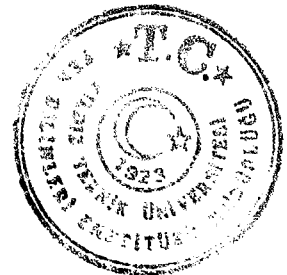
**Tez Savunma Tarihi
Tez Danışmanı
Jüri Üyeleri**

**: 22 Mayıs 1998
: Doç. Dr. Ferdane YILMAZ (YTÜ)
: Prof. Dr. Saadet ÖZGÜMÜŞ (İÜ)
: Prof. Dr. Tuncer ERCİYES (İTÜ)**

[Handwritten signatures]

İSTANBUL , 1998

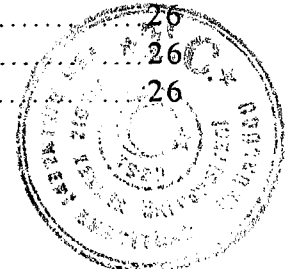
**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANLARI MERKEZİ**



İÇİNDEKİLER

Sayfa

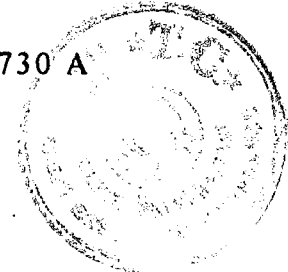
SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTMA LİSTESİ.....	ii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	v
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİ.....	6
2.1 Polimerleşme ve Polimer Türleri.....	6
2.1.1 Serbest radikal polimerleşmesi.....	8
2.1.2 Anyonik polimerleşme.....	12
2.1.3 Katyonik polimerleşme.....	12
2.1.4 Koordinasyon kompleks polimerleşmesi.....	13
2.2 Kopolimerleşme.....	14
2.2.1 Polis(tiren-ko-akrilonitril) (SAN).....	14
2.2.2 Poli(stiren-ko-metil metakrilat) (SMMA).....	14
2.2.3 Akrilonitril-butadien-stiren terpolimeri (ABS).....	15
2.2.4 Poli(stiren-ko-maleik anhidrid) (SMA).....	15
2.2.5 Poli(stiren-ko-divinil benzen).....	15
2.2.6 Poli(stiren-ko- α -metilstiren) (SAMS).....	16
2.2.7 Yüksek darbe dirençli polistiren.....	16
2.3 Polimer Üretim Prosesleri.....	18
2.3.1 Kütle polimerleşmesi.....	18
2.3.2 Çözelti polimerleşmesi.....	19
2.3.3 Süspansiyon polimerleşmesi.....	19
2.3.4 Emülsiyon polimerleşmesi.....	21
2.4 Polistirenin Özellikleri.....	22
2.4.1 Mekanik özellikler.....	22
2.4.2 Elektriksel ve ısı özellikler.....	24
2.4.3 Çevresel etkilere direnç ve kimyasal özellikler.....	25
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	26
3.1 Kullanılan Maddeler.....	26
3.2 Kullanılan Aletler ve Yapılan Testler.....	26
3.2.1 İki litrelik cam reaktör ve düzeneği.....	26
3.2.1.1 İki litrelik cam reaktör.....	26



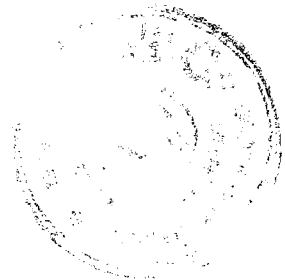
3.2.1.2	İki litrelik süspansiyon tankı.....	28
3.2.1.3	Termostat.....	28
3.2.1.4	Karıştırıcı.....	28
3.2.1.5	Stiren besleme kabı.....	29
3.2.1.6	Başlatıcı besleme kabı.....	29
3.2.1.7	Termokupl.....	29
3.2.1.8	Sıcaklık göstergesi ve kontrolörü.....	29
3.2.1.9	Numune alma vanası.....	29
3.2.1.10	Vakum ve azot hatları.....	30
3.2.1.11	Basınç göstergesi.....	30
3.2.2	Yirmi litrelik metal reaktör ve düzeneği.....	30
3.2.2.1	Yirmi litrelik metal reaktör.....	30
3.2.2.2	Beş litrelik süspansiyon tankı.....	30
3.2.2.3	Termostat.....	30
3.2.2.4	Karıştırıcı.....	32
3.2.2.5	Stiren besleme kabı.....	32
3.2.2.6	Başlatıcı besleme kabı.....	32
3.2.2.7	Termokupl ve sıcaklık göstergesi.....	32
3.2.2.8	Numune alma vanası.....	32
3.2.2.9	Üç yollu selenoid vana.....	33
3.2.2.10	Sıcaklık kontrolörü.....	33
3.2.3	Viskozimetreler ve viskozite ölçümleri.....	33
3.2.4	Santrifüj.....	34
3.2.5	Kurutucu.....	34
3.2.6	Viskozimetreler ve viskozite ölçümleri.....	34
3.2.7	Enjeksiyon makinası ve enjeksiyonla kalıplama.....	35
3.2.8	Brabender plasticorder ekstruderi ve ekstrüzyon.....	35
3.2.9	Plastometre ve erime akış indisi ölçümü.....	35
3.2.10	Vicat yumuşama sıcaklığı.....	36
3.2.11	Isı ile bükülme sıcaklığı.....	36
3.2.12	Çekme testi.....	36
3.2.13	Bükülme direnci.....	37
3.2.14	Izod darbe direnci.....	37
3.2.15	Elekler ve elek analizi.....	37
3.2.16	Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ve yapılan ölçümler.....	38
3.2.17	Polimerin dönüşüm miktarının belirlenmesi.....	38
3.3	DeneySEL Yöntemler.....	38
3.3.1	Ön çalışma.....	38
3.3.2	Yüksek darbe dirençli polistiren üretimi.....	39
3.3.2.1	İki litrelik cam reaktörde yapılan çalışmalar.....	41
3.3.2.2	Yirmi litrelik metal reaktörde yapılan çalışmalar.....	45
3.3.3	Brabender plasticorder ekstruderinde Asaprene 730 A kauçuğu ile kristal polistirenin karıştırılması.....	48
3.3.4	Brabender plasticorder ekstruderinde Asaprene 730 A kauçuğu, kristal polistiren ve inorganik dolgu	



	maddelerinin karıştırılması.....	49
4.	SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	52
4.1	Petkim Ürünü Yüksek Darbe Dirençli Polistiren (A-825 E) ile Kristal Polistirenden (K-560) Ön Çalışma İçin Hazırlanan Karışımlar.....	52
4.2	İki litrelik Cam Reaktörde Asaprene 730 A Kauçuğu Kullanılarak Üretilen Yüksek Darbe Dirençli Polistiren ve Kristal Polistiren (K-560) ile Karışımları.....	53
4.3	Yirmi Litrelik Metal Reaktörde Asaprene 730 A Kauçuğu Kullanılarak Üretilen Yüksek Darbe Dirençli Polistirenler	55
4.4	Yirmi Litrelik Reaktörde Buna CB HX 528 C Kullanılarak Üretilen Yüksek Darbe Dirençli Polistirenler ve Kristal Polistiren ile Karışımları.....	56
4.5	Brabender Plasticorder Ekstruderinde Asaprene 730 A Kauçuğu ile Kristal Polistiren (K-560) Kullanılarak Hazırlanan Karışımlar.....	58
4.6	Brabender Plasticorder Ekstruderinde Asaprene 730 A Kauçuğu, Kristal Polistiren (K-560) ve İnorganik Dolgu Maddeleri Kullanılarak Hazırlanan Karışımlar.....	58
4.7	Yirmi Litrelik Reaktörde Üretilen Yüksek Darbe Dirençli Polistirenin, Kristal Polistiren (K-560) Katılarak Hazırlanan Karışımlarının ve Asaprene 730 A Kauçuğu ile Kristal Polistirenin Doğrudan Karıştırılması İle Hazırlanan Karışımların Mekanik Test Sonuçlarının Karşılaştırılması.....	59
4.8	Asaprene 730 A Kauçuğu Kullanılarak İki Litrelik Reaktörde Üretilen Yüksek Darbe Dirençli Polistirenler, Kristal Polistiren (K-560) Katılarak Hazırlanan Karışımları ve Brabenderde Asaprene 730 A ile Kristal Polistirenin Karıştırılması ile Hazırlanan Karışımların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Termogramlarının Karşılaştırılması.....	61
5.	GENEL DEĞERLENDİRME.....	68
5.1	Yüksek Darbe Dirençli Polistiren Üretim Kapasitesinin Arttırılması.....	68
5.2	Mekanik Özellikleri Yüksek Olan Yüksek Darbe Dirençli Polistirenlerin Eldesi.....	68
5.3	Yüksek Darbe Dirençli Polistirenin Maliyetinin Düşürülmesi.....	71
5.4	Üç Farklı Polistiren Türü Olan Yüksek Darbe Dirençli Polistiren, K-560 ve K-500'ün Aynı Anda Üretilmesi.....	71
5.5	Brabender Plasticorder Ekstruderinde Asaprene 730 A	

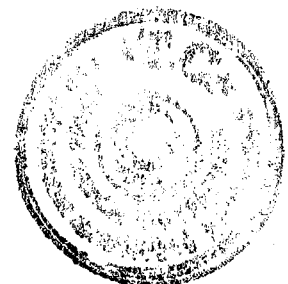


5.6	Kauçuğu ile Kristal Polistirenin (K-560) Karıştırılması....	72
	Brabender Plasticorder Ekstruderinde Asaprene 730 A	
	Kauçuğu, Kristal Polistiren (K560) ve İnorganik Dolgu	
	Maddelerinin Karıştırılması.....	72
	KAYNAKLAR.....	73
	ÖZGEÇMİş.....	77



SİMGE LİSTESİ

f	Başlama etkinlik faktörü
I	Başlatıcı
k_{td}	Orantısız sonlanma reaksiyonu hız sabiti
k_{tr}	Birleşme ile sonlanma reaksiyonu
k_t	Sonlandırma basmağının toplam hız sabiti
k_d	Başlatıcının parçalanma hız sabiti
k_i	Başlama hız sabiti
k_p	Çoğalma hız sabiti
r	Polimerleşme hızı
r_i	Başlama hızı
r_p	Çoğalma hızı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı



KISALTIMA LİSTESİ

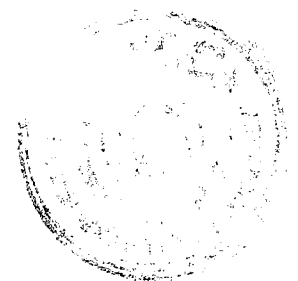
ABS	Akrilonitril-butadien-stiren
A-825 E	Petkim ürünü yüksek darbe dirençli polistiren
CBR	Cis butadien kauçuğu
CMDMS	Sikloheksilmetil dimetoksi silan
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre (differential scanning calorimeter)
DVB	Divinil benzen
HIPS	Yüksek darbe dirençli polistiren (High impact polystyrene)
K-500	Petkim ürünü erime akış indisi yüksek kristal polistiren
K-560	Petkim ürünü erime akış indisi düşük kristal polistiren
PBR	Polibutadien kauçuğu
SAMS	Poli(stiren-ko- α -metilstiren)
SAN	Poli(stiren-ko-akrilonitril)
SMA	Poli(stiren-ko-maleik anhidrit)
SMMA	Poli(stiren-ko-metil metakrilat)
TBP	Tersiyer butil perbenzoat
TDM	Tersiyer dodesil merkaptan
TEM	Geçirgen elektron mikroskobu (Transmission electron microscope)
TSP	Trisodyum fosfat
YDDPS	Yüksek darbe dirençli polistiren



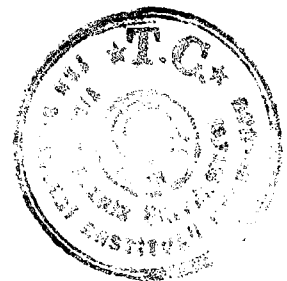
ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1	Polimerlerde gerileme karşılık uzamanın değişiminin şematik olarak gösterilmesi.....	23
Şekil 3.1	İki litrelik cam reaktör ve düzenekleri.....	27
Şekil 3.2	Yirmi litreli metal reaktör ve düzenekleri.....	31
Şekil 3.3	İki litrelik cam reaktörde Asaprene 730 A kauçuğu kullanılarak üretilen, farklı oranlarda kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirenlerin DSC termogramlarının ikinci taramaları.....	43
Şekil 3.4	İki litrelik cam reaktörde Asaprene 730 A kauçuğu kullanılarak üretilmiş olan % 8.96 kauçuk içeren ürüne kristal polistiren karıştırılarak hazırlanan karışımların DSC termogramlarının ikinci taramaları.....	44
Şekil 3.5	Brabender plasticorder ekstruderinde Asaprene 730 A kauçuğu ve kristal polistirenin karıştırılması ile hazırlanan karışımların DSC termogramlarının ikinci taramaları.....	50
Şekil 4.1	Farklı şekillerde hazırlanmış yüksek darbe dirençli polistirenlerin Izod darbe dirençlerinin kauçuk miktarı ile değişiminin karşılaştırılması.....	60
Şekil 4.2	Farklı şekillerde hazırlanmış yüksek darbe dirençli polistirenlerin akmada gerilme dirençlerinin kauçuk miktarı ile değişiminin karşılaştırılması.....	62
Şekil 4.3	Farklı şekillerde hazırlanmış yüksek darbe dirençli polistirenlerin kopmada gerilme dirençlerinin kauçuk miktarı ile değişiminin karşılaştırılması.....	63
Şekil 4.4	Farklı şekillerde hazırlanmış yüksek darbe dirençli polistirenlerin bükülme dirençlerinin kauçuk miktarı ile değişiminin karşılaştırılması.....	64
Şekil 4.5	Farklı şekillerde hazırlanmış yüksek darbe dirençli polistirenlerin camsı geçiş sıcaklıklarının kauçuk miktarı ile değişiminin karşılaştırılması.....	66
Şekil 5.1	Petkim polistiren fabrikasında mevcut dört reaktörde yüksek darbe dirençli polistiren (A-825 E) üretilmesi durumunda üretim kapasitesi.....	69
Şekil 5.2	Petkim polistiren fabrikasında mevcut dört reaktörden ikisinde yüksek darbe dirençli polistiren, ikisinde kristal polistiren üretilmesi durumunda üretim kapasitesi.....	69



Şekil 5.3 Petkim polistiren fabrikasında mevcut dört reaktörden birincisinde yüksek darbe dirençli polistiren, ikinci ile üçüncüde kristal polistiren (K-560) ve dördüncüde bir başka tür kristal polistiren (K-500) üretilmesi durumunda üretim kapasitesi.....71



ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2.1 Kauçuk tanecik büyüklüğü ile darbe direnci değişimi.....	17
Çizelge 3.1 Kullanılan kauçukların (polibutadien) özellikleri....	28
Çizelge 3.2 Petkim ürünü yüksek darbe dirençli polistiren (A-825 E) ile kristal polistirenin (K-560) ve bunların karışımlarının mekanik ve ısı testlerinin sonuçları.	39
Çizelge 3.3 Yüksek darbe dirençli polistiren üretiminde kullanılan reçete.....	40
Çizelge 3.4 İki litrelik reaktörde Asaprene 730 A kauçuğu kullanarak üretilen yüksek darbe dirençli polistiren (YDDPS) ile kristal polistirenin (K-560) ve bunların karışımlarının mekanik ve ısı test sonuçları.....	42
Çizelge 3.5 Yirmi litrelik reaktörde Asaprene 730 A kauçuğu kullanarak üretilen, farklı oranlarda kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirenlerin özellikleri ile mekanik ve ısı test sonuçları.....	45
Çizelge 3.6 Yirmi litrelik reaktörde Buna CB HX 528 C kauçuğu kullanarak üretilen, farklı oranlarda kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirenlerin özellikleri ile mekanik ve ısı test sonuçları.....	46
Çizelge 3.7 Yirmi litrelik reaktörde Buna CB HX 528 C kauçuğu kullanarak üretilen % 9.00 kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistiren ile kristal polistiren (K-560) karışımlarının ve Petkim ürünü A-825 E'nin mekanik ve ısı test sonuçları.....	48
Çizelge 3.8 Brabender plasticorder ekstruderinde Asaprene 730 A kauçuğu ile kristal polistirenin (K-560) karıştırılması ile hazırlanan karışımların mekanik ve ısı test sonuçları.....	49
Çizelge 3.9 Brabender plasticorder ekstruderinde Asaprene 730 A (% 6) ile kristal polistirenin (K-560) ve inorganik dolgu maddelerinin (% 2 feldispat veya kuarts) karıştırılması ile hazırlanan karışımların mekanik ve ısı test sonuçları.....	51



ÖZET

Polistiren-graft-polibutadien ve polistirenin bir karışımı olan yüksek darbe dirençli polistirenin, fabrika ölçeğinde ek bir yatırım yapılmaksızın, üretim kapasitesinin arttırılması amaçlanmıştır.

Önce, bir reaktörde çeşitli yüksek darbe dirençli polistiren örnekleri üretildi. Sonra, % 9.0 polibutadien içeren yüksek darbe dirençli polistiren, kristal polistiren ile karıştırılarak farklı polibutadien içerikli çeşitli örnekler hazırlandı. Örneklerin Izod darbe direnci değerleri rutin fabrika üretimindeki % 5.8 polibutadien içeren yüksek darbe dirençli polistireninkinden daha yüksek bulundu.

Ayrıca, örneklerle aşağıdaki mekanik ve ısı testler ile diferansiyel taramalı kalorimetri uygulandı: erime akış indisi, Vicat yumuşama sıcaklığı, ısı ile bükülme sıcaklığı, akmada gerilme direnci, kopmada gerilme direnci, kopmada uzama ve bükülme direnci.

Yüksek polibutadien içerikli yüksek darbe dirençli polistiren ve kristal polistirenin çeşitli oranlarda karıştırılması ile hem istenen mekanik özelliklere sahip çeşitli ürünlerin elde edilebileceği hem de fabrikanın mevcut üretim kapasitesinin % 30 arttırılabileceği sonucuna varıldı.



ABSTRACT

It was aimed to increase the production capacity of high impact polystyrene which is a mixture of polystyrene-graft-polybutadiene and polystyrene in the plant-scale without an additional investment.

At first, it was produced several high impact polystyrene samples with high polybutadiene content in a reactor. Later, it was prepared various samples in different polybutadiene content by blending high impact polystyrene containing 9.0 percent polybutadiene with crystal (general purpose) polystyrene. The values of Izod impact strength of the blends were found higher than that of the high impact polystyrene containing 5.8 percent polybutadiene in the routine plant production.

In addition, the following mechanical and thermal tests as well as differential scanning calorimetry were applied to the samples: melt flow index, Vicat softening point, heat distortion temperature, tensile strength at yield, tensile strength at break, elongation at break, and flexural strength.

It was concluded that both various products with desirable mechanical properties could be obtained and production could be increased as 30 percent of the present plant capacity by blending high impact polystyrene with high polybutadiene content and crystal polystyrene at various ratios.



1. GİRİŞ

Radikal polimerleşme yöntemi ile üretilen polistiren darbelere karşı dayanıksızdır, kolayca kırılır. Kolay işlenebilirliği, mükemmel elektriksel özellikleri, yüksek çekme direnci gibi iyi özelliklerinin yanında olumsuz olan kırılabilirliğinin azaltılması için bazı yöntemler uygulanmaktadır. Uygulanan yöntemler, molekül ağırlığının artırılması, darbe direncini artırıcı katkıların ilavesi, kopolimerleşme, kauçuk kullanarak aşılı (graft) polimer üretilmesidir. Aşılı polimer üretiminde kullanılan kauçuk genellikle polibutadien olduğundan bu çalışmada polibutadien kauçuğu yerine kauçuk terimi kullanılmıştır.

Kauçuk kullanılarak üretilen aşılı polimere yüksek darbe dirençli polistiren (YDDPS) veya antişok polistiren adı verilmektedir. Üretilmesi için kauçuk, stiren içersinde çözöldükten sonra sıcaklık ve başlatıcı yardımı ile % 30 dönüşöme kadar polimerleştirilir. Bu sırada kritik bir dönüşüm noktası vardır ki buna faz dönüşümü denilmektedir. Reaksiyonun başında, monomer dönüşümü % 10-15 olana kadar sistemin viskozitesi artar. Belirli bir noktada faz dönüşümü olur ve viskozite düşer. Faz dönüşümünden önce devamlı faz stiren-kauçuk fazı iken faz dönüşümünden sonra devamlı faz stiren içersinde çözönmüş polistirendir. Kütle (bulk) polimerleşmesi devresi denilen bu aşamadan sonra süspansiyon yapıcılar ve su ilave edilerek süspansiyon polimerleşmesi aşamasına geçilir ve reaksiyon tamamlandıktan sonra ürün alınır.

Yüksek darbe dirençli polistiren buzdolabı ve banyo aksesuarları, askı, bardak, profil levhalar, televizyon kabini, bilgisayar klavyesi, oyuncak, yoğurt kabı, video ve teyp kasetlerinin yapımında kullanılan bir polimerdir.



Polimerin Izod darbe direnci üzerine başlatıcı konsantrasyonunun etkisi Roth (1974a) tarafından incelenmiştir. İnceleme sonucunda başlatıcı konsantrasyonunun azalması ile darbelere karşı polistirenin direncinin arttığı saptanmıştır. Benzoil peroksit konsantrasyonu % 0.10'den % 0.55'e artarken darbe direnci 240 J/m'den 60 J/m'ye düşmüştür. Roth (1974b) yüksek darbe dirençli polistirenin Izod darbe direnci üzerine kauçuk konsantrasyonunun etkisini de % 5-25 oranında lateks kullanarak incelemiş ve sonuçta lateks konsantrasyonu ile Izod darbe direncinin doğru orantılı olarak arttığını gözlemiştir.

Yüksek darbe dirençli polistirenin özellikleri, kauçuk taneciklerinin sayısına, büyüklüğüne ve karakterine de bağlıdır. Bender (1965) kauçuk taneciklerinin nasıl dağıldığını, büyüklüklerinin nasıl kontrol edileceğini belirlemeye çalışmıştır. Deneyler, kauçuk taneciklerinin boyutu 0.2-0.4 μm arasında olduğunda, polimerin 22 J/m gibi düşük darbe dirençlerinde kırıldığını göstermiştir. Yüksek darbe dirençli polistirenin içerisindeki kauçuk taneciklerinin boyutu 1-15 μm arasında ise darbe direnci 82 - 137 J/m olmaktadır. Kauçuk taneciklerinin 15 μm 'den büyük olmaları durumunda ise ekstruderlerde üretilen levhalarda tanecik şeklinde istenmeyen görüntülere sebep olmaktadır.

