

Polimerlerin Termal Degradasyonu

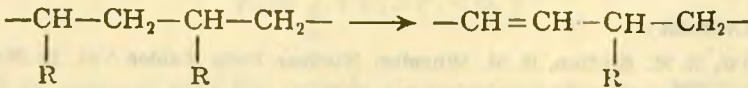
Vahdettin SEVINÇ¹⁾

1. GİRİŞ

Polimer kimyacısının esas meraklarından biri yüksek sıcaklıklarda mükemmel mekanik özelliklere sahip yeni polimerler geliştirmek ve mevcut polimerlerin termal kararlılığını arttırmaktır. Halihazırda elde edilebilen makromoleküllerin, termal degradasyon mekanizma çalışmaları bu alanda büyük yardımcıdırlar.

Polimerlerin ısı işlemi ya esas zincirin bağlarına (ekserî karbon-karbon bağları) etki edebilir veya süstitüent atomlara ve yan zincirlere etki edebilir. Esas zincirin parçalanması ekseriyetle serbest radikaller verir ve ya zincir içersinde rastgele veya zayıf bağlarda anormal strüktürlerden ortaya çıkarak poli- α -metilstiren ve PE'de olduğu gibi zuhür edebilir. Zincir uçları da ekserî termal degradasyonunun başlatılması için münasip kararsız strüktürler arzederler. Bu durum çifte bağlarla nihayetlenen polimetilmetakrilat (PMMA) ile gözlenir. Esas zincirin parçalanması ile teşekkül eden makro radikaller, sıcaklık ve polimerin yapısına uygun olarak değişen miktarda bir zincir reaksiyonu ile depolimerizasyona uğrayabilirler. Onlar uygun sıcaklıklara ısıtılmış PS ve PE'de olduğu gibi moleküller arası veya molekül içi transferde de kendini gösterebilirler. Sonra genellikle molekül ağırlığında bir düşme gözlenir. Şayet esas zincir çifte bağlar ihtiva ederse, bazen bağlanmalar teşekkül eder. Bunun bir misâli PVC'de ısı işlemi karşısında teşekkül eden doymamış bağlarda şebeke teşekkülüdür.

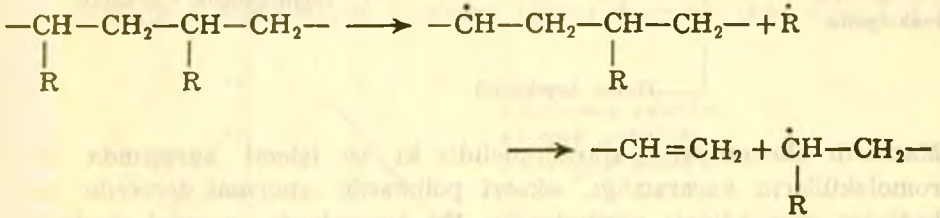
Yan zincirlerdeki veya esas zincirin süstitüentlerindeki reaksiyonlar da polimerin özelliklerine önemli ölçüde tesir ederler. Aşağıdaki tip ayrılma reaksiyonları,



¹⁾ Sakarya D.M.M. Akademisi Asistanı

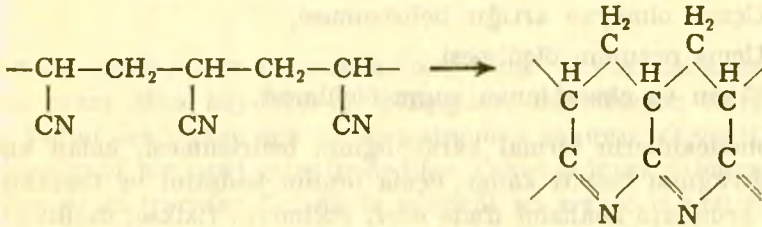
PVC ile tesbit edilmişlerdi. Şayet konjuge çift bağ silsileleri teşekkül ederse nümunenin solma durumu ortaya çıkar.