Yüksek darbe dirençli polistirende devamlı faz ve dağılmış fazın bileşimi ve devamlı fazın molekül ağırlığı ile morfolojinin değişimi Cigna (1970) tarafından incelenmiştir. İnceleme sonucunda, makaslama (shear) modülünün literatürde belirtildiği gibi kauçuk içeriğine bağlı olmayıp, dağılmış fazdaki kauçuk içeriğine bağlı olduğu, dağılmış fazın tanecik büyüklüğü ve devamlı fazın molekül ağırlığının çok fazla etkili olmadığı belirtilmiştir. Aynı yazar polimer moleküllerinin birbirine çapraz bağlanarak oluşturduğu sonsuz ağ yapı olan jel miktarının, çapraz bağlanma derecesinin ve kauçuk fazın tanecik büyüklüğünün yüksek darbe dirençli polistirene etkisini araştırmıştır (Cigna, 1976).

Jelleşme

polimerleşme sistemi akışkanlığını kaybedip görülebilir çözülmez fraksiyonun gözleendiği zaman oluşmaya başlamaktadır (Ođian, 1981). Yapılan araştırmada darbe direncinin jel içeriğinin artması ile orantılı olarak arttığı gözlenmiştir. Ancak jel taneciklerinin büyüklüğü de darbe direncini etkilemektedir. Yüksek darbe dirençli polistiren üretiminde kullanılan polibutadien kauçuğunun yapısında bulunan vinil 1-2 miktarının artması, aşılama derecesini ve dönüşümü artırmaktadır (Riess vd., 1977). Kauçuk tanecik büyüklüğünü etkileyen faktörleri belirlemek için, değişik karıştırıcı hızları, farklı kauçuklar ve miktarları Silberberg (1978) tarafından incelenmiştir. Karıştırma hızının artırılması tanecik büyüklüğünü azaltmakta, tanecik büyüklüğünün azalması ise darbe direncini azaltmaktadır.

Dalal (1982) farklı darbe direncine sahip iki ticari yüksek darbe dirençli polistiren örneğinde yaptığı araştırmada geçirgen elektron mikroskop (transmission electron microscopy) (TEM) görüntüleri ile darbe direnci arasında bir bağıntı tespit edememiştir. Buna karşılık kauçuk katkı polimerlerde son ürün özelliklerinin, makaslama hızı (shear-rate) ile hassas olarak belirlenebildiğini ve darbe direnci ile doğru orantılı olduğunu belirlemiştir.

Başlatıcı tipi ve konsantrasyonu, kauçuğun konsantrasyonu ve karakteri, molekül ağırlığı düzenleyici madde (tersiyer dodesil merkaptan) konsantrasyonu gibi reaksiyon parametrelerinin faz dönüşümüne ve nihai ürün üzerine etkileri Riess (1983) tarafından araştırılmıştır. Başlatıcı konsantrasyonunun artması ile faz dönüşüm noktası daha yüksek dönüşüm değerlerine çıkmakta ve kauçuk tanecik büyüklüğü artmaktadır. Kauçuk konsantrasyonunun artması ile de faz dönüşüm noktası yüksek dönüşüm değerlerine kaymaktadır. Molekül ağırlığı düzenleyici maddenin konsantrasyonunun artması, faz dönüşüm noktasının artmasına sebep olmaktadır.



Farklı tipte ve farklı molekül ağırlığında kauçuklar kullanılarak stirenin polimerleşmesi esnasındaki faz dönüşümü incelenmiştir (Sardelis vd., 1983). Faz dönüşümü, viskozite-dönüşüm (%) eğrisinin maksimumu ve minimumu arasında meydana gelmektedir. Kauçuk miktarı, karıştırma hızı, polimerleşme şartları sabit tutulduğu takdirde, faz dönüşümü daima aynı stiren dönüşümünde başlamaktadır. Karıştırıcı hızının arttırılması ile kauçuk fazın hacmi ve kauçuk tanecik büyüklüğü azalmaktadır. Benzer sonuçlar Wagner (1970) tarafından da gözlenmiştir. Aynı karıştırma hızında, kauçuk tanecik büyüklüğü ve kauçuk fazının hacmi, kauçuk tipine bağlı olarak da değişmektedir. Çözelti viskozitesi yüksek olan kauçuk, stiren içerisinde çözülüp. polimerleştirildiğinde faz dönüşümü uzun sürmekte ve polimerleşmenin tamamlanması zorlaşmaktadır.

Zhiqiang vd., (1986) yüksek darbe dirençli polistirenin polimerleşmesi esnasında viskozitenin düşerek % 7 dönüşüm civarında minimum yaptıktan sonra faz dönüşümüne kadar tekrar yükseldiğini gözlemişlerdir. Faz dönüşümünden önceki viskozite düşmesi iki fazlı sistemin yapısından kaynaklanmaktadır. Polimerleşmeden önce stiren içersindeki kauçuk zincirlerinin gergin halde bulunması sistemin viskozitesini artırmaktadır. Polimerleşmenin başlamasından sonra kauçuk ile polistirenin uyumsuzluğu nedeni ile kauçuk zincirleri yumak şekline dönüşerek sistemin viskozitesinin düşmesine sebep olmaktadır.

Bu çalışmada, üretim süresi uzun olan yüksek darbe dirençli polistirenin kauçuk miktarı çok yüksek olan türünü üretip, bunu üretim süresi kısa olan kristal polistiren ile karıştırarak yüksek darbe dirençli polistiren üretim kapasitesinin artırılması amaçlanmıştır. Bir ön çalışma olarak, yüksek darbe dirençli polistiren ile kristal polistiren karıştırıldığında mekanik ve ısı özelliklerinin ne şekilde değiştiğini gözlemek için, Petkim polistiren fabrikası ürünü yüksek darbe dirençli polistiren ile kristal

polistiren türleri 70/30, 50/50, 30/70 oranlarında karıştırılarak, elde edilen ürünler mekanik ve ısı özellikler açısından incelenmiştir. Elde edilen Izod darbe direnci değerlerinin, bileşenlerin karışımındaki oranına göre hesaplanan ortalama değerinden daha yüksek olmasına dayanarak amaçlanan çalışma ile istenen özelliklerde ürün elde edilebileceğine inanılmıştır. Kauçuk miktarı yüksek olan yüksek darbe dirençli polistiren üretilerek kristal polistiren ile karıştırılmış ve elde edilen örnekler incelenmiştir.



2. GENEL BİLGİ

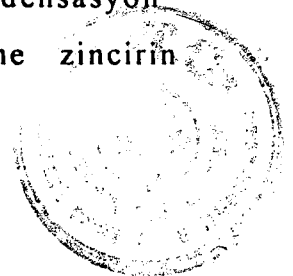
2.1 Polimerleşme ve Polimer Türleri

Polimerler, monomer adı verilen çok sayıda molekülün kimyasal bağlarla bağlanarak oluşturdukları uzun zincirli, yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Monomerlerden başlayarak polimer elde edilmesini sağlayan reaksiyonlara polimerleşme reaksiyonları denilmektedir.

Polimerler kimyasal olarak organik ve inorganik olarak iki grupta toplanabilir (Hazer, 1993). Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere, hidrojen, oksijen, azot, halojen atomlarını içerirler. İnorganik maddelerden oluşan polimerlerin bağ enerjileri genellikle organiklerden yüksektir dolayısıyla bu polimerler daha yüksek ısı ve mekanik dayanıklılık gösterirler.

Polimerler kimyasal yapılarına göre homopolimer, kopolimer, terpolimer gibi sınıflara ayrılırlar. Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerlere “homopolimer” denilmektedir. Stiren grubunun tekrarlandığı kristal polistiren bir homopolimerdir. Polimerler iki farklı monomerden oluşmuşsa “kopolimer” Üç farklı monomer karışımından oluşmuşsa “terpolimer” denilmektedir. Kopolimerler monomerlerin dizilişine göre farklı isimler almaktadırlar. Kopolimer farklı monomerlerin düzensiz olarak birleşmesinden oluşmuşsa “rasgele kopolimer”, birbiri ardına dizilmişse “ardarda kopolimer” denilmektedir. Aşılı kopolimer, ana homopolimer zincirine ikinci bir homopolimerin katılmasıyla, blok kopolimer ise uzun homopolimer parçalarından oluşmaktadır.

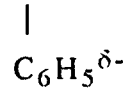
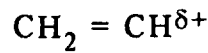
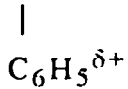
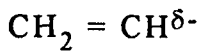
Polimerler sentez yöntemlerine göre de iki sınıfa ayrılmaktadır. Kondensasyon reaksiyonu ile sentezlenen polimerlere “kondensasyon” polimerleri, çift bağı açılması ve monomerlerin birbirine zincirin



halkaları gibi katılması ile oluşan polimerlere “zincir” veya “katılma” polimerleri denilmektedir. Kondensasyon polimerleşmesi, iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküllerin, kondensasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri meydana getirirken çoğu kez su, amonyak, karbondioksit, hidrojen klorür, azot benzeri küçük bir molekülün ayrılması ile yürür. Kaprolaktamdan naylon elde edilmesinde küçük moleüllü ürün ayrılmadığı halde bu sınıfta incelenmektedir. Polimer zincirinin bölünüp yeniden düzenlendiği bazı reaksiyonlar da bu bölüme dahil edilmektedir.

Kondensasyon reaksiyonu fonksiyonlu guruplar tükeninceye kadar sürmektedir. Bu reaksiyonlar denge reaksiyonu olduğundan reaksiyona giren maddelerin ve reaksiyon ürünlerinin miktarını kontrol etmekle reaksiyon istenen yöne kaydırılabilmektedir.

Katılma polimerleri, zincir reaksiyonları ile monomerlerin polimer molekülüne katılmaları ile oluşur. Katılma polimerleşmesinde kullanılan başlıca monomerler vinil ve diendir. Etilen türevleri, $\text{CH}_2=\text{CHX}$ veya $\text{CH}_2=\text{CYX}$ formülleri ile gösterilmektedir. Burada X ve Y substitüe gurupları belirtmektedir. Vinil monomerinin elektron yapısına göre polimerleşme eğilimi değişmektedir. Stiren monomerinin fenil grubu elektron veren ve elektron alan merkez olarak davranabilmektedir.



Bu etkiden dolayı stiren monomeri anyonik, katyonik, koordinasyon kompleks (Ziegler-Natta) ve serbest radikal polimerleşme yöntemleri ile



polimerleşmektedir ve polimerleşme yöntemlerini anlatmak için iyi bir örnektir. Zincir polimerleşmesinde zincir taşıyıcı iyon anyon veya katyon olabildiği gibi çiftleşmemiş bir elektron da olabilmektedir. Zincir taşıyıcı, bir katyon (karbonyum) ise polimerleşme katyonik, bir anyon (karbanyon) ise polimerleşme anyonik olmaktadır. Reaksiyon çiftleşmemiş tek elektron (serbest radikal) ara maddeleri üzerinden yürürse buna serbest radikal polimerleşmesi denilmektedir.

2.1.1 Serbest radikal polimerleşmesi

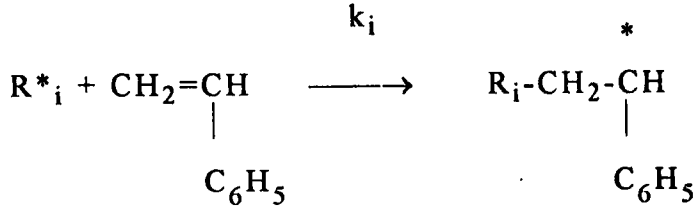
Stirenin serbest radikal polimerleşmesinin endüstriyel önemi vardır. Reaksiyon başlama, çoğalma ve sonlanma aşamalarından geçen bir zincir reaksiyonudur (Svec, 1990).

Başlama

Bu basamakta iki reaksiyon olur. Öncelikle sisteme dışarıdan başlatıcılar ilave edilir. Başlatıcı olarak genellikle inorganik ve organik peroksitler kullanılır. Bunlar ısı, ışık veya iyonlaşma gibi etkilerle parçalanarak radikalleri oluşturur. Başlatıcı parçalandığında oluşan radikal bir zincir büyümesine yol açarsa bu başlatıcıya etkin başlatıcı denir. Başlatıcının etkinliği f etkinlik kesri ile gösterilir ve değeri 0.2 -1 arasında değişir. Oluşan radikaller ikinci basamak olarak stiren monomeri ile reaksiyona girer. Bu basamaktaki reaksiyon hızı birinciden çok hızlıdır.

Monomer olarak stiren kullanılırsa radikal etkisi ile reaksiyon aşağıdaki gibidir. Başlatıcı I, başlatıcının bozunma hız sabiti k_d , başlama reaksiyonu hız sabiti k_i , radikal R^*_i , monomer M ile gösterilirse başlama reaksiyonları:





Reaksiyon aşağıdaki gibi kısaltılarak gösterilebilir:



Başlama basamağı hızı r_i :

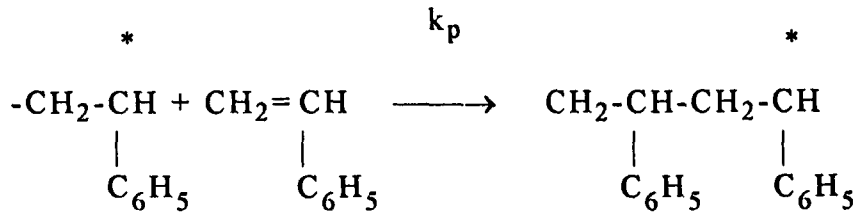
$$r_i = 2fk_d[I] \quad (2.3)$$

Sıcaklığın artması ile başlatıcının parçalanması hızlanır. İki fonksiyonlu başlatıcıların örneğin di-t-butilperbenzoatın kullanılması ile aynı sıcaklıkta polimerizasyon zamanı kısaltılabilir (Kamath, 1981). Stiren monomeri başlatıcının bulunmadığı bir ortamda sıcaklık yardımı ile polimerleştirilebilir. Bu metot bugün ticari olarak kullanılan metotlardan biridir.

Çoğalma

Eşitlik 2.2'deki reaksiyon ile aktif hale gelen stiren monomerleri birbirleri ile reaksiyona girerek çoğalır ve radikal içeren zincirleri oluşturur. Bu reaksiyonlardaki k_p çoğalma reaksiyonunun hız sabitidir.





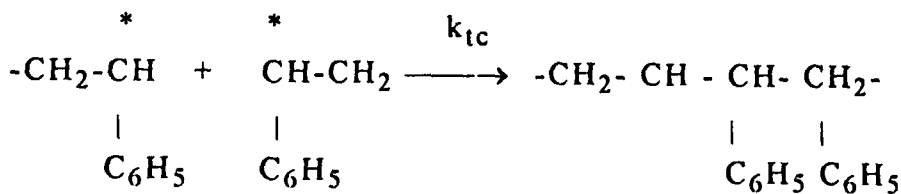
Bu basamakta radikaller ortamdaki monomer molekülleri ile reaksiyona girerek zincirin hızla büyümesini sağlar. Çoğalma reaksiyonunda yüzlerce, binlerce monomer birimi büyüyen zincire katılabilir. polistiren zinciri baş - kuyruk düzeninde şekillenir. Bunun nedeni fenil grubunun sterik olarak yönlendirilmesindendir (Brighton vd., 1979).

$$r = r_p = k_p [M^*] [M] \quad (2.5)$$

Polimerizasyon hızı başlama hızının (r_i), çoğalma hızı (r_p) ile toplamı olarak verilir. r_i değeri r_p den çok küçük olduğundan ihmal edilebilir.

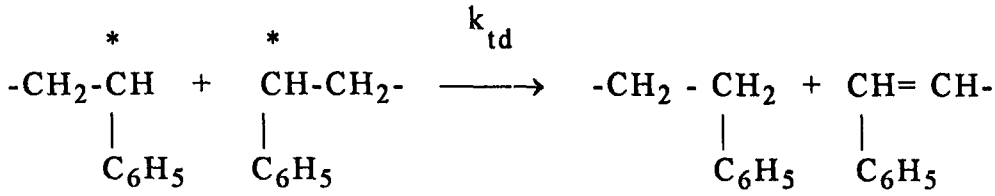
Sonlanma

Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Polimer zincirleri iki polimer radikalden bir polimer molekülü meydana gelmesi ile sonlanır. Bu sonlanmaya birleşme ile sonlanma denir.





Sonlanma basamağı orantısız olarak da gerçekleşebilir. Orantısız sonlanmada, bir radikalde bulunan hidrojen atomu diğer zincire geçer ve iki farklı polimer molekülü meydana gelir. Moleküllerden birisi doymuş hale gelirken diğer molekül çift bağlı olur.



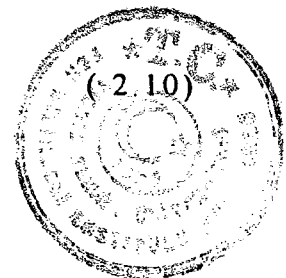
Sonlanma basamağı, aşağıdaki gibi topluca gösterilebilir.



$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.9)$$

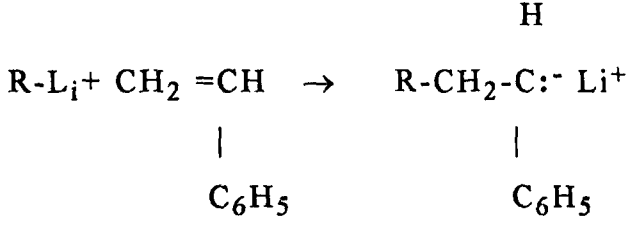
Burada sırayla k_{tc} birleşme ile sonlanma; k_{td} orantısız sonlanma; k_t sonlanma basamağının toplam hız sabitidir. Düşük konsantrasyon ve düşük dönüşüm miktarları için deneysel olarak ispatlanmış olan polimerleşme hız sabiti denklemi yukarıda belirtilen ilişkilerden çıkarılmıştır:

$$r_p = k_p [M] (r_i / 2k_t)^{1/2} \quad (2.10)$$

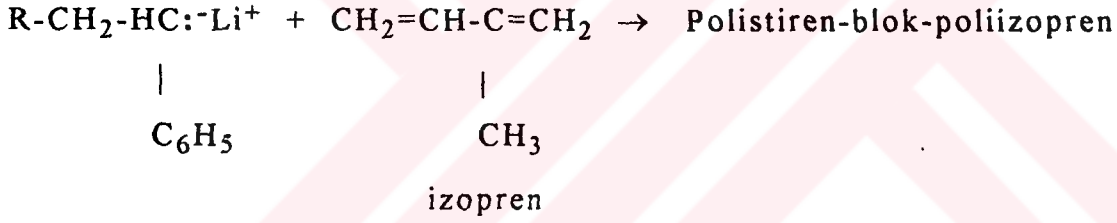


2.1.2 Anyonik polimerleşme

Zincir taşıyıcı iyon anyon ise bu tür polimerleşmeye anyonik polimerleşme denilmektedir. Bu yöntemle homopolimer ve kopolimer elde edilebilir (Szwarc, 1968).



Anyonik polimerleşme ticari olarak blok kopolimer üretiminde de kullanılabilir (Folkes, 1985).

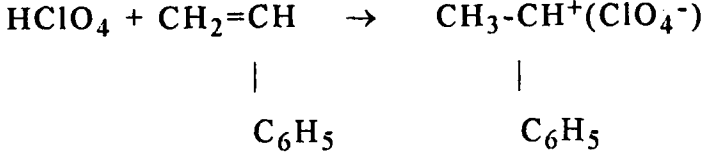


İyonik polimerleşme reaksiyonları serbest radikal gibi başlama, çoğalma, sonlanma basamakları üzerinden yürür. Bazı anyonik polimerleşmelerde sonlanma görünmez.

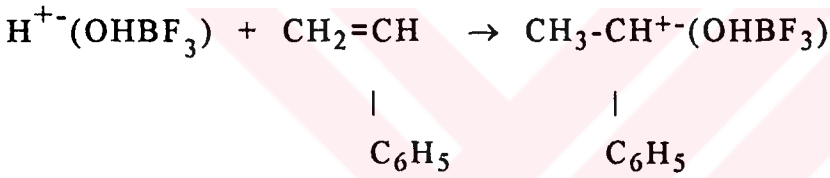
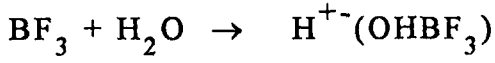
2.1.3 Katyonik polimerleşme

Stirenin katyonik polimerleşmesi, perklorik, hidroklorik veya sülfürik asit gibi kuvvetli asitlerin bulunduğu ortamda gerçekleşir (Mathieson, 1963).





Kuvvetli asitlerin dışında BF_3 , AlCl_3 gibi kuvvetli Lewis asitleri de kationik polimerleşmede kullanılabilir (Dunn, 1979). Ancak Lewis asitleri ko-katalizör görevi yapacak su veya başka proton kaynaklarının bulunduğu ortamda görev yapabilmektedir.



Bu polimerleşme çok hızlı olduğundan fazla ısı verir. Isı fazlalığı molekül ağırlığı kontrolunda problem yaratabilir. Yüksek molekül ağırlıklı ürün eldesi için düşük sıcaklıklara ihtiyaç vardır.

2.1.4 Koordinasyon kompleks polimerleşmesi

Doğal polimerlerde stereospesifik yapı olmasına rağmen sentetik polimerlerde bu yapının sağlanması koordinasyon katalizörleri ile başarılmaktadır (Baysal, 1981). Vinil polimerlerinde karbon atomlarına bağlı olan R gruplarının dağılımına göre zincir isimlendirilmektedir. R grupları zincirin üstünde ve altında gelişigüzel dağılırsa “ataktik” aynı yönde ise “izotaktik” polimer yapısı elde edilmektedir. Stiren monomeri uygun koordinasyon katalizörleri kullanılarak polimerleştirilebilir. İlk çalışma trietilalüminyum- TiCl_4 sistemi ile yapılmıştır. Koordinasyon

katalizörlerinin 50°C'in üzerine ısıtılması aktiviteyi olumsuz etkiler (Kern vd., 1960). İzotaktik polistirenin optimum üretimi için Al/Ti oranı kritik bir rol oynar. Oranın değişmesi ile üretimde izotaktik miktarı lehine veya aleyhine değişme meydana gelir.

2.2 Kopolimerleşme

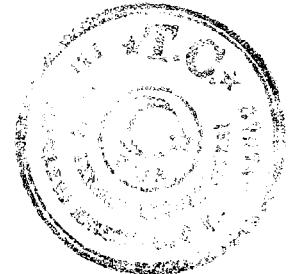
Stiren, diğer vinil monomerleri ile çok yönlü olarak kopolimer oluşturduğundan ve ucuz olduğundan en fazla çalışılan monomerdır. Kopolimerleşme teorisinin gelişmesinde önemi büyüktür (Mayo, 1950). Polistirenin fiziksel özellikleri, akrilonitril, metilmetakrilat, akrilonitril-butadien, maleik anhidrit, divinilbenzen, α -metilstiren, kauçuk gibi monomer ve polimerlerle değiştirilebilir.

2.2.1 Poli(stiren-ko-akrilonitril) (SAN)

SAN stirenin en fazla kullanılan kopolimerlerinden biridir. Akrilonitril % 23-35 oranında kimyasal direnci artırır, mekanik özellikler ve ısı özelliklerini iyileştirir. Polimerleşme hızı, saf stirenin polimerleşme hızından daha yüksektir. SAN kopolimerinin kimyasallarda çözünürlüğü, kopolimerin bileşimine bağlı olarak değişir (Harris, 1977).

2.2.2 Poli(stiren-ko-metil metakrilat) (SMMA)

SMMA kopolimerlerinin 250°C'nin üzerinde bozulmasını önlemek için en az % 30 stiren içermelidir (Bamford, 1973). SMMA dış şartlara karşı dayanıklı ve berraktır aynı zamanda direnci ve ışık stabilitesi yüksektir.



2.2.3 Akrilonitril-butadien-stiren terpolimeri (ABS)

Emülsiyon prosesi ile butadienden kauçuk lateks üretildikten sonra stiren ve akrilonitril kauçuğa bağlanır (Rodriguez, 1970). Elde edilen ABS, % 30-60 kauçuk içerdiğinden buna SAN lateks ilave edilerek istenen % 15-25 kauçuk seviyesinde ürün elde edilir (Traugott, 1989). ABS aynı zamanda çözelti polimerleşmesi yöntemi ile de üretilmektedir. Polibutadien kauçuk, akrilonitril monomeri içersinde çözülür. Kauçuk tanecik büyüklüğü polimerleşme esnasında karıştırıcı hızı ve tipi ile kontrol edilir. Aynı kauçuk miktarını içeren, emülsiyon ve çözelti yöntemi ile elde edilen ürünler karşılaştırıldığında çözelti ürünü darbelere karşı daha dirençli olmaktadır.

2.2.4 Poli(stiren-ko-maleik anhidrid) (SMA)

Kopolimerleşme hızı, stirenin homopolimerleşmesinden daha hızlıdır (Trivedi, 1982). Reaksiyon aşırı ekzotermik olduğundan, başlatıcı konsantrasyonu ve reaksiyon sıcaklığı iyi kontrol edilmelidir. Yüksek molekül ağırlıklı SMA kopolimeri üretmek için düşük maleik anhidrit oranı kullanılmalıdır. Ticari polimerler % 8-16 maleik anhidrit içerirler. Maleik anhidritin kopolimerde % 1'lik artışı, yumuşama sıcaklığını 1.71°C , ısı ile bükülme sıcaklığını 1.59°C artırmaktadır.

2.2.5 Poli(stiren-ko-divinil benzen)

Divinil benzen çapraz bağlı polistiren üretiminde eskiden beri kullanılmaktadır. Çok az miktardaki divinil benzen polistiren içerisinde çözünmeyen jel oluşturur. Jelleşmenin kontrol edilmesiyle önemli kopolimerler üretilir. Divinil benzen içeriği % 10'dan fazla ise çözücülerde şişmez ve dolayısıyla çözünmez. Mükemmel kimyasal direnç gösterir ve yüksek ısılarda şekli bozulmaz (Amos vd., 1952).



2.2.6 Poli(stiren-ko- α -metilstiren) (SAMS)

Poli (α -Metilstiren)'in veya SAMS'ın camsı geçiş sıcaklığı, polistireninkinden daha yüksektir. Polistirenin T_g değeri 100°C olmasına rağmen, poli(α -metilstiren) için bu değer 170°C 'dir. Buna karşılık serbest radikal polimerleşmesinde, α -metilstirenin, molekül ağırlığını ve polimerleşme hızını düşüren zıt bir etkisi vardır. Emülsiyon polimerleşme prosesi kullanılarak farklı polimerleşme mekanizması ile yüksek hızda ve yüksek α -metilstiren içeren polimer üretilebilmektedir (Rudin, 1974).

2.2.7 Yüksek darbe dirençli polistiren

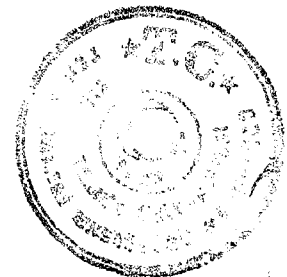
Tipik bir yüksek darbe dirençli polistiren (high impact polystyrene) (HIPS) üretimi için % 5-10 polibutadien kauçuğu stiren monomeri içerisinde çözülür ve % 30-40 dönüşüme kadar polimerleştirilir (Morris, 1992). Polimerleşme ilerlerken stirendeki polistiren fazı giderek büyür ve stirendeki kauçuk fazı ise giderek küçülür. Faz dönüşümüne kadar stirendeki polistiren fazı dağılmış faz, stirendeki kauçuk fazı ise sürekli fazdır. Polimerleşme ilerledikçe viskozite de giderek artar. % 10-15 dönüşüme ulaşıldığında ise stirendeki kauçuk fazı sürekli fazı oluşturamayacak kadar azalır ve dağılmış faz haline dönüşür. Böylece stirendeki polistiren fazı, sürekli fazı oluşturur. Polimerleşme reaksiyonu sırasında polistirenin aktif uçları kauçuğun aktif uçları ile reaksiyon verir. Polibutadien zinciri üzerinde polistiren zincirlerinin büyümesi ile oluşan bu kopolimere aşılı polistiren adı verilir. Bu durum ürünün darbe direnci üzerinde etkili olur. Polimerleşme, monomerlerin birleşerek uçlarda oluşturduğu radikaller üzerinden devam eder (Meister, 1989). Aşılanan polistiren radikali ile homopolistiren radikali birleştiğinde aşılı zincir, iki aşılı polistiren radikali birleştiğinde çapraz bağlı zincir oluşmaktadır (jel). Polibutadien zinciri üzerinde aşılı polistiren zincirleri büyürken,

stiren içersinde de polistiren oluşur ve ortamın viskozitesi artar. Dönüşüm % 40'a ulaştıktan sonra polimer tanecikleri tedrici olarak sertleşir (Molau, 1966).

Faz dönüşümünden sonra polimerleşme, kauçuk içersinde kalan polistiren çözeltisinde ve devamlı fazda devam eder. Faz dönüşümü esnasında yeterli karıştırma olmazsa faz dönüşümü meydana gelmez ve kauçuk fazı devamlı olur. Kauçuk tanecik büyüklüğü, tanecik dağılımı ve tanecik yapısı, yüksek darbe dirençli polistirenin özelliklerini belirleyen önemli parametrelerdir. Reaktörde karıştırıcı hızı 60-600 rpm arasında artırıldığı zaman, tanecik çapı ve kauçuk fazın hacmi düşer. Bu durumun sonucu olarak darbe direnci ve uzama değerleri de düşer (Turley, 1980). Yüksek darbe dirençli polistirenin darbe direnci, kauçuk fazın hacminin artması ile orantılı olarak artmaktadır. Kauçuk tanecik büyüklüğü değişimi ile darbe direnci değişimi Çizelge 2.1'de görülmektedir (Platt, 1984). Genellikle yüksek darbe dirençli polistirende kauçuk tanecik büyüklüğünün 1-10 μm olması istenmektedir.

Çizelge 2.1 Kauçuğun tanecik büyüklüğü ile darbe direncinin değişimi (Platt, 1984)

<u>Kauçuğun tanecik büyüklüğü (μm)</u>	<u>Izod darbe direnci (J/m)</u>
0.6	48
0.8	53
1.0	64
1.5	75
2.0	91
2.5	93
3.0	99
3.5	100



2.3 Polimer Üretim Prosesleri

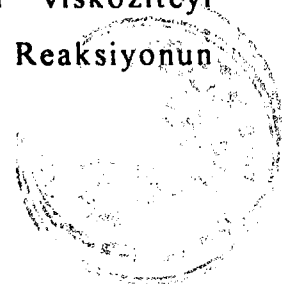
Anyonik polimerleşme, blok kopolimer üretiminde başvurulacak bir yöntemdir. Katyonik ve stereospesifik (Ziegler-Natta katalizörleri) polimerleşme yöntemleri ile polistiren üretimine sanayide rastlanmamaktadır. Sanayi üretimi için en çok başvurulacak, serbest radikal polimerleşme yöntemidir.

Radikal polimerleşme yöntemi ile stirenin polimerleştirildiği prosesler: Kütle (bulk), çözelti, süspansiyon, ve emülsiyondur.

2.3.1 Kütle polimerleşmesi

Bu proseste monomer içersine uygun bir başlatıcı ilavesi yapılarak veya sadece ısıtılarak polimerleşme gerçekleştirilebilir. Reaksiyon ısı olarak başlatıldığı zaman reaksiyon süresi sıcaklığın yüksekliği ile ters orantılıdır. Örneğin 150°C sıcaklıkta polimerleşme oranı % 75'e 4 saatte ulaşır. 200°C de ise yarım saatte aynı orana ulaşılır (Husain, 1978).

Kütle polimerleşmesinin en önemli problemlerinden biri, viskoz polimerden ekzotermik reaksiyon ısını uzaklaştırmaktır. Diğer bir dezavantajı ise yüksek dönüşümde polimerleşme hızının düşmesi ve polistiren içersinde monomer kalmasıdır. Devamlı (continue) kütle polimerleşmesi ile polistiren üretiminin klasik prosesi 1930'lu yıllarda gerçekleştirilmiştir (Svec, 1990). Kütle reaktörlerde polistirenin devamlı polimerleştirilmesi 1960'lı yıllarda uygulanmış ve bu prosesin temel prensipleri halen kullanılmaktadır. Reaksiyon karışımının sıcaklığı kademeli olarak 95°C'den 225°C'e çıkarılır. Ekzotermik ısıyı uzaklaştırmak, karıştırma kolaylığı sağlamak ve artan viskoziteyi düşürmek için ortama % 30'a kadar etilbenzen ilave edilir. Reaksiyonun



sonunda polimerleşmemiş monomer ve çözücü basınç düşürülerek buharlaştırılır, polimer ekstruderden geçirilerek granül hale getirilir.

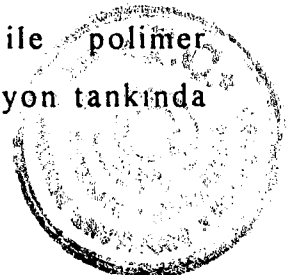
Polistiren dört tip polimerleşme prosesi ile üretilmesine rağmen büyük kapasiteli ticari üretimler için devamlı kütle prosesi rakipsizdir. Kütle polimerleşmesi prosesi ile süspansiyon prosesi aynı kapasitede karşılaştırıldığında yatırım maliyeti % 25 ucuzdur, ham madde ve enerji tüketiminin düşük olması nedeni ile üretim maliyetleri de % 10-18 daha düşük olur.

2.3.2 Çözelti polimerleşmesi

Bu proste çözücü kullanılması sayesinde kütle prosesinde ortaya çıkan sıcaklık kontrol problemi ortadan kaldırılır. Sıcaklık kontrolü kolaylaşır ve meydana gelen polimerin viskozitesi düşer. Çözücü olarak etilbenzen, ksilen kullanılır (Brighton vd., 1979). Çözücünün varlığı polimerleşme hızını yavaşlatır, molekül ağırlığını düşürür ve son üründen ayrılması için uygulanan işlemler yüzünden yatırım ve işletme maliyetlerini artırır. Kullanılan çözelti miktarı % 12'nin altında ise kütle, üzerinde ise çözelti polimerleşmesi prosesi olarak adlandırılmaktadır. Reaktör sıcaklığı 100-180°C arasında kademeli olarak artar. Dönüşüm % 70-90 dır.

2.3.3 Süspansiyon polimerleşmesi

Bu proses, 1940'lı yıllarda geliştirilmiş ve 1950'li yıllarda hızla ilerleme göstermiştir. Süspansiyon polimerleşmesi, basit teknolojisi, düşük viskozitesi sayesinde karıştırma ve ısı transfer kolaylığı gibi avantajları nedeniyle kütle veya çözelti polimerleşme prosesleri ile karşılaştırılabilmektedir. Ticari olarak çelik reaktörler yaygın olarak kullanılmaktadır (Simon vd., 1979). Süspansiyon yöntemi ile polimer üretiminde stiren, karıştırıcı reaktöre ilave edilir. Süspansiyon tankında



demineralize su ile süspansiyon yapıcı kimyasal maddeler olan, trikalsiyum fosfat, kalsiyum klorür, trisodyum fosfat, yüzey gerilim düşürücü olarak sodyum-2-etil hegzil sülfat (sıvı sabun) kullanılarak süspansiyon hazırlanır. Hazırlanan süspansiyon reaktöre transfer edilerek stirenin su içersinde tanecikler halinde dağılması sağlanır. Taneciklerin çapları reaktörün hidrodinamik yapısına ve yüzey gerilim ayarlayıcının konsantrasyonuna bağlı olarak 0,1 mm ile 2 mm arasında değişir. Su içersinde dağılmış olan taneciklerin etrafı süspansiyon yapıcı kimyasallar tarafından sarılarak reaksiyon süresince aynı şekilde muhafaza edilir. Süspansiyon ilavesi ile dağılan stiren tanecikleri süspansiyonda kararlı olduğu takdirde başlatıcı ve molekül ağırlığı ayarlayıcı kimyasal maddeler ilave edilerek ısı yardımı ile polimerleşme başlatılır. Başlatıcı olarak kullanılan peroksitler suda dağılmış halde bulunan monomer taneciklerinin içinde çözünmüştür. Monomer tanecikleri başlatıcı ve ısı etkisiyle birbirinden bağımsız olarak küresel polimer tanecikleri haline dönüşür. Bu prosesle stiren polimerleştirilirse kristal polistiren, stiren içersinde kauçuk çözülerek polimerleşme gerçekleştirilirse yüksek darbe dirençli polistiren elde edilir.

Süspansiyon polimerleşmesinde en tehlikeli durum polimer taneciklerinin birbirine yapışarak blok halde polimerleşmeleridir. Polimerleşmenin ilerlemesi ile artan viskozite, yapışkanlığın da artmasına neden olur. Bu durumu önlemek için uygun ve etkili bir karıştırma hızının yanı sıra, iyi bir sıcaklık kontrolü ve kararlı süspansiyon yapıcı kimyasallar gereklidir. Süspansiyon polimerleşmesi sonucu elde edilen taneciklerin büyüklükleri, şekli ve dağılımında birinci derecede etkin olan, süspansiyon yapıcı maddelerin tipi ve konsantrasyonudur. Reaktör büyüklüğü ve şekli, karıştırıcı çapı ve geometrisi, karıştırma hızı gibi faktörler ise ikinci derecede etkin olmaktadır.



Süspansiyon polimerleşmesi teknolojisinin gelişmesini olumsuz etkileyen en önemli faktörler ham madde, kimyasal madde ve kullanılan suların arıtılmasının yüksek maliyetidir. Bu dezavantajına karşılık bir ünite ile kristal, yüksek darbe dirençli ve köpük polistiren gibi farklı tür ve bunların çeşitlerini üretebilme esnekliği vardır. Devamlı kütle prosesine göre verimliliği düşük olan bu kesikli prosesin kapasitesini artırmak için, hacmi 60-200 m³ arası değişen reaktörler kullanılmakta, etkili başlatıcılar kullanılarak reaksiyon süreleri kısaltılmaktadır.

2.3.4 Emülsiyon polimerleşmesi

Bu proses akrilonitril-butadien-stiren (ABS) üretimi için önemlidir. Maliyetin yüksek olmasından dolayı polistiren için cazip değildir (Albright, 1974). Monomer, su fazı içerisinde emülsiyon yapıcı kullanılarak dağıtılır. Emülsiyon yapıcı olarak yağ asitlerinin alkali tuzları kullanılır. Başlangıçta emülsiyon yapıcı suda kısmen çözülür ve monomer taneciklerinin yüzeyinde tutulur. Etrafı emülsiyon yapıcı ile sarılmış olan monomerlere misel denir. Misel oluşumu için emülsiyon yapıcı konsantrasyonu belirli bir değerin üzerinde olmalıdır. Bu konsantrasyona "kritik misel konsantrasyonu" denir. Kritik misel konsantrasyonunun altında polimerleşmenin olmadığı gözlenmiştir. Bir miselde yaklaşık 100 molekül bulunur. Kritik misel konsantrasyonunda 1 ml'de 10¹⁸ misel bulunur.

Suda çözünen başlatıcı ilave edilerek yaklaşık 100°C'de polimer elde edilir. Başlatıcının bozulması ile oluşan radikaller misellerin içersine diffüzlenir ve polimerleşmeyi başlatır. Sulu faz yüzünden monomerlerin miseller içersine diffüzyonu çok hızlıdır. Misel içersindeki polimerleşme hızı monomer diffüzyonundan ziyade polimer zincirinin büyümesine bağlıdır. Miseller tarafından oluşturulan polimer lateks taneciklerinin



hacimlerinin artması ile dönüşüm derecesi artar fakat tanecik sayısı sabit kalır. Polimerleşme her tanecikte bağımsız olarak devam eder.

Emülsiyon polimerleşme prosesi kütle, çözelti ve süspansiyon ile karşılaştırıldığı zaman kullanılan katkı maddesi fazla olduğundan üründe kirlenme artar. Kirlilik sonucu mat ürün ortaya çıkar. Ayırma saflaştırma, kurutma, prosesleri ürünün maliyetin artırır.

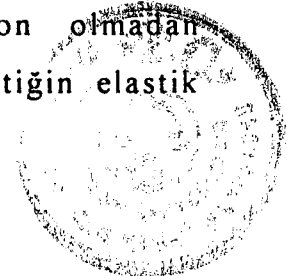
2.4 Polistirenin Özellikleri

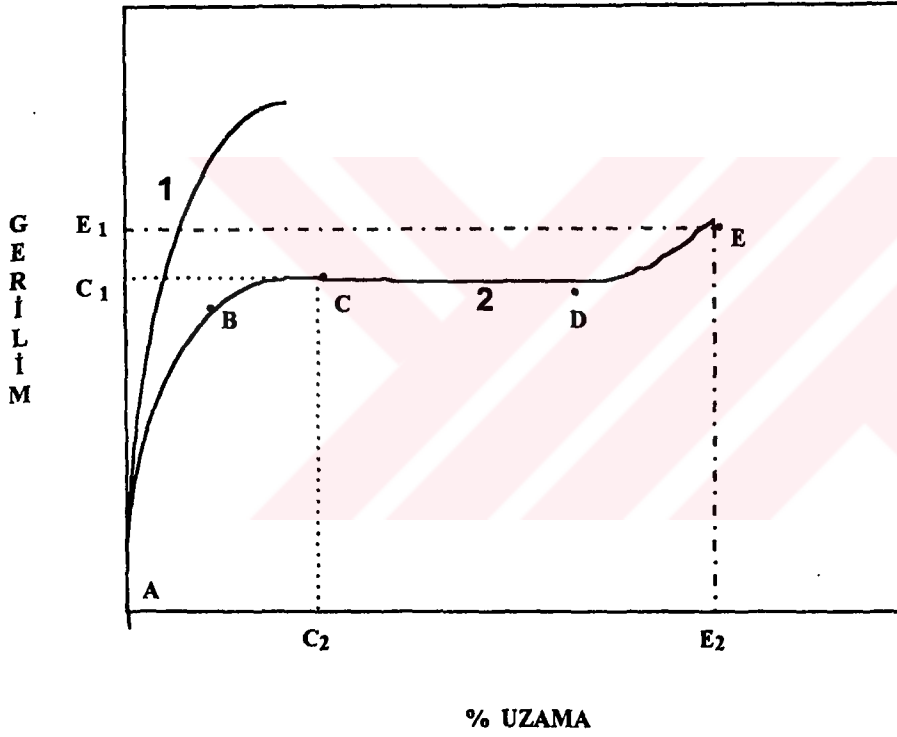
2.4.1 Mekanik özellikler

Mekanik özellikleri, üretimi esnasındaki şartlara bağlıdır. Polimerin molekül ağırlığına, dallanmış veya çapraz bağlı olmasına, izotaktik, sindiyotaktik, ataktik gibi molekülün stereo düzenine bağlı olarak mekanik özelliklerde farklılıklar görülür. polistiren molekülleri erimiş halde şekillendirilirken akış yönüne doğru yönelme eğilimindedir.

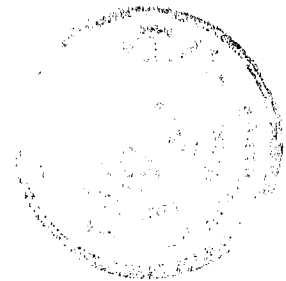
Çekme deneyi sonucu elde edilen uzamaya karşı uygulanan gerilim değerleri grafiğe geçirilirse, termoplastiklere ait ihtiyaç duyulan birçok temel mekanik özellik hakkında bilgi edinilebilir, Şekil 2.1, (Pişkin, 1987).

AB bölgesi polimerin elastik deformasyonunu, AB doğrusunun altında kalan alan ise kalıcı şekil bozukluğuna (deformasyona) uğramadan absorblayabileceği enerji miktarını gösterir. BC bölgesinde az da olsa kalıcı deformasyon görülmektedir. C_1 noktasında okunan değer, önemli bir kalıcı deformasyon olmadan polimerin taşıyacağı yük miktarını gösterir ve bu değere "akmada gerilme direnci" denir. C_2 noktasında okunan değer, polimerin önemli bir kalıcı deformasyon olmadan uzayabileceği değeri gösterir. Bu değer aynı zamanda plastiğin elastik





Şekil 2.1 Polimerlerde gerilime karşılık uzamanın değişiminin şematik olarak gösterilmesi. 1,kristal polistireni; 2,yüksek darbe dirençli polistireni gösterir.



sınırını belirler. CD bölgesinde uygulanan gerilim değişmediği halde, plastik önemli oranda uzamaktadır. Buna plastik akma denilmektedir.

DE bölgesinde gerilimde bir artış görülür. Bu artış polimer zincirinin aşırı yönleneceği sonucu sertliğinin artmasından kaynaklanır. E noktası kopmanın meydana geldiği noktadır. E_1 noktasında okunan değer polimerin kopmadan önce taşıyabileceği en fazla yükü gösterir ve "kopmada gerilme direnci" denir. E_2 noktasında okunan değere "kopmada uzama" denir ve ne kadar büyükse plastik o kadar esnektir. ABCDE eğrisinin altında kalan alan plastiğin sağlamlığının veya kırılma direncinin bir ölçüsüdür. Alan büyükse plastik sağlam, küçükse kırılmandır. Şekildeki 1 eğrisi kırılma direnci olan kristal polistirene 2 eğrisi ise kauçuk katılması ile üretilen yüksek darbe direnci polistirene aittir.

Gerilim-uzama eğrileri sıcaklık ve çekme hızı ile önemli oranda değişmektedir. Bütün stiren polimerlerinde sıcaklığın artması ile gerilim azalırken uzama artmaktadır.

2.4.2 Elektriksel ve ısı özellikleri

Stiren polimerlerinin elektrik izolasyon özellikleri, bütün polimerler arasında en iyilerdendir. Çünkü polistiren polar olmayan molekül yapısına ve yüksek kimyasal saflığa sahiptir. Elektrik direncini etkileyen faktörlerden biri de nemdir. Nem miktarı elektrik direncini önemli oranda düşürür. Polistirenin dielektrik sabiti $20^{\circ}\text{C} - 80^{\circ}\text{C}$ aralığında sıcaklıktan bağımsız olarak sabit kalır.

in ısı iletkenliği diğer polimerlerle kıyaslandığında çok düşüktür. Köpük polistirenin iletkenliği ise normal polistirenden 3 kat daha azdır. Polimerlerin ısı iletkenliklerini artırmak için içersine metal tozları, fiberler dolgu malzemesi olarak katılabilir. Bu yöntemle ısı iletkenlikler

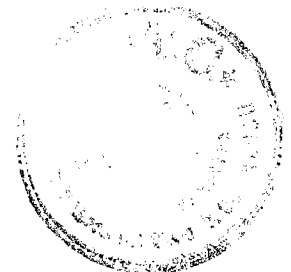


10 kat veya daha fazla artırılabilir. Polimerlerin ve polistirenin ısı genleşmesi veya büzülmesi metallerden daha fazladır. Bu durum plastiklerin işlenmesinde problemlere sebep olabilir. Isıl genleşmeyi düşürmek için inorganik dolgu maddeleri ilave edilebilir. polistirene % 60 fiberglas ilavesi genleşme katsayısını yarıya düşürmektedir.

2.4.3 Çevresel etkilere direnç ve kimyasal özellikler

Polistirenin kullanım ömrünün belirlenmesinde, atmosfer, su, kimyasal maddeler, zaman ve sıcaklık gibi etkilerin ayrı ayrı veya hep birlikte etkisi önemlidir. Polistirenin çevresel ve kimyasal etkilere karşı dayanımında stereo yapısının etkisi de önemlidir. İzotaktik polistirenin kimyasal maddelere karşı dayanımı, ataktik polistirenden çok daha fazladır.

Polimerler, dolayısıyla polistiren metallerle göre kimyasal ve çevresel etkilere karşı daha dayanıklı olabilmektedir. Demirin kolayca paslanmasına, alüminyumun bazlara karşı, bakırın asitlere karşı dayanıksız olmasına karşın polistiren söz konusu maddelerden etkilenmemektedir. Polimerin işleme tekniğinden kaynaklanan yüzey farklılığı, dış çatlaklar, iç gerilim sonucu oluşan çatlaklar polistirenin direncini olumsuz etkileyen faktörlerdir.



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada, Asahi Chemical firmasına ait Asadene NF 55 AS, Asaprene 730 A ve Bayer firmasına ait Buna CB HX 528 C türü trans yapı ağırlıklı polibutadien kauçukları kullanılmıştır. Kullanılan kauçuklara ait özellikler Çizelge 3.1'de verilmiştir. % 99.7 saflıkta stiren monomeri Sabic (S. Arabistan), % 15.0 merkaptan içeren tersiyer dodesil merkaptan (TDM) Atochem (Fransa), % 99.6 saflıkta lesitin Lucas Meyer (Almanya), % 93.0 saflıkta trisodyum fosfat (TSP) Budenheim (Almanya), % 77.0 saflıkta kalsiyum klorür (CaCl_2) Kemira Kemi (İsveç), % 40.0 aktif madde içeren sodyum-2-etil-hekzil sülfat (sıvı sabun) Servo Delden (Hollanda), mineral yağ Witco (Hollanda), % 97.0 peroksit içeren tersiyer butil perbenzoat (TBP) Interchim (Avusturya), % 98.0 saflıkta di-kümil peroksit Atochem (Fransa), % 95.0 saflıkta kalsiyum hidroksit Fenkimden (Türkiye) sağlanarak deneylerde kullanılmıştır. Karışım çalışmalarında kullanılan kristal polistiren (K-560), yüksek darbe dirençli polistiren (A-825 E) örnekleri, saf su Petkim'den, feldispat ve kuarts Yarımca Seramik fabrikasından, siklohekzil metil dimetoksi silan (CMDMS) Shen-Etsu Co. (Japonya) firmasından sağlanmıştır.

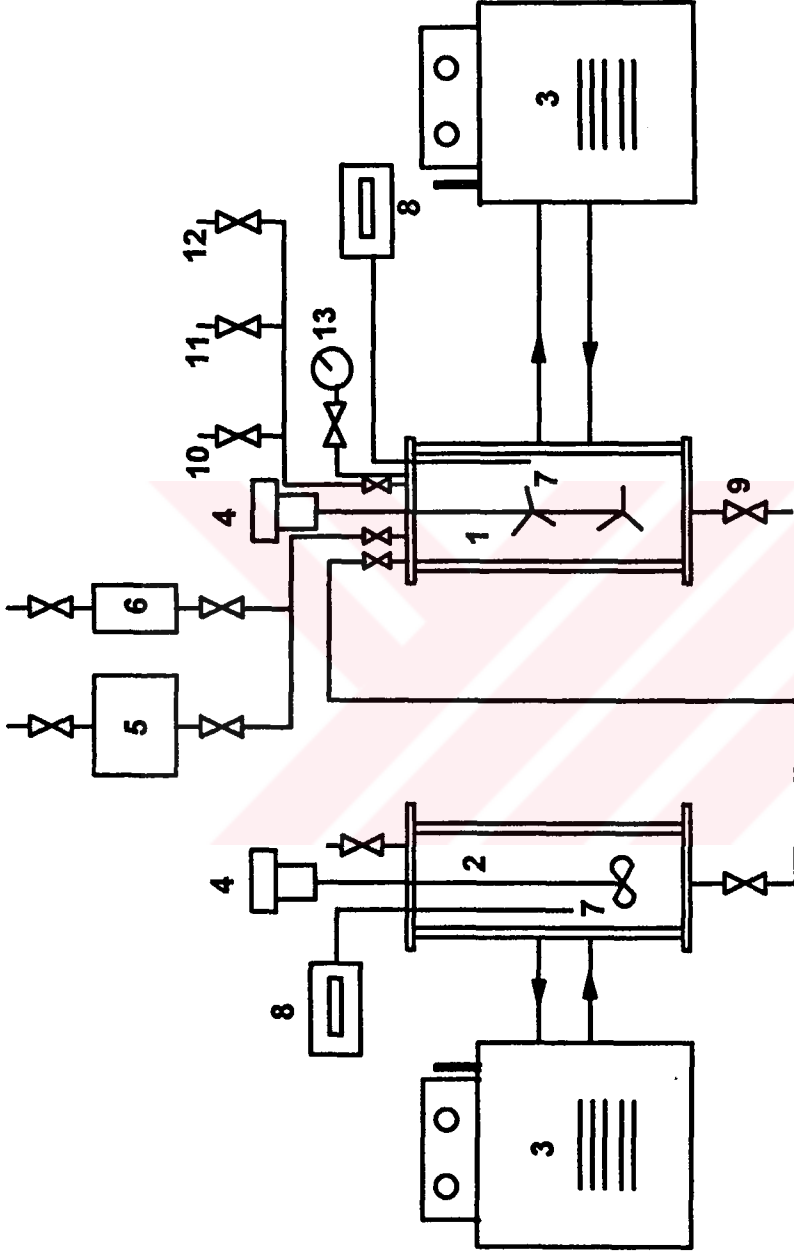
3.2 Kullanılan Aletler ve Yapılan Testler

3.2.1 İki litrelik cam reaktör ve düzeneği

3.2.1.1 İki litrelik cam reaktör

Polimerleşmede ceketli, Büchi Ag Üster marka, 0.2 MPa basınca, 200°C sıcaklığa dayanıklı bir reaktör kullanılmıştır. Kullanılan düzenek Şekil 3.1'de verilmiştir.





Şekil 3.1 İki litrelik cam reaktör ve düzenekleri. 1, iki litrelik cam reaktör; 2, iki litrelik süspansiyon tankı; 3, termostat; 4, karıştırıcı motor; 5, stiren besleme kabı (başlatıcı); 6, besleme kabı (başlatıcı); 7, termokupl; 8, sıcaklık göstergesi; 9, numune alma vanası; 10, gaz boşaltma hattı; 11, vakum hattı; 12, azot hattı; 13, basınç göstergesidir.



Çizelge 3.1 Kullanılan kauçukların (polibutadien) özellikleri

Kauçuğun adı		Asaprene*	Asadene*	Buna**
		730 A	NF 55 AS	CB HX 528 C
Bileşim	Vinil (%)	18	13	13
	Cis-(%)	33	35	35
	Trans-(%)	49	52	52
Mooney vizkozite (ML/1+4', 100°C)		47	55	55
Çözelti vizkozitesi (cps)		35	170	170

* Üretici firma: Asahi Chemical

** Üretici firma: Bayer

3.2.1.2 İki litrelik süspansiyon tankı

Süspansiyon tankı olarak kullanılan ekipman reaktör olarak kullanılan ile aynı özelliklere sahiptir.

3.2.1.3 Termostat

Isıtmak, soğutmak ve istenen sıcaklıkta sabit tutabilmek amacı ile Haake N 3 marka termostat kullanılmıştır. Süspansiyon tankı ve reaktör için iki ayrı termostat kullanılmıştır.

3.2.1.4 Karıştırıcı

Elektrik motoru olarak 250 watt gücünde iki adet motor hem reaktör hem de süspansiyon tankı için kullanılmıştır. Devir ayarlayıcı olarak, tipi



VMSRD 30 F, karıştırma hızı 0-2000 devir/dak olan Arter Variator kullanılmıştır. Karıştırıcı olarak üç kanatlı pervaneden yararlanılmıştır.

3.2.1.5 Stiren besleme kabı

Monomer besleme kabı olarak 1 litrelik, dereceli cam kap kullanılmıştır.

3.2.1.6 Başlatıcı besleme kabı

Başlatıcı beslemesi azot basıncı altında, dereceli cam kap ile yapılmıştır.

3.2.1.7 Termokupl

Reaksiyon ortamının sıcaklığını ölçmek ve kontrol etmek için Pt-100 termokupl (Pt-Rd) kullanılmıştır.

3.2.1.8 Sıcaklık göstergesi ve kontrolörü

Termokupl vasıtası ile alınan sinyallerin sıcaklık olarak görülmesi, reaksiyon ortamında istenen sıcaklığın sağlanması için ısıtma ve soğutma sistemine kumanda eden, Sistek ST 30000 marka kontrolör kullanılmıştır.

3.2.1.9 Numune alma vanası

Reaksiyon ortamında reaksiyonun ilerleyişi hakkında bilgi edinmek için reaktörün alt kısmına iğne uçlu vana takılmıştır. Polimerleşme tamamlandıktan sonra ürünün alınması için de aynı vana kullanılmıştır.



3.2.1.10 Vakum ve azot hatları

Polimerleşme ortamında oksijensiz bir ortam sağlanması için ihtiyaç duyulduğunda kullanılmak üzere azot ve vakum hatları ve vanaları konulmuştur.

3.2.1.11 Basınç Göstergesi

Reaksiyon esnasında ortam basıncını görebilmek için 0.0-1.5 MPa aralığında çalışan bir gösterge konulmuştur.

3.2.2 Yirmi litrelik metal reaktör ve düzeneği

3.2.2.1 Yirmi litrelik metal reaktör

Polistiren fabrikasında üretimde kullanılan 30 m³'lük reaktörlerin benzerinin 20 litrelik küçültülmüş, ceketli örneği kullanılmıştır. 200°C sıcaklığa ve 0.9 MPa basınca dayanıklıdır. Kullanılan reaktör ve düzeneği Şekil 3.2'de verilmiştir.

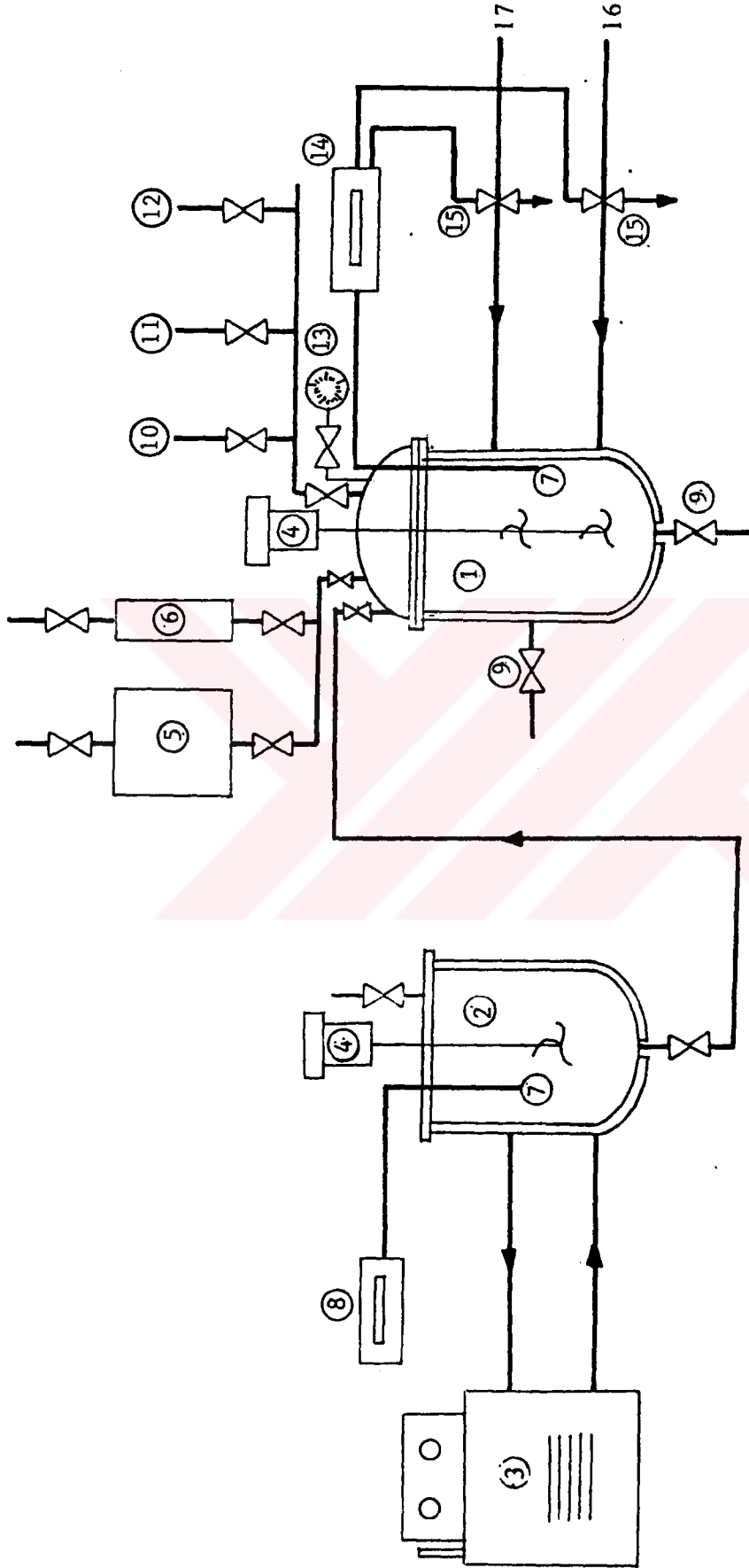
3.2.2.2 Beş litrelik süspansiyon tankı

Süspansiyon tankı olarak Büchi Ag Uster marka, 4 MPa basınca ve 250°C sıcaklığa dayanıklı ceketli bir tank kullanılmıştır.

3.2.2.3 Termostat

Süspansiyon hazırlanması için gerekli 65°C sıcaklığı sağlamak amacı ile ısıtma ve sirkülasyon için Haake N3, kap olarak Haake B kullanılmıştır.





Şekil 3.2 Yirmi litrelik metal reaktör ve düzenekleri. 1, yirmi litrelik ceketli metal reaktör; 2, beş litrelik süspansiyon tankı; 3, termostat; 4, karıştırıcı motor; 5, stiren besleme kabı (başlatıcı); 6, besleme kabı (başlatıcı); 7, termokupl; 8, sıcaklık göstergesi; 9, numune alma vanası; 10, vent hattı; 11, vakum hattı; 12, azot hattı; 13, basınç göstergesi; 14, sıcaklık göstergesi; 15, üç yollu selenoid vanadır.

3.2.2.4 Karıştırıcı

Elektrik motoru olarak 250 watt gücünde bir motor, istenen hızda karıştırma sağlamak için, VM5RD 30 F tipinde ve 0-2000 devir/dak'lık Arter Variator kullanılmıştır. Karıştırıcı olarak üç kanatlı pervaneden yararlanılmıştır.

3.2.2.5. Stiren besleme kabı

Monomer besleme kabı olarak 10 litrelik cam kap derecelendirilerek ve yükseğe konularak yerçekimi ile besleme yapılmıştır.

3.2.2.6 Başlatıcı besleme kabı

İki litrelik reaktördeki gibi azot basıncı altında dereceli cam kap ile başlatıcı ilavesi yapılmıştır.

3.2.2.7 Termokupl ve sıcaklık göstergesi

Süspansiyon ortamının sıcaklığını görebilmek için Pt-100 termokupl ve Sistek ST 30000 marka cihaz gösterge olarak kullanılmıştır.

3.2.2.8 Numune alma vanası

Yirmi litrelik reaktörde, 2 litreden farklı olarak reaktörün yan tarafına küresel numune vanası konularak numuneler buradan alınmıştır.



3.2.2.9 Üç yollu selenoid vana

Yirmi litrelik reaktörün sıcaklığını istenen değere çıkarabilmek ve sabit tutabilmek amacı ile ısıtıcı olarak orta basınçlı buhar, soğutucu olarak su kullanılmıştır. Orta basınçlı buhar hattına ve su hattına 3 yollu vanalar konulmuştur.

3.2.2.10 Sıcaklık kontrolörü

Sıcaklık kontrolörü olarak Sistek ST 30000 ile Pt-100 termokupl kullanılmıştır. Kontrolör alt ve üst sıcaklık değerleri olmak üzere iki ayrı set değerine sahiptir. Kontrolör, termokupl vasıtası ile algıladığı reaktör sıcaklığı ve set değerlerine göre, ısıtma gerektiğinde buhar selenoidini, soğutma gerektiğinde su selenoidini açıp kapayarak reaksiyon ortamının istenen sıcaklıkta olmasını sağlamaktadır.

3.2.3 Viskozimetreler ve viskozite ölçümleri

Polimerleşmenin başlangıcından süspansiyon ilavesine kadar reaksiyonun ilerleyişi ve viskozite değişimini takip etmek için Brookfield RVT model viskozimetre kullanılmıştır. Reaktörden alınan çözelti 65°C'ye soğutularak içersine viskozimetrenin mili daldırılmış ve çözeltinin dönmeye karşı gösterdiği direnç centipoise (cps) olarak ölçülmüştür.

Çözelti viskozitesi ASTM D-445 standardına göre, süspansiyon polimerleşmesi aşaması tamamlandıktan sonra elde edilen yüksek darbe dirençli polistiren örneğinin toluendeki % 8'lik çözeltisinden Cannon-Fenske (200 no'lu) viskozimetre ile centipoise olarak ölçülmüştür.

Mooney viskozite ise ASTM D-1646 standardına göre Negretti marka MK 3 model viskozimetre ile ölçülmüştür. Ölçüm için plaka şeklindeki



kauçuk, cihaza yerleştirilerek 100°C'de 1 dakika ön ısıtma yapıldıktan sonra cihaz dört dakika süreyle çalıştırılmış ve gösterge değeri okunmuştur. Kauçuğun burulmaya karşı gösterdiği direnç Mooney viskozite olarak adlandırılmakta, birimsiz olduğundan test şartları 1+4 dak, 100°C, kullanılan mil ML olarak belirtilmektedir.

3.2.4 Santrifüj

Süspansiyon polimerleşme yöntemi ile elde edilen üründen suyu ve inorganik süspansiyon yapıcıları uzaklaştırmak için Sanborn marka, 3000 devir/dak hızla dönen santrifüj kullanılmıştır.

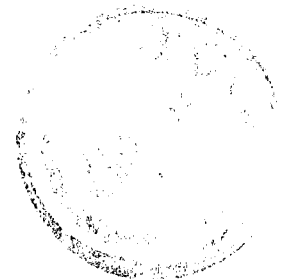
3.2.5 Kurutucu

Tanecik halinde bulunan yüksek darbe dirençli polistirenin üzerinde bulunan nemi uzaklaştırmak için Münster marka, GST SE model kurutucu kullanılmıştır. Kurutma, ürün içerisinden sıcak hava geçirilerek sağlanmıştır.

3.2.6 Nem ve uçucu madde miktarının belirlenmesi

Yüksek darbe dirençli polistiren taneciklerin yüzeyinde ve içerisindeki nem miktarını saptamak için Nüve marka Fn 500 model etüvden yararlanılmıştır. 3.2.5'deki kurutucudan çıkan üründe kalan nem miktarı tartılarak alınan örneğin etüvde 105°C'de, 1 saat bekletildikten sonra alınan tartımından hesaplandı.

Nemi uzaklaştırılan örnek 150°C'de sabit tartıma getirilerek uçucu madde miktarı hesaplandı (ASTM D-1416).



3.2.7 Enjeksiyon makinası ve enjeksiyonla kalıplama

Deneylerde kullanılmak üzere $3.6 \times 19.1 \times 216$ mm ölçülerinde standart test çubukları Codim S.A. marka DK 135/75 model enjeksiyon makinasında hazırlanmıştır.

Standart test çubukları ASTM D-638 metoduna göre hazırlanmıştır. Makinanın sıcaklık ayarları giriş bölgesinden itibaren 210-205-200°C olarak ayarlanmış ve siloda bulunan numune sonsuz vida ile kalıp içersine enjekte edilerek testler için gerekli standart çubuklar elde edilmiştir.

3.2.8 Brabender plasticorder ekstruderi ve ekstrüzyon

Polibutadien kauçuğu ve kristal polistirenin (K-560) mekanik olarak karıştırılmaları, Brabender plasticorder PL 2000 ekstruderinde yapılmıştır. Ekstruder, elektrik motoru, numunenin konulduğu silo, içersinde sonsuz vida bulunan kovan, kovanın dışında elektrikli ısıtıcılar ve kovanın uç kısmında kafa denilen parçalardan oluşmuştur. Kafa kısmı değiştirilerek ürünün iplik veya şerit şeklinde eldesi mümkün olmaktadır.

Yüksek darbe dirençli polistiren ile kristal polistirenin hem karıştırılma hem de eritilerek şerit haline getirme işlemi ekstruderde 190-210°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

3.2.9 Plastometre ve erime akış indisi ölçümü

Erime akış indisi değerleri Tinius Olsen marka cihaz kullanılarak ASTM D- 1238 standart metoduna göre saptanmıştır. Plastometre cihazı 200°C'ye ısıtılarak 15 dakika beklenmiş, 5 g numune silindire konulduktan 10 dakika sonra üzerine 5000 g ağırlık konarak akan



polistiren birer dakika aralıklarla kesilmiştir. Kesilen numuneler tartılarak g/10 dak olarak değer saptanmıştır.

3.2.10 Vicat yumuşama sıcaklığı

Tinius Olsen marka test makinası kullanılarak değerler ölçülmüştür. Test ASTM D-1525'e göre standart çubuklar kullanılarak yağ banyosunda yapılmıştır. Enjeksiyonla kalıplanmış numuneye, bir kg ağırlık altında ve 1 mm² kesitli bir iğnenin, saatte 50°C ısı artışı sağlanan yağ banyosu içinde 1 mm battığı andaki sıcaklık değeri okunmuştur.

3.2.11 Isı ile bükülme sıcaklığı

Frank marka, 572/A model cihaz kullanılarak ölçülmüştür. Polistirenin artan ısı ve sabit yük altında belirli bir şekil değişikliğine uğradığı sıcaklık ASTM D-648'e göre ölçülmüştür. Enjeksiyonla kalıplanmış standart numuneler etüvde 70°C'de 48 saat bekletildikten sonra Frank marka cihaza yerleştirilmiştir. Yağ banyosu saatte 120°C'lik ısı artışı sağlayacak şekilde ayarlanarak numuneler banyoya daldırılmış ve cihaz çalıştırılarak mikrometrede 0.25 mm bükülmenin olduğu andaki sıcaklık okunmuştur.

3.2.12 Çekme testi

Akmada ve kopmada gerilme direnci, kopmada uzama gibi testler Instron marka 1102 model çekme cihazında yapılmıştır. Enjeksiyonla kalıplanmış standart numuneler oda sıcaklığında 48 saat bekletildikten sonra cihazın çeneleri arasına bağlanıp ASTM D-638'e göre test uygulanmış, akmada ve kopmada gerilme direnci değerleri MPa olarak, kopmada uzama değeri ise % olarak ölçülmüştür.



3.2.13 Bükülme direnci

Polistirenin bükülmeye karşı gösterdiği direnç, Instron marka 1102 model cihaz ile ASTM D-790'a göre yapılmıştır. Test için enjeksiyonla kalıplanmış standart numuneler kullanılmış ve polistirenin bükülmeye karşı gösterdiği direnç, numunenin 6.75 cm büküldüğü andaki değer MPa olarak ölçülmüştür.

3.2.14 Izod darbe direnci

Tinius Olsen marka, 66 model plastik darbe test makinası ile ölçülmüştür. Testler ASTM D-256'ya göre yapılmıştır. Hazırlanan standart numuneler 48 saat bekletildikten sonra kullanılmıştır. Numunenin kırıldığı andaki değeri göstergeden MPa olarak okunmuştur.

3.2.15 Elekler ve elek analizi

Retsch marka test elekleri ve EML 220 model elek çalkalayıcı kullanılarak elek analizleri yapılmıştır. Yüksek darbe dirençli polistiren süspansiyon polimerleşmesi yöntemi ile tanecik halinde elde edildikten sonra, bu yöntemle üretilen ürünlerin en önemli özelliklerinden olan ortalama tane büyüklüğü (d_{50}) ve dağılımı (d_{84}/d_{50}) elek analizi yöntemi ile ASTM D-1921 test metoduna göre belirlenmiştir. Elek analizi sistemi bir adet zaman ayarlı vibratör ve belirli aralıklara sahip standart eleklerden oluşmaktadır. Bu eleklerden 850-150 μm açıklığa sahip beş adedi kullanılmıştır. Analizlenecek örnek üstteki eleğe konarak vibratör çalıştırılmıştır. 20 dak sonra cihaz durdurulmuş ve elek üzerinde kalan ürünler tartılmış ve %'ye çevrilerek ağırlık olarak belirlenmiştir. Bu değerler logaritmik promesh kağıdına elek açıklığına karşı çizilmiş ve % 50 ağırlığa karşı gelen elek açıklığı d_{50} olarak saptanmıştır. Aynı şekilde d_{84} bulunarak d_{84}/d_{50} değeri hesaplanmıştır.

3.2.16 Diferansiyel taramalı kalorimetre cihazı ve yapılan ölçümler

Çalışmada, Shimadzu TA-501 termal analiz veri istasyonu olan DSC-50 model cihaz kullanılmıştır. Termogramlar ise Fujitsu marka FW 3000 model plotter'dan alınmıştır. Bu çalışmada 10 mg'lık numuneler 10°C/dak hızla 150°C'ye ısıtılarak hızla oda sıcaklığına soğutulduktan sonra tekrar 10°C/dak hızla 150°C'ye ısıtılarak, ikinci termogramları alınmıştır.

3.2.17 Polimerin dönüşüm miktarının belirlenmesi

Polimerleşme reaksiyonunun ilerleyişini izlemek için reaktörden alınan örnekler, kütle polimerleşmesi aşamasında iken sadece organik faz içerdiklerinden dolayı metanolde çöktürülerek kurutulmuş ve polimer miktarı saptanmıştır. Süspansiyon polimerleşmesi aşamasında ise alınan örnekler inorganik süspansiyon yapıcılar içerdikleri için önce HCl ile muamele edilmişler, sonra stiren monomerini ve polimeri içeren organik faz ayırma hunisinde ayrılarak alınmıştır. Organik fazdaki polimer metanolde çöktürülerek ayrılmış ve 150°C'de kurutularak dönüşen polimerin yüzdesi hesaplanmıştır.

3.3. Deneysel Yöntemler

3.3.1 Ön çalışma

Söz konusu çalışmalar kapsamında öncelikle Petkim polistiren fabrikasından yüksek darbe dirençli polistiren (A-825 E) ve kristal polistiren (K-560) temin edilerek, A-825 E / K-560: 70/30, 50/50, 30/70 oranlarında ekstruderde karıştırılmıştır. Karışımlardan enjeksiyon makinesinde test çubukları basılarak mekanik ve ısı testler uygulanmıştır.



Çizelge 3.2’de yüksek darbe dirençli ve kristal polistiren karışımlarının mekanik ve ısı testlerinin sonuçları verilmiştir.

Çizelge 3.2 Petkim ürünü yüksek darbe dirençli polistiren (A-825 E) ile kristal polistirenin (K-560) ve bunların karışımlarının mekanik ve ısı testlerinin sonuçları

A-825 E (%)	0	30	50	70	100
Kauçuk miktarı (%)	0	1.7	2.9	4.1	5.8
Erime akış indisi (g/10dak)	4.0	4.1	4.3	4.5	4.7
Izod darbe direnci (J/m)	15.3	42.7	69.0	84.5	100.8
Vicat yumuşama sıcaklığı (°C)	108	106	104	100	102
Isı ile bükülme sıcaklığı (°C)	92	90	85	81	84
Akmada gerilme direnci (MPa)	-	-	27.2	23.5	20.8
Kopmada gerilme direnci (MPa)	45.0	33.3	28.7	26.2	24.3
Kopmada uzama (%)	-	15	20	44	56
Bükülme direnci (MPa)	88.2	71.8	60.1	52.3	40.0

3.3.2 Yüksek darbe dirençli polistiren üretimi

Yüksek darbe dirençli polistiren ürünleri Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de verilen reaktör ve düzenekleri ile, Çizelge 3.3’de verilen reçete kullanılarak yapıldı. Reaktöre soğuk stiren, lesitin (yüzey gerilimini düşürmek için), merkaptan (zincir transfer ajanı) ve gerekli miktarda kauçuk ilave

Çizelge 3.3 Yüksek darbe dirençli polistiren üretiminde kullanılan reçete

	Kimyasallar (phm*)	Reaksiyon koşulları
<u>Kütle polimerleşmesi</u>		
Stiren	100.000	-
Kauçuk (PBR)	5.000-10.700	-
TDM	0.120	-
Lesitin	0.004	-
Sıcaklık (°C)	-	75
Çözünme süresi (dak)	-	45
Karıştırıcı hızı (dev/dak)	-	300-400
<u>Süspansiyon</u>		
Yumuşak su	27.000	-
Sıcaklık (°C)	-	65
Trisodyum fosfat	0.259	-
Kalsiyum klorür	0.361	-
Sodyum-2-etil-hekzil sülfat	0.240	-
<u>Süspansiyon polimerleşmesi</u>		
Mineral yağ	1.540	-
Su	59.000	-
Tersiyer butil perbenzonat	0.087	-
Di-künil peroksit	0.024	-
Kalsiyum hidroksit	0.022	-

(*): Per hundred monomer: 100 kısım monomer için kısım(ağırlıkça)

edilerek bir çözelti hazırlanır. Bu çözelti ısıtılarak kütle polimerleşmesine geçilir. Kütle polimerleşmesi reaksiyonunda çözeltinin viskozitesi giderek artar belirli bir değere ulaştıktan sonra faz dönüşümü başladığından viskozite düşmeye başlar. Daha sonra polimerleşme ilerledikçe reaksiyon ortamının viskozitesi tekrar ve daha hızlı bir şekilde yükselir. Viskozitenin ikinci yükselişi esnasında viskozite ölçümleri yapılarak değerin 2000 santipua (cps) olarak saptandığı anda dönüşüm yaklaşık % 30-35'e ulaşır. Viskozitenin daha fazla artması halinde reaksiyonu kontrol etmek ve reaksiyon ısını uzaklaştırmak zorlaşacağından bu aşamada süspansiyon ilavesi yapılır.

Viskozitenin 2000 cps'a ulaşmasından yaklaşık yarım saat önce, sırasıyla mineral yağ ve yumuşak su (iyon değıştirciden geçirilmiş) reaktöre ilave edilir. Süspansiyon ilavesinden sonra viskoz sıvı karıştırmacı yardımı ile tanecikler halinde dağıtılırken süspansiyon yapıcı kimyasal maddeler bu taneciklerin etrafını sararak kararlı halde tutar. Bu safhada başlatıcı ilavesi ile reaksiyon sürdürölerek taneciklerin sertleşmesi sağlanır. Dönüşüm yaklaşık % 98.8 oranına ulaşır. Deney sonucunda reaktörden çıkarılan ürüne önce HCl ilave edilerek pH 2-2.5'ta süspansiyon yapıcı inorganik kimyasal maddeler polimerin yüzeyinden alınır ve asitli su santrifüjde ayrılır. Elde edilen tanecikler akışkan yataklı kurutucuda kurutulularak yüksek darbe dirençli polistiren elde edilir.

3.3.2.1 İki litrelik cam reaktörde yapılan çalışmalar

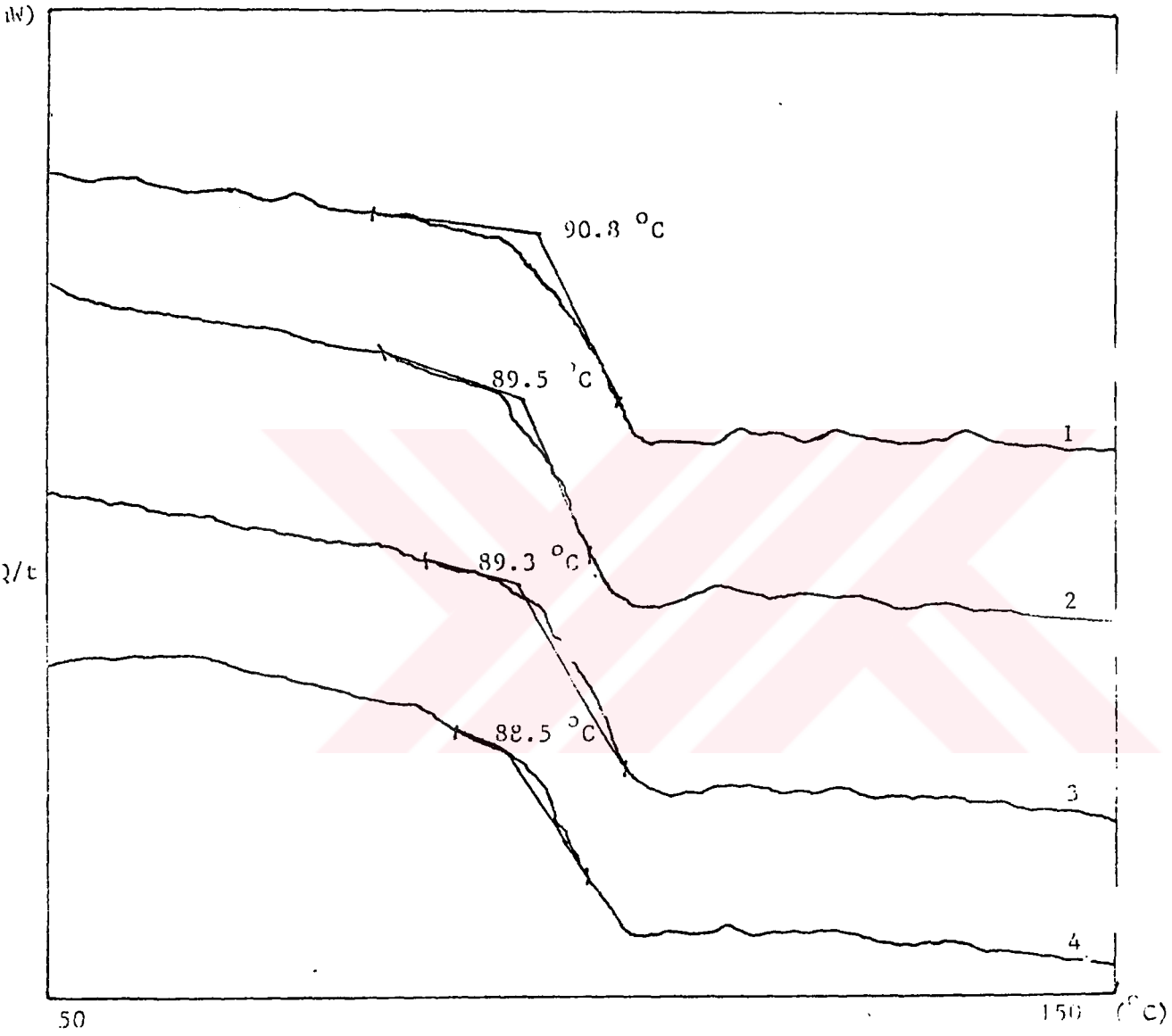
Petkim A-825 E kodlu yüksek darbe dirençli polistiren üretiminde kullanılan Asadene NF 55 AS türü kauçuk kullanılarak Bölüm 3.3.2'de verildiğı şekilde üretim yapılmıştır. Kauçuk oranı % 5.0 olan üründe kütle polimerleşmesinden sonra kararlı süspansiyon elde edildiğı halde % 7.5 ve % 10.0 kauçuk içeren ürünlerde kararlı süspansiyon elde edilememiştir. Bunun üzerine çözelti vizkozitesi daha düşük olan Asaprene 730 A türü kauçuk kullanılarak, kauçuk miktarı % 5.9, 8.9, 10.7 olan ürünlerde kararlı süspansiyon elde edilebilmiştir. En fazla kauçuk içeren ürüne (% 10.7) kristal polistiren (K-560) ilavesi ile % 3.2, 4.3, 5.4, 6.4 kauçuk içeren örnekler enjeksiyonla kalıplanmış ve bunlara mekanik ve ısı testleri uygulanmıştır. Bu karışımların test sonuçları Çizelge 3.4'de verilmiştir.



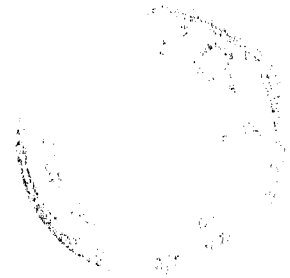
Çizelge 3.4 İki litrelik reaktörde, Asaprene 730 A kauçuğu kullanılarak üretilen yüksek darbe dirençli polistiren (YDDPS) ile kristal polistirenin (K-560) ve bunların karışımlarının test sonuçları

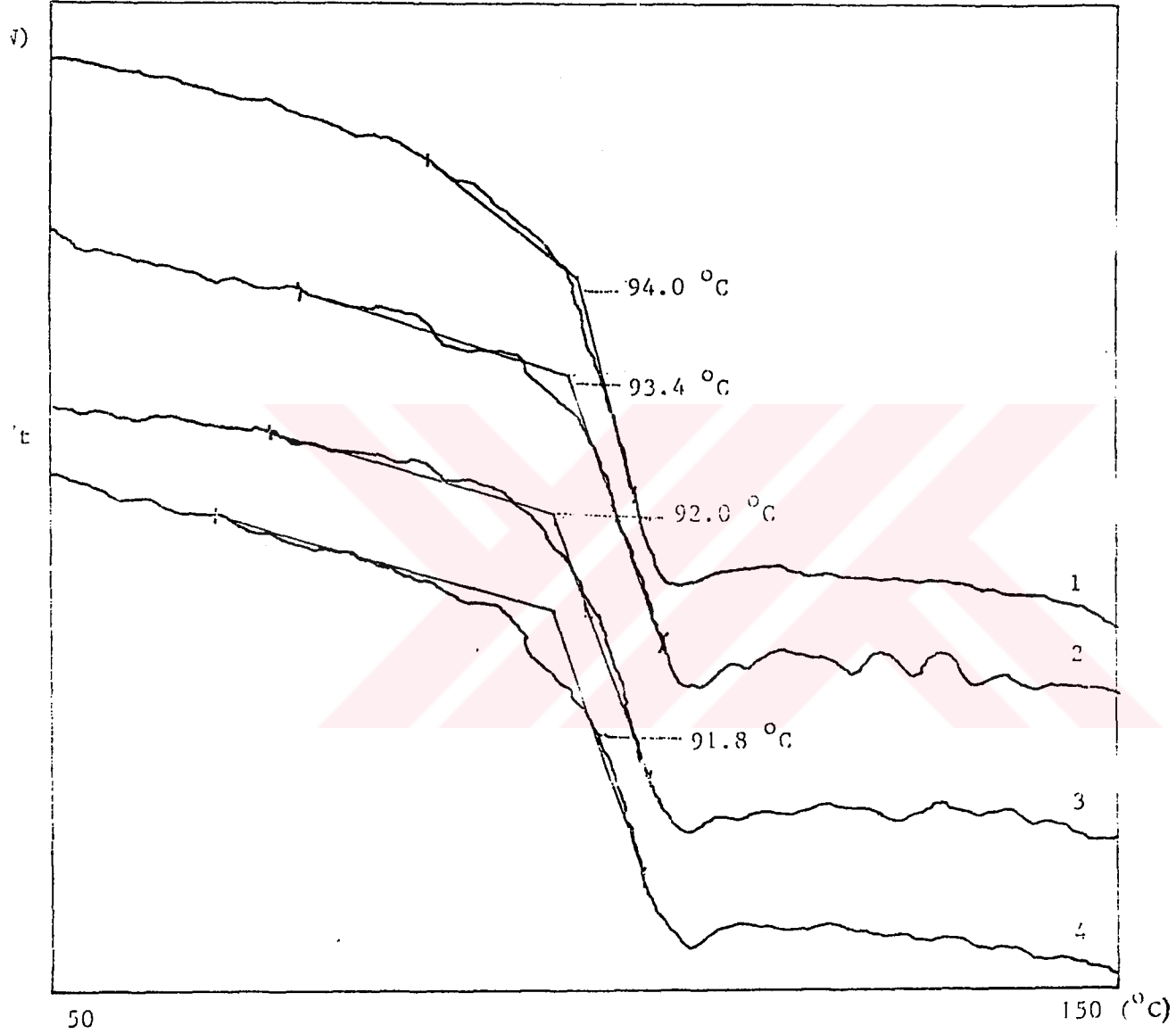
YDDPS (%)	0	30	40	50	60	100
Kauçuk miktarı (%)	0	3.2	4.3	5.4	6.4	10.7
Erime akış indisi (g/10 dak)	3.5	2.7	1.8	1.7	1.3	1.2
İzod darbe direnci (J/m)	24.4	62.1	80.4	119.1	246.4	346.2
Vicat yumuşama sıcaklığı (°C)	103	100	97	96	95	95
Isı ile bükülme sıcaklığı (°C)	91	87	86	85	82	81
Akmada gerilme direnci (MPa)	-	32.4	27.6	24.4	20.0	15.9
Kopmada gerilme direnci (MPa)	48.0	33.1	28.4	25.0	21.0	15.2
Kopmada uzama (%)	-	10	22	30	49	60
Bükülme direnci (MPa)	94.7	72.9	61.4	56.3	45.3	37.2

Daha sonra iki litrelik reaktörde % 2.70, 4.48, 6.27 ve 8.96 Asaprene 730 A kauçuğu içeren yüksek darbe dirençli polistirenler üretildi. Bunlardan % 8.96 kauçuk içeren ürüne kristal polistiren karıştırılarak yine kauçuk oranı % 2.70, 4.48 ve 6.27 olan karışımlar hazırlandı. Bu ürünlerden reaktörde doğrudan üretilen örneklerin DSC termogramları Şekil 3.3'de, %8.96 kauçuk içeren ürüne kristal polistiren karıştırılarak elde edilen örneklerin DSC termogramları ise Şekil 3.4'de gösterilmiştir. Bu termogramlarda, örneklerin ikinci taramaları, x eksenleri kaydırılmadan, y eksenleri ise uygun miktarlarda kaydırılarak çizildi.



Şekil 3.3 İki litrelik cam reaktörde Asaprene 730 A kauçuğu kullanılarak üretilen farklı oranlarda kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirenlerin DSC termogramlarının ikinci taramaları. Kauçuk miktarları: 1, %2.70; 2, %4.48; 3, %6.27; 4, %8.96





Şekil 3.4 İki litrelik cam reaktörde Asaprene 730 A kauçuğu kullanılarak üretilmiş olan % 8.96 kauçuk içeren ürüne kristal polistiren karıştırılarak hazırlanan karışımların DSC termogramlarının ikinci taramaları. Kauçuk miktarları: 1, %2.70; 2, %4.48; 3, %6.27; 4, %8.96

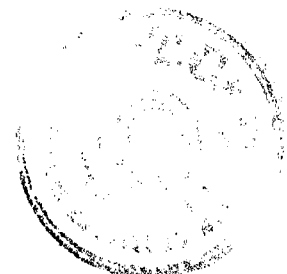


3.3.2.2 Yirmi litrelik metal reaktörde yapılan çalışmalar

Petkim polistiren fabrikasında kullanılan reaktörün belirli ölçekte küçültülmüş bir örneği olan 20 litrelik reaktörde, aynı koşullarda, farklı cins kauçuk kullanılarak ve farklı oranlarda kauçuk içeren ürünler elde edilmiştir. Asaprene 730 A kullanılarak üç ayrı deney sonucunda % 6.56, 9.84, 11.80 kauçuk içeren ürünler elde edilmiştir. Elde edilen ürünlerin enjeksiyonla kalıplanmış test çubuklarına uygulanan mekanik ve ısı testlerinin sonuçları Çizelge 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.5 Yirmi litrelik reaktörde Asaprene 730 A kauçuğu kullanılarak üretilen, farklı oranlarda kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirenlerin özellikleri ile mekanik ve ısı test sonuçları

Kauçuk miktarı (%)	6.56	9.84	11.80	11.80
Erime akış indisi (g/10dak)	6.2	2.8	0.2	6.0
İzod darbe direnci (J/m)	105.4	158.8	311.6	114.0
Vicat yumuşama sıcaklığı (°C)	103	98	100	95
Isı ile bükülme sıcaklığı (°C)	79	79	77	78
Akmada gerilme direnci (MPa)	22.3	22.1	22.5	12.2
Kopmada gerilme direnci (MPa)	25.0	23.5	24.0	16.2
Kopmada uzama (%)	46	36	35	54
Bükülme direnci (MPa)	48.20	42.30	46.40	15.88



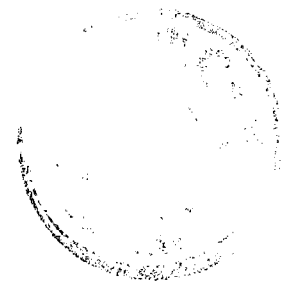
Çizelge 3.5'in devamı

Kütle polimerleşmesi sonundaki katı miktarı (%)	37.5	28.1	20.5	36.4
Kütle polimerleşmesi sonundaki vizkozite (cps)	1550	1600	4600	2250
Ort. tane çapı, d_{50} (μm)	380	360	390	430
Tane dağılımı (d_{50}/d_{84})	0.66	0.60	0.65	0.66
Çözelti viskozitesi (cps)	15.15	27.26	-	18.90

Buna CB HX 528 C kauçuğu kullanılarak dört ayrı deney sonucunda % 6.56, 7.75, 9.00 ve 11.80 kauçuk içeren ürünler elde edilmiştir. Ürünlerin özellikleri ve enjeksiyonla kalıplanmış örneklerin mekanik ve ısı test sonuçları Çizelge 3.6'da verilmiştir.

Çizelge 3.6 Yirmi litrelik reaktörde Buna CB HX 528 C kauçuğu kullanılarak üretilen, farklı oranlarda kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirenlerin özellikleri ile mekanik ve ısı test sonuçları

Kauçuk miktarı (%)	6.56	7.75	9.00	11.80
Erime akış indisi (g/10dak)	2.8	2.9	3.1	2.2
İzod darbe direnci (J/m)	121.2	131.3	150.7	155.8
Vicat yumuşama sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	98	95	95	89
Isı ile bükülme sıcaklığı ($^{\circ}\text{C}$)	58	57	70	71
Akmada gerilme direnci (MPa)	17.9	14.5	15.5	12.2



Çizelge 3.6'nın devamı

Kopmada gerilme direnci (MPa)	23.3	16.6	19.4	15.7
Kopmada uzama (%)	54	42	56	52
Bükülme direnci (MPa)	41.2	38.8	36.5	26.5
Kütle polimerleşmesi sonu katı miktarı (%)	34.1	31.1	30.6	34.9
Kütle polimerleşmesi sonu vizkozite (cps)	1500	1300	1200	2650
Nem miktarı (%)	0.22	0.14	0.48	0.50
Uçucu madde miktarı (%)	0.45	0.46	1.18	1.75
Ort. tane çapı (d_{50}) (μm)	385	315	450	455
Tane dağılımı (d_{50}/d_{84})	0.71	0.67	0.73	0.62
Çözelti viskozitesi (cps)	21.20	19.40	23.70	35.80

Buna CB HX 528 C kullanılarak elde edilen ve % 9.00 kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistiren ile Petkim ürünü kristal polistiren (K-560) karıştırılarak kauçuk oranı % 3.60, 5.40, ve 7.20 olan karışımlar hazırlanmıştır. Bu karışımlar enjeksiyonla kalıplanarak mekanik ve ısı testler uygulanmıştır. Test sonuçları Çizelge 3.7'de verilmiş ve Petkim ürünü % 5.80 kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirenin (A-825 E) kabul edilen sınır değerleri ile karşılaştırılmıştır.

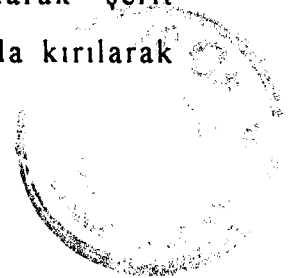


Çizelge 3.7 Yirmi litrelik reaktörle Buna CB HX 528 C kauçuğu kullanılarak üretilen, % 9.00 kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistiren ile kristal polistiren (K-560) karışımlarının ve Petkim ürünü A-825 E'nin mekanik ve ısı test sonuçları

YDDPS (%)	0	40	60	80	100	A-825 E
Kauçuk miktarı (%)	0	3.60	5.40	7.20	9.00	5.80
Erime akış indisi (g/10 dak)	2.5	2.9	2.7	2.7	3.1	2.0-5.0
İzod darbe direnci(J/m)	24.4	91.6	119.1	147.6	150.7	min. 81.5
Vicat yumuşama sıcaklığı (°C)	103	100	99	96	95	min. 90
Isı ile bükülme sıcaklığı (°C)	91	88	83	81	70	min. 80
Akmada gerilme direnci (MPa)	-	28.7	23.5	19.1	15.5	min. 19.6
Kopmada gerilme direnci (MPa)	48.0	28.7	25.9	23.0	19.4	min. 19.6
Kopmada uzama (%)	-	30	30	54	56	40-70
Bükülme direnci (MPa)	94.7	58.2	41.7	37.4	36.4	44.1

3.3.3 Brabender plasticorder ekstruderinde Asaprene 730 A kauçuğu ile kristal polistirenin karıştırılması

Petkim ürünü kristal polistiren (K-560) ile Asaprene 730 A kauçuğu % 2.70, 4.48, 6.27, 8.96 oranlarında kauçuk içerecek şekilde Brabender Plasticorder ekstruderinde 190°-210°C sıcaklıkta karıştırılarak şerit şeklinde çubuklar haline getirilmiştir. Elde edilen ürün kırıcıda kırılarak



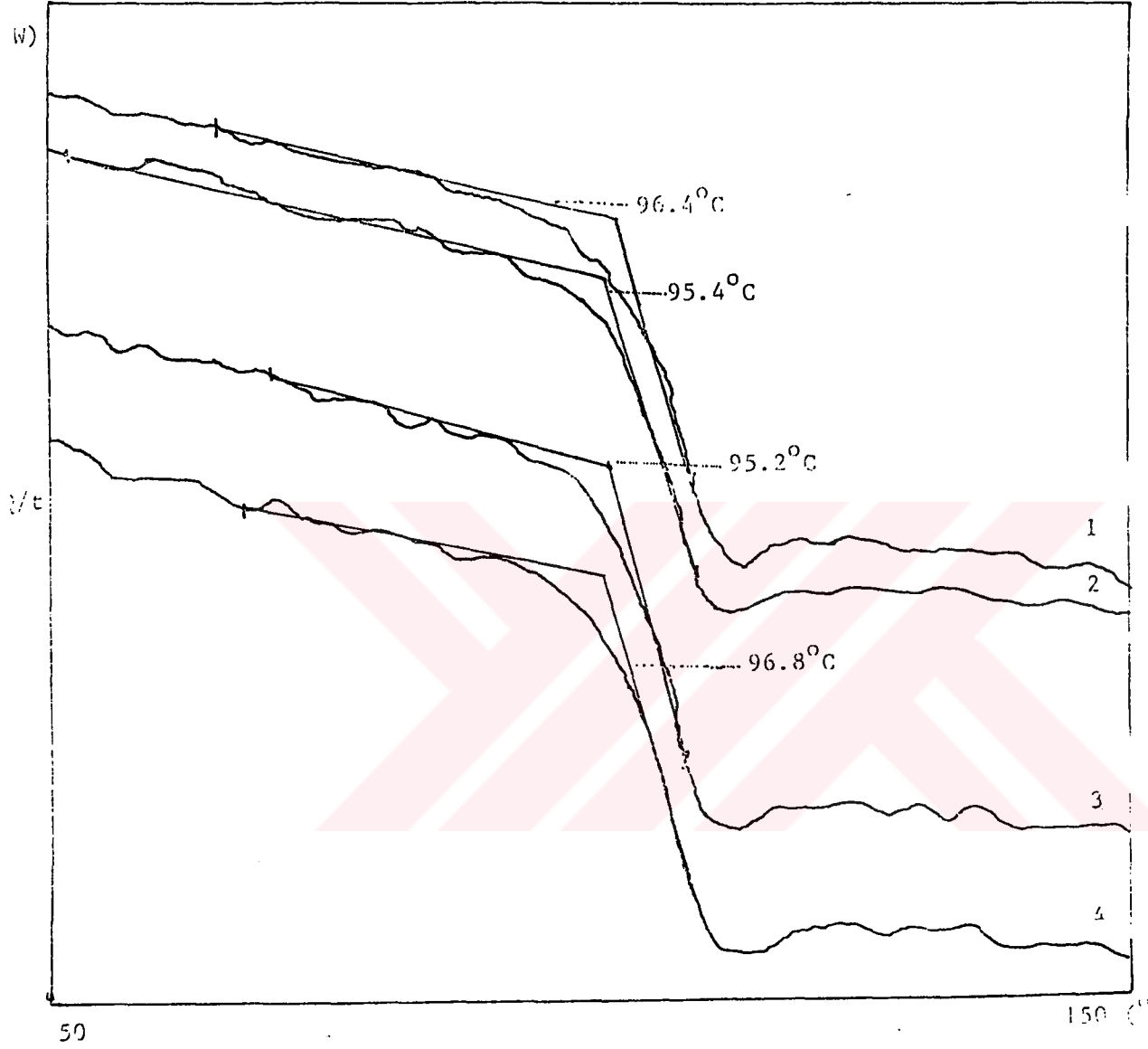
granül haline dönüştürüldükten sonra enjeksiyonla kalıplanarak bunlara mekanik ve ısı testler uygulanmıştır. Test sonuçları Çizelge 3.8'de verilmiştir. Aynı örneklerin DSC termogramları Şekil 3.5'de gösterilmiştir.

Çizelge 3.8 Brabender plasticorder ekstruderinde Asaprene 730 A kauçuğu ile kristal polistirenin (K-560) karıştırılması ile hazırlanan karışımların mekanik ve ısı test sonuçları

<u>Kauçuk miktarı (%)</u>	<u>2.70</u>	<u>4.48</u>	<u>6.27</u>	<u>8.96</u>
Erime akış indisi (g/10dak)	2.8	3.5	2.8	1.9
Izod darbe direnci (J/m)	39.70	51.90	62.10	72.30
Vicat yumuşama sıcaklığı (°C)	104	104	104	104
Isı ile bükülme sıcaklığı (°C)	88	87	86	85
Akmada gerilme direnci (MPa)	42.6	39.2	34.3	31.9
Kopmada gerilme direnci (MPa)	43.9	40.2	35.8	33.8
Bükülme direnci (MPa)	82.4	72.9	69.4	62.4

3.3.4 Brabender plasticorder ekstruderinde Asaprene 730 A kauçuğu, kristal polistiren ve inorganik dolgu maddelerinin karıştırılması

K-560 ile % 6 oranında Asaprene 730 A kauçuğu ve % 2 oranında inorganik dolgu maddesi ekstruderde karıştırılarak mekanik ve ısı özellikleri incelenmiştir. İnorganik dolgu maddesi olarak feldispat ve kuarts seçilmiştir. İnorganik madde ile polimerin faz ayrılmasını önlemek için siklohekzil metil dimetoksi silan (CMDMS) kullanılmıştır. Her iki



Şekil 3.5 Brabender plasticorder ekstruderinde Asaprene 730 A kauçuğu ile kristal polistirenin karıştırılması ile hazırlanan karışımların DSC termogramlarının ikinci taramaları. Kauçuk miktarları: 1, %2.70; 2, %4.48; 3, %6.27; 4, %8.96

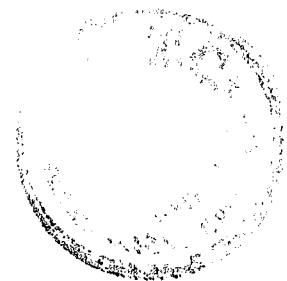


inorganik dolgu maddesini içeren örneklerin test sonuçları Çizelge 3.9'da birlikte verilmiştir.

Çizelge 3.9 Brabender plasticorder ekstruderinde Asaprene 730 A (% 6) ile kristal polistirenin (K-560) ve inorganik dolgu maddelerinin (% 2 feldispat veya kuarts) karıştırılması ile hazırlanan karışımların mekanik ve ısı test sonuçları

<u>Dolgu türü</u>	<u>Dolgusuz</u>	<u>Feldispat*</u>	<u>Kuarts*</u>
Erime akış indisi (g/10dak)	2.4	1.2	1.5
Izod darbe direnci (J/m)	42.7	34.5	34.6
Vicat yumuşama sıcaklığı (°C)	104	110	110
Isı ile bükülme sıcaklığı (°C)	88	91	88
Akmada gerilme direnci (MPa)	29.0	24.5	25.9
Kopmada gerilme direnci (MPa)	25.9	23.0	25.7
<u>Bükülme direnci (MPa)</u>	<u>55.8</u>	<u>52.9</u>	<u>56.4</u>

* CMDMS (siklohekzil metil dimetoksi silan) ile kullanıldı.



4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

4.1 Petkim Ürünü Yüksek Darbe Dirençli Polistiren (A-825 E) ile Kristal Polistirenden (K-560) Ön Çalışma İçin Hazırlanan Karışımlar

Bölüm 3.3.1’de anlatıldığı şekilde hazırlanan A-825 E ve K-560 karışımlarının erime akış indisi, Bölüm 3.2.9’da verilen yöntemle göre tayin edildi. Elde edilen değerlerin kristal polistirenin ve yüksek darbe dirençli polistirenin değerleri arasında kaldığı görüldü (Çizelge 3.2).

Yüksek darbe dirençli polistiren için yüksek olması bir avantaj olarak kabul edilen Izod darbe direnci Bölüm 3.2.14’de anlatıldığı gibi ölçüldü. Her bir karışım için bileşenlerin oranlarından hesaplanan ortalama değerden daha yüksek Izod darbe direnci bulundu. Kapasiteyi artırmak amacıyla, elde edilecek yüksek darbe dirençli polistiren ile kristal polistiren karıştırılarak hazırlanacak ürünün Petkim ürünü yüksek darbe dirençli polistirenin yerine kullanılabileceği sonucuna varıldı.

Isıl özelliklerden Vicat yumuşama sıcaklığı ve ısı ile bükülme sıcaklığı Bölüm 3.2.10 ve Bölüm 3.2.11’de anlatıldığı gibi ölçüldü. Kristal polistirenin ısı değerleri daha yüksek olduğundan karışımların karşılık gelen değerleri de yükselmiştir. Isıl değerlerin yüksek olması, yüksek darbe dirençli polistirenden elde edilen plastik malzemenin daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabileceği anlamına gelmektedir. Örneğin yüksek darbe dirençli polistirenden elde edilen yoğurt kaplarına sıcak süt konulması sonucunda oluşan şekil bozukluğu probleminin önlenmesi mümkün olacaktır.

Akmada gerilme direnci, kopmada gerilme direnci, kopmada uzama gibi mekanik özellikler Bölüm 3.2.12’de anlatılan çekme testi uygulanarak elde edilmiştir. Akmada gerilme direnci polimerin kalıcı bir şekil

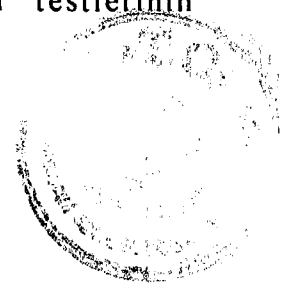


bozukluğu olmaksızın taşıyabileceği yük miktarını gösterir. Banyo dolabı, buzdolabı aksamı gibi malzemelerin yapımında kullanılan yüksek darbe dirençli polistirenin akmada gerilme direnci değerinin yüksek olması tercih edilir. Çizelge 3.2’de verilen karışımların akmada gerilme dirençlerinin Petkim ürününden yüksek olması, amaçlanan kapasite artırımını sonucunda elde edilecek malzemenin kullanım sırasında karşılaşılabileceği aşırı yüklenmelere karşı daha dayanıklı olabileceğini göstermektedir. Kopmada gerilme direnci de polimerin yük altındaki dayanıklılığını gösteren bir diğer parametredir. Kopmada uzama malzemenin uygulanan kuvvet altında, kopana kadar, ilk boyutunun kaç katı uzadığını gösterir. Değerinin yüksek olması polimerin esnek olduğunu, düşük olması da kırılğan olduğunu gösterir. Çizelge 3.2 incelendiğinde, hazırlanan karışımların, Petkim ürünü yüksek darbe dirençli polistirene kıyasla kopmada uzama değerlerinin beklendiği gibi düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlar, kauçuk miktarının azalmasından kaynaklanmıştır.

Bükülme direnci değerleri Bölüm 3.2.13’de anlatıldığı şekilde ölçüldü. Bu değer genellikle kırılğanlıkla doğru orantılı olarak değişir. A-825 E’ye göre kauçuk miktarının düşük olması nedeni ile karışımların daha kırılğan olduğu görülmektedir.

4.2 İki litrelik Cam Reaktörde Asaprene 730 A Kauçuğu Kullanılarak Üretilen Yüksek Darbe Dirençli Polistiren ve Kristal Polistiren (K-560) ile Karışımları

Bölüm 3.3.2.1’de anlatıldığı şekilde kauçuk miktarı % 5.9, 8.9 ve 10.7 olan ürünler elde edilmiştir. Bunlardan sadece % 10.7 kauçuk içeren ürünün ve bu ürüne kristal polistiren katılarak elde edilen, kauçuk miktarı % 3.2-6.4 arasında değişen karışımların mekanik ve ısı testlerinin sonuçları Çizelge 3.4’de verilmiştir.

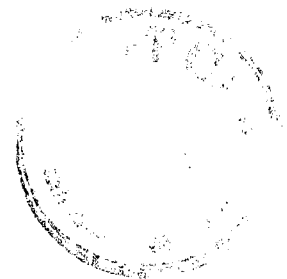


Çizelgedeki erime akış indisi değerlerinden, Hazırlanan karışımların akışkanlığının Çizelge 3.2'de verilen Petkim ürünü A-825 E'nin değerine göre oldukça azaldığı görülmektedir. Bu durum iki litrelik reaktörde üretilen yüksek darbe dirençli polistirenin molekül ağırlığının yüksek olmasından, aşılama sırasında oluşturulan dalların uzun olmasından ve çapraz bağlanmadan kaynaklanabilir (Billmeyer, 1971). Bu durum polimerin işleme maliyetini biraz arttırmasına rağmen mekanik dayanıklılığını da artırmaktadır.

Kauçuk miktarı % 5.4 olan karışımın Izod darbe direncinin, % 5.8 kauçuk içeren A-825 E'nin değerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, reaktörde kauçuk oranı yüksek olan aşılı kopolimer üreterek, bu ürüne kristal polistiren ilavesiyle hazırlanacak karışımların Izod darbe dirençlerinin, reaktörde aynı oranda kauçuk içerecek şekilde hazırlanan aşılı kopolimerlere göre daha yüksek olacağına işaret etmektedir.

Isıl test sonuçlarına baktığımızda iki litrelik reaktörde hazırlanan yüksek darbe dirençli polistiren kullanılarak yapılmış % 5.4 kauçuk içeren karışımın Vicat yumuşama sıcaklığı A-825 E'nin değerine göre biraz düşük iken ısı ile bükülme sıcaklığının hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. O halde bu yöntemle hazırlanan son ürünler A-825 E'nin kullanıldığı sıcaklıklarda rahatlıkla kullanılabilir.

Çekmeye karşı direnç testlerinde bu yöntemle hazırlanan ve % 5.4 kauçuk içeren örneğin değerlerinin A-825 E'nin değerlerine göre biraz daha yüksek olduğu, kırılgenliğinin ise arttığı görülmektedir.



4.3 Yirmi Litrelik Metal Reaktörde Asaprene 730 A Kauçuğu Kullanılarak Üretilen Yüksek Darbe Dirençli Polistirenler

Bölüm 3.3.2.2’de anlatıldığı gibi kauçuk oranları % 6.56, 9.84 ve 11.80 olan ürünler elde edildi. Bunlara mekanik ve ısı testler uygulandı. Sonuçlar Çizelge 3.5’de topluca verildi. Bu çizelgede verilen ortalama tane çapı ve tane dağılımı Bölüm 3.2.15’de anlatıldığı şekilde yapıldı. Ortalama tanecik büyüklüğünün gereğinden büyük olması durumunda taneciklerin ekstruderde erimesi daha uzun zaman isteyeceğinden arzu edilmeyen durumdur. Tanecik dağılımının 1.0’dan çok farklı olması da yine ekstruderden çıkan ürünün heterojen görünümlü olmasına neden olur. Çizelgede verilen ürünlerin bu değerlerinin uygun ve tekrarlanabilir olması, bu reaksiyonlarda kullanılan süspansiyon koşullarının uygun olduğunu göstermektedir.

Bölüm 3.2.6’da verildiği şekilde yapılan deneylerle örneklerin nem ve uçucu madde miktarları belirlendi. Sonuçlar Çizelge 3.5’te verildi. Nem miktarının yüksek olması ekstruderden homojen ürün elde edilememesine neden olur. Uçucu madde miktarının yüksek olması, örneğin içerisinde kalan monomer miktarının yüksek olduğunu gösterir.

Kütle polimerleşmesi sonundaki katı madde miktarı süspansiyon verilmeden önce, Bölüm 3.2.17’de anlatıldığı şekilde yapıldı. Dönüşümün yaklaşık % 30’a ulaştığı görüldükten sonra reaktöre süspansiyon verilmektedir. Kütle polimerleşmesi sonucundaki viskozite tayini de aynı amaçla Bölüm 3.2.3’te anlatılan yöntemlerden Brookfield viskozimetresi kullanılarak yapıldı. Polimerin dönüşüm yüzdesi, reaksiyon sırasında viskozite ölçümleri ile takip edilmekte ve viskozite 2000 cps’a ulaştığında süspansiyon polimerleşmesine geçilmektedir.



Kauçuk oranı % 11.80 olan iki üründen ilkinde kütle polimerleşmesi sonundaki katı miktarı yani dönüşüm yüzdesi düşük olduğu halde viskozitesi çok yüksektir. Bu durum karıştırma, dolayısıyla ısı transferi problemleri yaratacağından deney tekrarlandı. Ancak bu kez de dönüşüm yüzdesi epeyce arttığı halde, viskozitenin ve molekül ağırlığının düşük olması nedeni ile Izod darbe direnci oldukça düşük kaldı. Oysa kauçuk oranı daha yüksek olduğundan Izod darbe direncinin ve mekanik özelliklerinin % 9.84 kauçuk içeren örnekten daha iyi olması beklenmekte idi.

4.4 Yirmi Litrelik Reaktörde Buna CB HX 528 C Kullanılarak Üretilen Yüksek Darbe Dirençli Polistirenler ve Kristal Polistiren ile Karışımları

Asaprene 730 A türü kauçuk ile Bölüm 4.3'de anlatılan uyumsuzluklar ile karşılaşıldığından Buna CB HX 528 C türü kauçuk kullanılarak % 6.56, 7.75, 9.00 ve 11.80 oranlarında kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirenler üretildi. Ürünlerin özellikleri ve test sonuçları Çizelge 3.6'da verilmiştir. Elde edilen ürünlerin Izod darbe dirençleri Asaprene 730 A kauçuğu ile elde edilen ürünlerinkinden biraz daha yüksek bulundu. Ürünlerin mekanik ve ısı özellikleri de Asaprene 730 A ile üretilenlerin özellikleri ile karşılaştırılabilir olduğundan bu kauçuk ile hazırlanan ürünlerden kristal polistiren ilavesiyle karışımlar hazırlandı. Kauçuk miktarı % 9.00 olan ürünün özellikleri ile kauçuk miktarı % 11.80 olan ürünün özellikleri çok farklı olmadığı için, karışım elde edilmesinde % 9.00 kauçuk içeren ürün kullanıldı.

Buna CB HX 528 C türü kauçuk kullanılarak reaktörde üretilen, % 9.00 kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistiren ile kristal polistiren (K-560) karıştırılarak hazırlanan % 3.60, 5.40 ve 7.20 kauçuk içeren karışımlara da aynı mekanik ve ısı testler uygulandı. Sonuçlar Çizelge

3.7'de verildi. Karşılaştırmak amacıyla karışımı oluşturan bileşenlerin ve A-825 E'nin özellikleri de aynı çizelgede verildi. Bütün karışımların erime akış indisi, Izod darbe direnci, Vicat yumuşama sıcaklığı, ısı ile bükülme sıcaklığı, akmada, kopmada gerilme dirençleri değerleri A-825 E için kabul edilir sınırlar içinde kalmaktadır. Çizelgeden görüldüğü gibi tüm karışımların mekanik ve ısıl değerleri % 9.00 kauçuk içeren ürünler ile kristal polistireninkiler arasında düzgün bir şekilde değişmektedir. Petkim ürünü % 5.80 kauçuk içeren A-825 E'nin değerleri ile de karşılaştırılabilir büyüklüktedir. Çizelgede verilen karışımlardan sadece % 3.60 ve 5.40 kauçuk içeren karışımların kopmada uzama değerleri ve % 3.60 kauçuk içeren karışımın bükülme direnci A-825 E'ye ait sınırları biraz aşmaktadır. Ancak yüksek darbe dirençli polistirenin kullanım alanları göz önüne alındığında aşırı esneklik gerektiren bir uygulama olmadığı görülebilir.

Bu durumda reaktörde, kauçuk oranı % 9.00 civarlarında olan yüksek darbe dirençli polistiren üretilerek, mekanik ve ısıl özellikleri, özellikle Izod darbe direnci birbirinden farklı olan ürünlerin, basit bir karıştırma işlemi ile elde edilmesinin mümkün olacağı açıkça görülmektedir. Ayrıca aşılama reaksiyonunun pahalı hammadde olan kauçuğun oranının azalması da maliyeti düşürecektir. Reaktörde yüksek darbe dirençli polistirenin üretim süresi, kauçuk oranının artması ile değişmemektedir. Bu durumda kauçuk oranı yüksek olan yüksek darbe dirençli polistiren ürününe, ucuz olan ve reaksiyon süresi daha kısa olan kristal polistiren katılarak, üretim kapasitesinde, Petkim A-825 E'nin üretim kapasitesine göre önemli bir artış sağlanacağı açıktır.

4.5 Braubender Plasticorder Ekstruderinde Asaprene 730 A Kauçuğu ile Kristal Polistiren (K-560) Kullanılarak Hazırlanan Karışımlar

Yüksek darbe dirençli polistirenin üretim süresi uzun olduğundan kauçuk ile kristal polistirenin doğrudan karıştırılması halinde üretim kapasitesinin çok daha artacağı düşünülerek Brabender plasticorder ekstruderinde mekanik karıştırma yoluyla, Buna CB HX 528 C türü kauçuk ile doğrudan karışımlar hazırlanması denendi. Ancak kauçuğun viskozitesi çok yüksek olduğundan bu tür kauçuk ile başarılı sonuç alınamadı. Bunun üzerine viskozitesi daha düşük olan Asaprene 730 A türü kauçuğa kristal polistiren karıştırılarak, Brabender'de kauçuk oranları % 2.70, 4.48, 6.27 ve 8.92 olan ürünler hazırlandı. Uygulanan testlerin sonuçları Çizelge 3.8'de topluca verildi. Ancak karışımların Izod darbe dirençlerinin A-825 E'ye göre oldukça düşük olması, bu yöntemin kullanılamayacağını gösterdi.

4.6 Brabender Plasticorder Ekstruderinde Asaprene 730 A Kauçuğu, Kristal Polistiren (K-560) ve İnorganik Dolgu Maddeleri Kullanılarak Hazırlanan Karışımlar

Literatürde inorganik dolgu maddelerinin katıldığı örnekleri inceleyen çalışmalara da rastlandı (Braun vd., 1996). Benzer bir çalışma için, kauçuk, kristal polistiren ve feldispat veya kuartz ile Brabenderde mekanik karıştırma yoluyla karışımlar hazırlandı. Bu karışımlara uygulanan mekanik ve ısı test sonuçları Çizelge 3.9'da verildi. İnorganik dolgu maddelerinin, organik faz olan polimer karışımına uyum sağlaması ve faz ayrılmasına uğramaması için karışım ortamına bir miktar sikloheksil metil dimetoksi silan (CMDMS) ilave edildi.

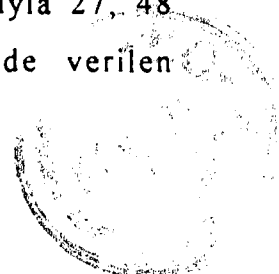


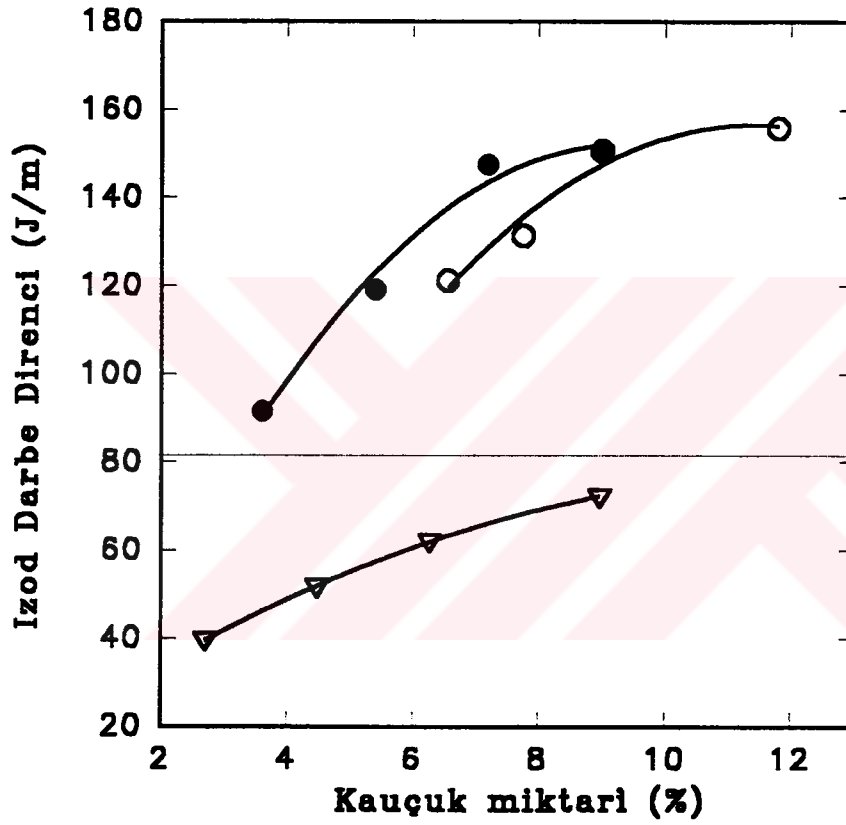
Çizelgeden de görüleceği gibi feldispat ve kuartz, karışımın Izod darbe direncini ve diğer mekanik özelliklerini düşürmüş, ısı değerlerini ise biraz arttırmıştır. Bu durum, inorganik dolgu maddesi olarak kalsit kullanan Braun vd. (1996)'in sonuçlarına paralellik göstermektedir.

4.7 Yirmi Litrelik Reaktörde Üretilen Yüksek Darbe Dirençli Polistirenin, Kristal Polistiren (K-560) Katılarak Hazırlanan Karışımlarının ve Asaprene 730 A Kauçuğu ile Kristal Polistirenin Doğrudan Karıştırılması İle Hazırlanan Karışımların Mekanik Test Sonuçlarının Karşılaştırılması

Buna CB HX 528 C türü kauçuk kullanılarak yirmi litrelik reaktörde üretilen ve Çizelge 3.6'da verilen yüksek darbe dirençli polistiren örneklerinin, % 9.00 yüksek darbe dirençli polistiren içeren örneğe kristal polistiren katılarak hazırlanan ve Çizelge 3.7'de verilen karışımların ve Asaprene 730 A ile kristal polistirenin doğrudan Brabenderde karıştırılması ile hazırlanan, Çizelge 3.8'de verilen karışımlarının mekanik dayanıklılık testlerinin sonuçları birer grafiğe geçirilerek kendi aralarında karşılaştırıldı.

Şekil 4.1'de örneklerin Izod darbe dirençlerinin kauçuk miktarı ile değişimi grafik şeklinde verildi. Şekilde görüldüğü gibi % 9.00 kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistiren ürününe çeşitli oranlarda kristal polistiren karıştırılarak hazırlanan karışımların darbe dirençleri, reaktörde aşılı kopolimerleştirme yoluyla elde edilen ürünlerinkinden bile daha yüksek olmaktadır. Kristal polistiren karıştırılarak yüksek darbe dirençli polistiren hazırlandığı takdirde, üretim kapasitesinin arttırılmasının yanı sıra Izod darbe dirençleri daha yüksek olan ürünler elde edilebilmektedir. Bu çalışmaların benzerini, lateks kauçuk kullanarak yapmış olan Roth (1974b) % 4.5, 7.5 ve 10.5 kauçuk içeren karışımlarda, sırasıyla 27, 48 ve 77 J/m Izod darbe dirençleri ölçmüştür. Çizelge 3.7'de verilen





Şekil 4.1 Farklı şekillerde hazırlanmış yüksek darbe dirençli polistirenlerin Izod darbe dirençlerinin kauçuk miktarı ile değişiminin karşılaştırılması.

○ : yirmi litrelik reaktörde Buna CB Hx 528 C kauçuğu kullanılarak üretilen yüksek darbe dirençli polistirenleri;

● : yirmi litrelik reaktörde Buna CB Hx 528 C kauçuğu kullanılarak üretilen % 9.00 kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirene kristal polistiren (K-560) karıştırılarak hazırlanan karışımları;

▼ :Brabender plasticorder ekstruderde Asaprene 730 A kauçuğu ile kristal polistirenin (K-560) karıştırılması ile hazırlanan karışımları gösterir

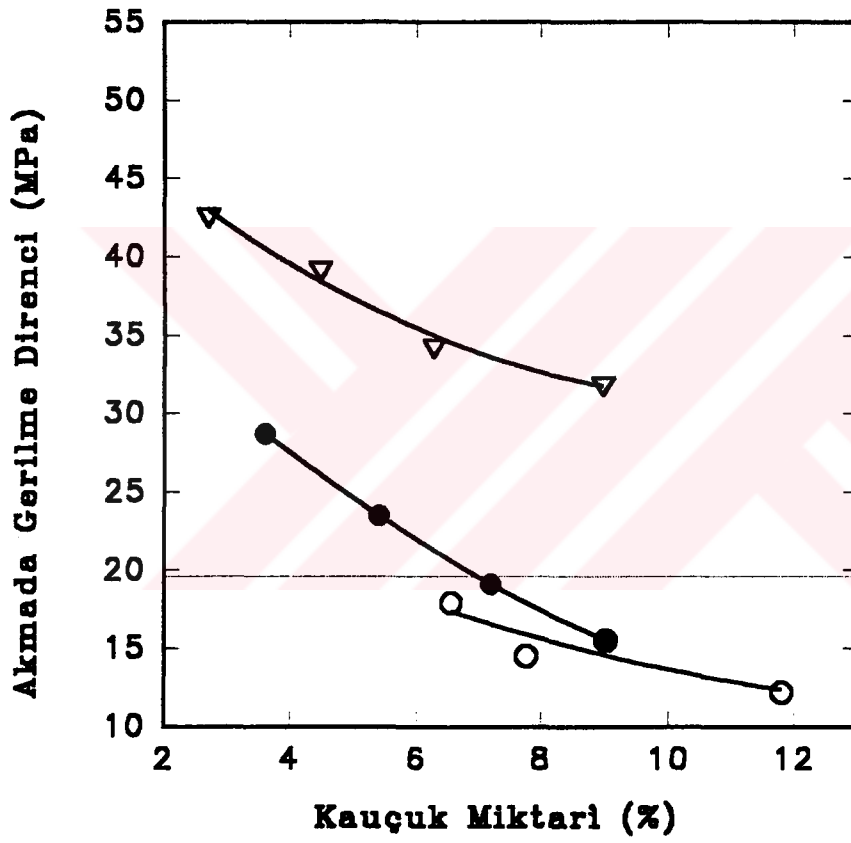
karışımların Izod darbe dirençleri ile karşılaştırıldığında, bu çalışmada elde edilen ürünlerin çok daha yüksek darbe dirençlerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, reaktörde üretilen yüksek oranda kauçuk içeren aşılı kopolimere kristal polistiren karıştırılarak, farklı oranlarda kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirenleri kısa zamanda hazırlamak mümkündür. ASTM D-1892, Izod darbe dirençlerine göre yüksek darbe dirençli polistirenleri 9 sınıfa ayırmaktadır. Önerilen yöntemle bunlardan 7'sini kısa sürede hazırlamak mümkün olacaktır. Kauçuk ile kristal polistirenin doğrudan Brabenderde karıştırılması ile hazırlanan örneklerde ise alt sınıra ulaşabilmek için kauçuk oranının epeyce arttırılması gerekmektedir.

Şekil 4.2'de, örneklerin akmada gerilme dirençleri grafiğe geçirildi. Şekilden % 9.00 kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistiren ürününe çeşitli oranlarda kristal polistiren karıştırılarak hazırlanan karışımlardan kauçuk oranı düşük olanların akmada gerilme dirençlerinin A-825 E için kabul edilebilir alt sınırın üstünde görülmektedir. Şekil 4.3 ve 4.4'de verilen grafiklerde de Şekil 4.2'de verilen grafiğe paralellik olduğu açıktır. Bu durum, yüksek darbe dirençli polistiren üretim kapasitesini arttırmak için önerilen bu yöntemin, ürünün mekanik dayanıklılığını da arttıracaklarını açıkça göstermektedir.

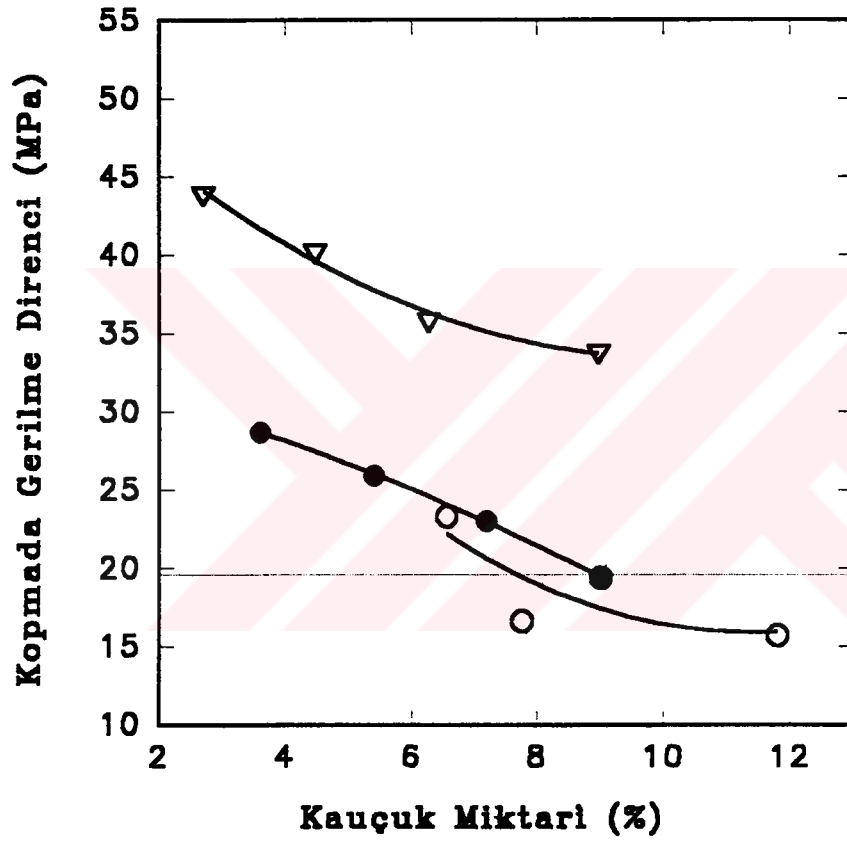
4.8 Asaprene 730 A Kauçuğu Kullanılarak İki Litrelik Reaktörde Üretilen Yüksek Darbe Dirençli Polistirenler, Kristal Polistiren (K-560) Katılarak Hazırlanan Karışımları ve Brabenderde Asaprene 730 A ile Kristal Polistirenin Karıştırılması ile Hazırlanan Karışımların Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Termogramlarının Karşılaştırılması

Şekil 3.3, 3.5'de, aynı oranlarda kauçuk içeren, üç farklı yolla hazırlanan örneklerin DSC termogramları verilmiştir. Bu termogramlardan, düşük

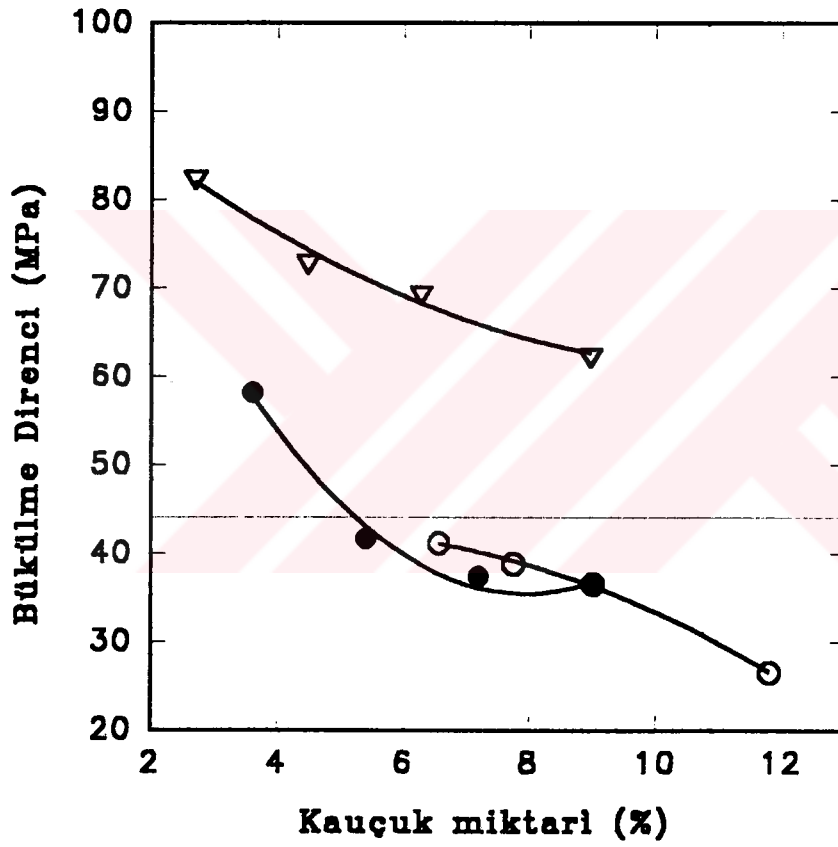




Şekil 4.2 Farklı şekillerde hazırlanmış yüksek darbe dirençli polistirenlerin akmaada gerilme dirençlerinin kauçuk miktarı ile değişiminin karşılaştırılması. Semboller Şekil 4.1 'deki gibidir.



Şekil 4.3 Farklı şekillerde hazırlanmış yüksek darbe dirençli polistirenlerin kopmada gerilme dirençlerinin kauçuk miktarı ile değişiminin karşılaştırılması. Semboller Şekil 4.1 'deki gibidir.



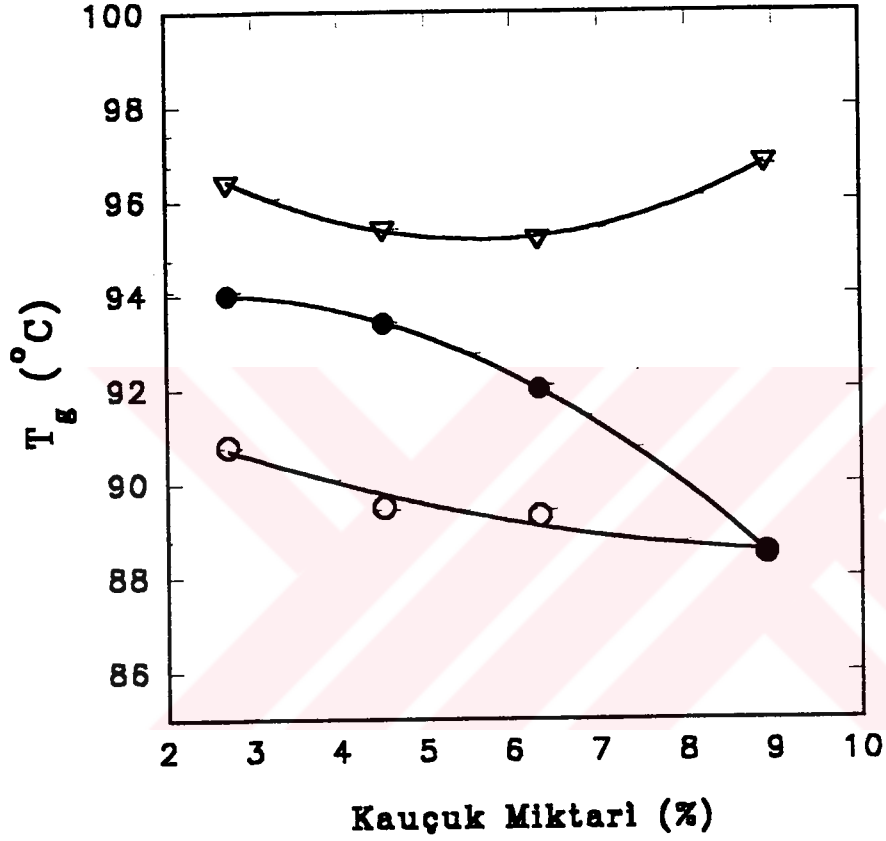
Şekil 4.4 Farklı şekillerde hazırlanmış yüksek darbe dirençli polistirenlerin bükülme dirençlerinin kauçuk miktarı ile değişiminin karşılaştırılması. Semboller Şekil 4.1'deki gibidir.



sıcaklıklardaki camsı bölgeye ait olan spesifik ısı platosunun uzatılarak, camsı-eriyik geçiş bölgesine ait olan spesifik ısı eğrisine çizilen teğet ile kesiştiği nokta, camsı geçiş sıcaklığı (T_g) olarak alındı. Şekil 4.5'de bu T_g değerlerinin örneklerin kauçuk miktarı ile değişimi karşılaştırıldı.

Asaprene 730 A kauçuğu kullanılarak iki litrelik reaktörde üretilen örneklerin ve bunlardan kauçuk miktarı en yüksek olana (% 8.96) kristal polistiren karıştırılarak hazırlanan örneklerin T_g değerlerinin beklendiği gibi kauçuk miktarının artması ile azaldığı görülmektedir. Kopolimerlerin T_g değerleri homopolimerlerinin T_g değerlerinin arasında kalmaktadır (Billmeyer, 1971). Karışabilir polimerlerin T_g değerleri de karışımı oluşturan polimerlerin T_g değerlerinin arasında değişirken, birbiriyle karışmayan polimerlerde, karışımlar her iki polimerin de T_g değerini gösterir.

Asaprene 730 A ile kristal polistirenin Brabender'de karıştırılması ile hazırlanan örneklerin T_g değerlerinin aynı oranda kauçuk içeren yukarıdaki örneklerinki ile karşılaştırıldığında daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, Şekil 3.5'de verilen karışımların birbiri ile uyuşmadığını ve bütün örneklerin kristal polistirenin T_g değerine, aynı zamanda polibutadienin T_g değerine sahip olduğunu gösterir. Polibutadien ile kristal polistiren birbiri ile uyum sağlamayan iki polimer olduğundan bulunan sonuçlar beklendiği gibidir. Reaktörde üretilen ürünlerin T_g değerlerinin daha düşük olması ve bu üründen hazırlanan yüksek darbe dirençli karışımların T_g değerlerinin diğer ikisininin arasında kalması, reaktörde aşılama reaksiyonunun gerçekleştiği ve bu üründen hazırlanan karışımların da birbiri ile uyum sağlamış polimerlerden oluştuğu şeklinde yorumlanabilir. Her ne kadar polibutadien ile polistiren birbiri ile uyumsuz olsa da, aşılama reaksiyonu sonucu oluşan kopolimer uyum sağlamış gibi görünmektedir. Aksi takdirde örneklerde polistirenin T_g



Şekil 4.5 Farklı şekillerde hazırlanmış yüksek darbe dirençli polistirenlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) kauçuk miktarı ile değişiminin karşılaştırılması.

○ : iki litrelik reaktörde Asaprene 730 A kauçuğu kullanılarak üretilen yüksek darbe dirençli polistirenleri;

● : iki litrelik reaktörde Asaprene 730 A kauçuğu kullanılarak üretilen % 8.96 kauçuk içeren ürüne kristal polistiren (K-560) karıştırılarak hazırlanan karışımları;

▽ : Brabender Plasticorder ekstruderde Asaprene 730 A kauçuğu ile kristal polistirenin (K-560) karıştırılması ile hazırlanan karışımları gösterir.

değerinin de görülmesi gerekirdi. Bu durum, reaktörde üretilen kauçuk miktarı yüksek olan yüksek darbe dirençli polistirene kristal polistiren karıştırılarak hazırlanacak örneklerin faz ayrılmasına uğramadan uzun süre özelliklerini koruyabileceğini gösterir.



5. GENEL DEĞERLENDİRME

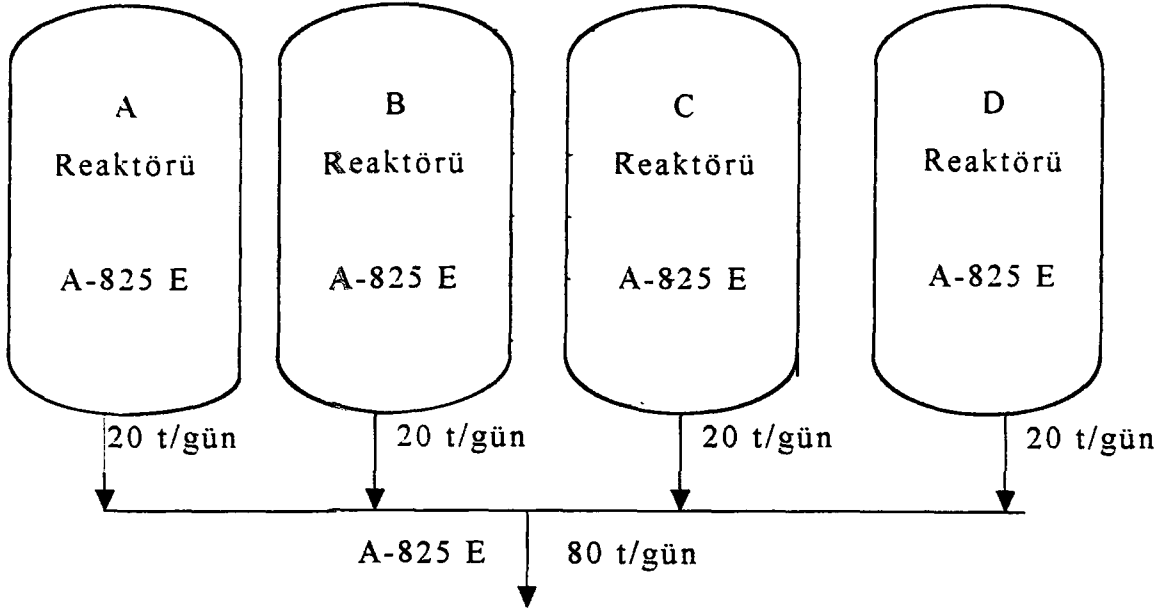
5.1 Yüksek Darbe Dirençli Polistiren Üretim Kapasitesinin Arttırılması

Petkim polistiren fabrikasında mevcut 4 adet reaktör ile ulaşılabilecek kapasitenin hesaplanmasında bir reaktörün kapasitesi yüksek darbe dirençli polistiren için 20 ton/gün, kristal polistiren türleri için ise 32 ton/gün olarak alınmıştır. Dört reaktörde A-825 E üretilmesi durumunda yıllık üretim kapasitesi 330 günlük bir üretim sürecinde 26400 ton/yıl olmaktadır (Şekil 5.1).

İki reaktörde, bu çalışmada önerildiği gibi yüksek kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistiren diğer iki reaktörde kristal polistiren (K-560) üretilerek bu iki ürünün % 50 oranında karıştırılması ile mekanik özellikleri A-825 E'den daha yüksek olan ürün elde edilebileceği gibi yıllık kapasite de 34320 ton/yıl'a çıkacaktır (Şekil 5.2). Kapasitenin 26400 ton'dan 34320 ton'a çıkartılması ile kapasite % 30 arttırılmış olmaktadır.

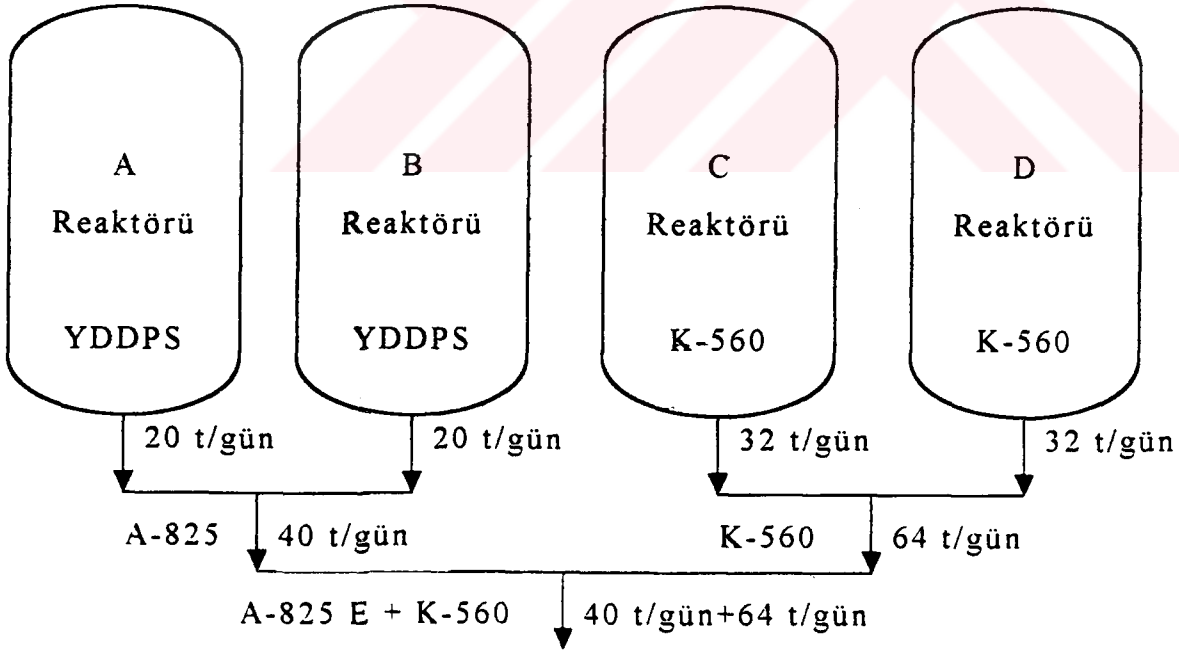
5.2 Mekanik Özellikleri Yüksek Olan Yüksek Darbe Dirençli Polistirenlerin Eldesi

Bölüm 4.4'de anlatıldığı şekilde, hazırlanan karışımların mekanik özellikleri Petkim ürünü A-825 E'ye göre daha üstün olmaktadır. Ayrıca farklı Izod darbe direncine sahip yüksek darbe dirençli polistirenleri karıştırma yoluyla kısa zamanda hazırlamak mümkün olmaktadır. Çizelge 3.7'den görüleceği gibi, % 9.00 kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistirene % 40 K-560 karıştırıldığında Izod darbe direnci 119 J/m olurken, % 60 K-560 karıştırıldığında 91.6 J/m olmaktadır.



Toplam yıllık üretim = 80 t/gün * 330 gün = 26400 t/yıl

Şekil 5.1 Petkim polistiren fabrikasında mevcut dört reaktörde yüksek darbe dirençli polistiren (A-825 E) üretilmesi durumunda üretim kapasitesi



Toplam yıllık üretim = 104 t/gün * 330 gün = 34320 t/yıl

Şekil 5.2 Petkim polistiren fabrikasında mevcut dört reaktörden ikisinde yüksek darbe dirençli polistiren, ikisinde kristal polistiren üretilmesi durumunda üretim kapasitesi



5.3 Yüksek Darbe Dirençli Polistirenin Maliyetinin Düşmesi

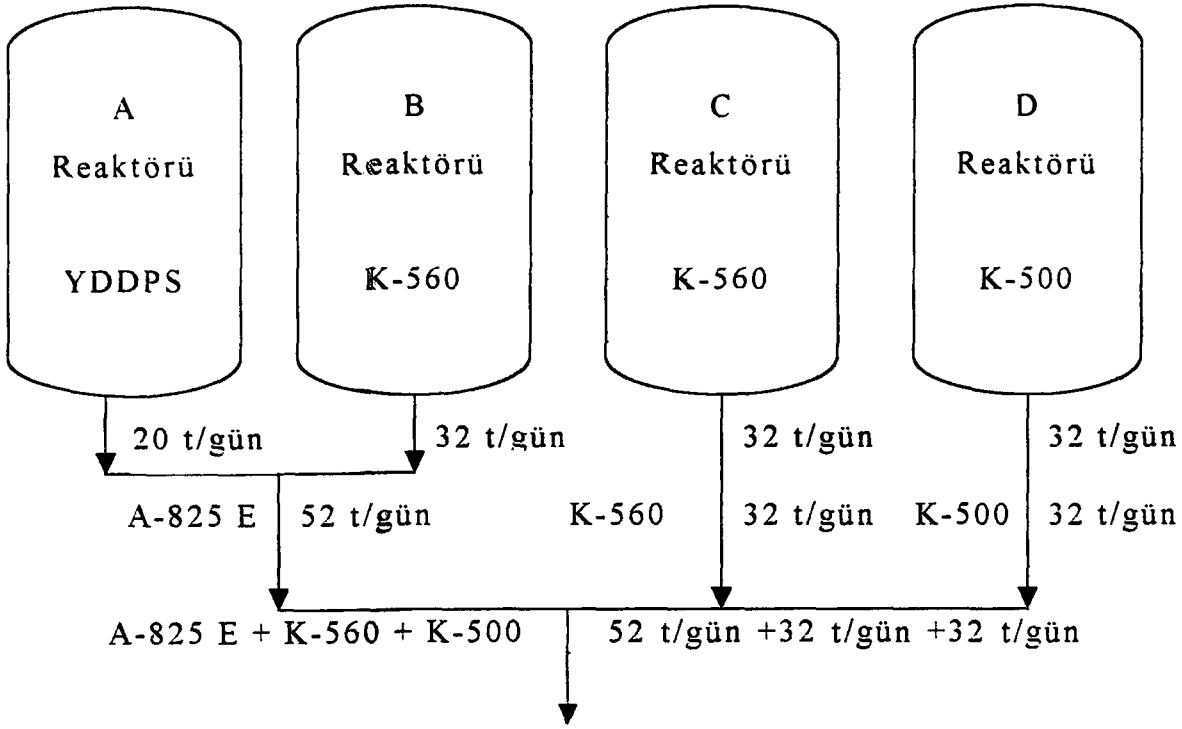
Bu çalışmada önerilen yöntemle hazırlanan yüksek darbe dirençli polistirenin maliyeti, ürünün pahalı girdisi olan kauçuğun oranının düşmesinin yanı sıra, reaksiyon süresinin kısılması nedeni ile elektrik buhar tüketimi gibi değişken, işçilik ve bakım masrafları gibi sabit giderlerdeki azalmadan dolayı düşecektir.

5.4 Üç Farklı Polistiren Türü Olan Yüksek Darbe Dirençli Polistiren, K-560 ve K-500'ün Aynı Anda Üretilbilmesi

Bir reaktörde yüksek kauçuklu yüksek darbe dirençli polistiren, ikinci reaktörde karışım için kullanılacak olan K-560, üçüncü reaktörde K-560 ve dördüncü reaktörde K-500 üretilmesi durumunda Petkim polistiren üretimi 38280 ton/yıl'a çıkmaktadır (Şekil 5.3). Bu durumda aynı anda üç farklı türde polistiren (yüksek darbe dirençli, K-560, K-500) üretilbilecektir.

Normal üretim koşullarında 4 reaktör ile üretilen A-825 E'den daha fazlası 2 reaktörde yüksek kauçuk içeren yüksek darbe dirençli polistiren üretilerek K-560 ile karıştırılarak elde edilebilecektir. Bu nedenle üretim koşullarında en fazla 2 reaktör kauçuklu ürünle temas ettiğinden, tür değişikliği nedeniyle reaktörlerin etil benzen ile temizlenmesine gerek kalmayacaktır. Reaktörler temizlik nedeniyle üç gün süreyle üretim dışı kalmayacağı gibi, temizlik için iş gücüne, buhar ve etil benzen gibi kimyasal maddelere de gerek kalmayacaktır.





Toplam yıllık üretim = 116 t/gün * 330 gün = 38280 t/yıl

Şekil 5.3 Petkim polistiren fabrikasında mevcut dört reaktörden birincisinde yüksek darbe dirençli polistiren, ikinci ile üçüncüde kristal polistiren (K-560) ve dördüncüde bir başka tür kristal polistiren (K-500) üretilmesi durumunda üretim kapasitesi



5.5 Brabender Plasticorder Ekstruderinde Asaprene 730 A Kauçuğu ile Kristal Polistirenin (K-560) Karıştırılması

Brabender plasticorder ekstruderinde, Asaprene 730 A kauçuğu ile Petkim ürünü kristal polistiren, % 2.70-8.96 kauçuk içerecek şekilde doğrudan karıştırılarak elde edilecek karışımların mekanik ve ısıll özelliklerinin istenen özelliklerle kıyaslandığında, uygun olmadığı görölmüştür (Çizelge 3.8, Şekil 3.5).

5.6 Brabender Plasticorder Ekstruderinde Asaprene 730 A Kauçuğu, Kristal Polistiren (K560) ve İnorganik Dolgu Maddelerinin Karıştırılması

Brabender plasticorder ekstruderinde, % 6 Asaprene 730 A, % 2 feldispat veya kuarts gibi inorganik maddeler, Petkim ürünü K-560 ve faz ayrılmasını önlemek için kullanılan sikloheksil metil dimetoksi silan (CMDMS) mekanik olarak karıştırılması ile elde edilen karışımların mekanik özellikleri istenen değere göre çok düşük bulunmuştur (Çizelge 3.9).



KAYNAKLAR

Albright, L.F., (1974), Processes for Major Addition-Type Plastics and Their Monomers, Mc Graw-Hill Inc., New York.

Amos, J.L., Rubens, L.C., and Hornbacher, H.G., (1952), Monomeric Ethylvinylbenzene and Divinylbenzen Mixture and Its Copolymers, Reinhold, New York.

Bamford, C.H. and Tipper, F.M., (1975), Chemical Kinetics, Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York.

Baysal, B., (1981), Polimer Kimyası, O.D.T.Ü. Fen ve Edebiyat Fakültesi Yayın No: 33. İstanbul.

Bender, B.W. (1965), "Dispersion of Microgel in Impact Polystyrene", Journal of Applied Polymer Science, 9: 2887-2894

Billmeyer, F.W., (1971), Textbook of Polymer Science, John Wiley and Sons, New York.

Brighton, C.A., Pritchard, G., and Skinner, G.A., (1979), Styrene Polymers, Technology, Environmental Aspect, Applied Science Publishers, London.

Brighton, C.A., Pritchard, G., and Skinner, G.A., (1979), Styrene Polymers, Technology, Environmental Aspects", Applied Science Publishers, London.

Cigna, G., (1970), "Dynamic Mechanical Properties, Structure, and Composition of Impact Polystyrene, Journal of Applied Polymer Science, 14: 1781-1793.

Cigna, G., (1976), "Effect of Structure on Impact Strength of Rubber Reinforced Polystyrene", Journal of Applied Polymer Science, 20: 2285-2295.

Dalal, M.D. and Armstrong, R.C., (1982), "Relationship Between Rheological Properties and Impact Strength in High Impact Polystyrene", Polymer Engineering and Science, Mid-August, 22:11.

Dunn, D.J., (1979), Developments in Polymerization-1, Elsevier Applied Science Publishers Ltd., Barking, U.K.



Folkes, M.J., (1985), Processing, Structure and Properties of Black Copolymers, Elsevier Applied Science Publishers, Ltd., Barking, U.K.

Freeguard, G.F., (1974), Br. Polym. J. 6: 205.

Harris, F.W. and Seymour, R.B., (1977), Structure-Solubility Relationships in Polymers, Academic Press, New York.

Hazer, B., (1993), Polimer Teknolojisi, KTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Trabzon.

Husain, A. and Hamielec, A.E., (1978) "Journal of Applied Polymer Science", 22: 1207 .

Kamath, V.R., (1981), "Modern Plastic", 58: 106.

Kern, R.J., Hurst, H.G., and Richard, W.R., (1960) "Journal Polymer Science", 45: 195.

Mathieson, A.R., (1963), The Chemistry of Cationic Polymerization, P.H. Plesch Ed., New York.

Mayo, F.R. and Walling, C., (1950), "Copolymerization" Chem. Rev. 191-287.

Meister, B.J., Malanga, M.T., (1989), Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, 16: 42-43.

Molau, G.E., Keskkula, H., (1966) "Heterogeneous Polymer Systems. IV. Mechanism of Rubber Particle Formation in Rubber-Modified Vinyl Polymers", Journal of Polymer Science, 4: 1595-1607.

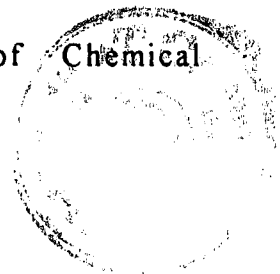
Moore, E.R., (1989), "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., 16: 1-5, John Wiley, New York.

Morris, J.P. (1992), "Encyclopedia of Chemical Processing and Design", 40: 386.

Odian, G., (1981), Principles of Polymerization, A Wiley Interscience Publication. New York.

Pişkin, E., (1987), "Polimer Teknolojisine Giriş", İnkilap Kitabevi, İstanbul.

Platt, A.E., Wallace, T.C., (1984), "Encyclopedia of Chemical Technology", Third Edition, 21: 825.



Riess, G. and Gaillard, P., (1983), "Preparation of Rubber-Modified Polystyrene: Influence of the Reaction Conditions on Phase Inversion and Morphology", CdF Chimie, Bully Les Mines.

Riess, G., Beslin, C., Locatelli, J.L., and Refregier, J.L., (1977), "Grafting Kinetics in the Case of Rubber Modified Polymers" Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse 337-345.

Rodriguez, F., (1970), Principles of Polymer Systems, Mc Graw-Hill. Incl., New York.

Roth, S.H., (1974a), "High-Impact Polystyrene I. The Latex-Suspension Method", Journal of Applied Polymer Science, 18: 3305-3310.

Roth, S.H., (1974b), "High-Impact Polystyrene. II. Physical Properties and Elastomer Content in the Latex-Suspension Method", Journal of Applied Polymer Science, 18: 3311-3318.

Rudin, A. and Chiang, S.S.M., (1974), "Journal Polymer Science Chem." Ed. 12:2235.

Sardelis, K., Michels, H.J., and Allen, G., (1983), "Toughened Polystyrene Containing High Cis-1,4-Polybutadiene Rubber". Journal of Applied Polymer Science, 28: 3255-3268.

Silberberg, J., Han, C.D., (1978), "The Effect of Rubber Particle size on the Mechanical Properties of High-Impact Polystyrene", Journal of Applied Polymer Science, 22: 599-609.

Simon, R.H.M., Chapple, D.C., Henderson, J.N. and Bouton, T.C., (1979), "Polymerization Reactors and Processes", 104: 71-117.

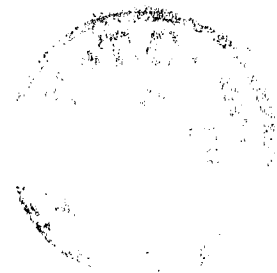
Svec, P., (1990), Styrene-Based Plastics and Their Modification, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, England.

Szwarc, M., (1968), Carbonians, Living Polymers and Electron Transfer Processes, Wiley-Interscience, New York.

Traugott, T. D., (1989), Styrene Polymers Properties, In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd ed., 16: 72-86.

Trivedi, B.C. and Culbertson, B.M., (1982), Maleic Anhydride, Plenum Press, New York.

Turley, S.G. and Keskkula, H., (1980), "Polymer" 21: 466.



Wagner, E.R. and Robenson, L.M., (1970), Rubber Chemical Technology, 43: 1129.

Zhigiang, S., Huigen, Y., and Zuren, P., (1986), "Studies On the Rheological Behaviour of High-Impact Polystyrene Prepolymerizing Systems", Journal of Applied Polymer Science, 32: 3349-3369.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	12.03.1950	
Doğum yeri	Ankara	
Lise	1965-1968	Bilecik Ertuğrul Gazi Lisesi
Lisans	1970-1975	İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi
Yüksek Lisans	1975-1976	İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı,
Doktora	1994-1998	Fizikokimya
Çalıştığı kurum	1976-Devam ediyor	Petkim Petrokimya Holding A.Ş. Yarımca Kompleksi



T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
GÖRÜNTÜLEME MERKEZİ