Yan zincir kopmasıyla meydana gelmiş olan bir serbest radikal,

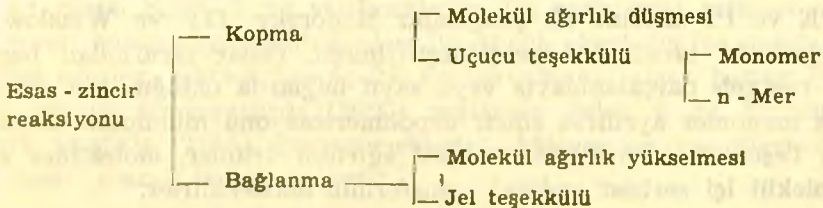


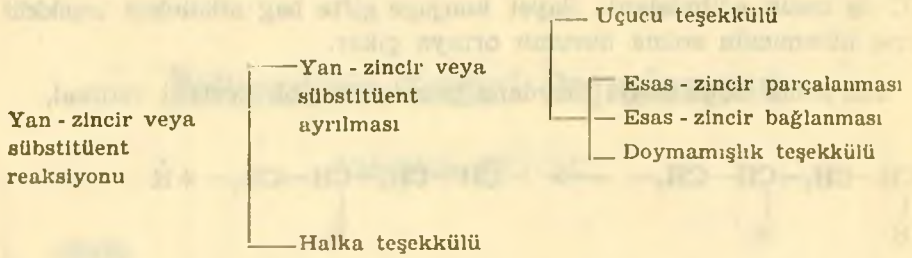
reaksiyonuna göre esas zincir parçalanmasını da başlatabilir. Daha sonraki reaksiyonlarda ise uçucu ürünler teşekkül ederler. Kondenzasyon polimerlerinin degradasyon mekanizması ekserî nümunelerden ayrılması güç, az ölçüdeki suyun mevcüdiyetiyle karmaşılaştırılır. Daha sonra yüksek temperatürde hidroliz ortaya çıkar ve termal degradasyon ile rekabet eder.

Halka teşekkülü yan zincirin rastlanan bir başka reaksiyonudur. Tipik bir misâl, ısıtılmış poliakrilonitrilde;



Polimerlerin termal degradasyonunda kendini gösteren en muhtemel reaksiyonlar bir şema halinde aşağıdaki gibi verilebilirler.





Mamafih ehemmiyetle zikredilmelidir ki ısı işlemi karşısında makromoleküllerin kararsızlığı, ekseri polimerde anormal derecede zayıf bağların mevcüdiyeti yüzündendir. Bu durumlarda, normal zincir ünitesinin düşük molekül ağırlıklı modelleri polimerden çok daha kararlıdır. Anormal strüktür zincir içinde veya zincir uçlarında bulunabilir. PMMA'de uç çifte bağları ve polioksimetilende —OH uç strüktürleri depolimerizasyonun başlama yerleridirler. PVC zincirinde allilik klorlar dehidroklorinasyon için uygun zayıf noktalardır.

Termal degradasyon mekanizmasının tesbiti için çok sayıda ve farklı analitik tekniklerin kullanılması mümkündür. Temel olarak gerekli deneysel datalar şunlardır :

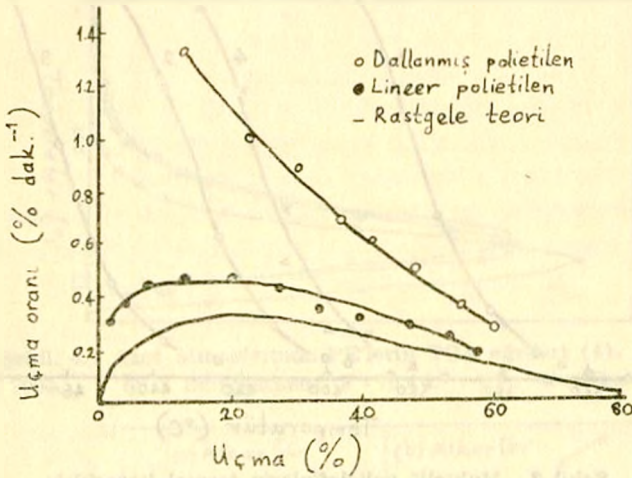
- (1) Çıkan uçucuların kalitatif ve kantitatif analizi,
- (2) Uçucu olmayan artığın belirlenmesi,
- (3) Uçma oranının ölçülmesi,
- (4) Çıkan ve absorblanan ısının ölçülmesi.

Makromoleküllerin termal kararlılığının belirlenmesi, kalan kısmın molekül ağırlığının tesbiti kadar, uçma oranının tesbitini ve teşekkül etmiş uçucu ürünlerin analizini ifade eder. Polimerin fiziksel özelliklerinin zayıflamasını arzeden temel - zincir parçalanmasının bazı hallerde fazlaca uçma olmaksızın meydana gelebileceği belirtilmelidir.

2. POLİETİLEN (PE) VE POLİPROPİLEN (PP)

PE ve PP üzerine ilk çalışmalar Madorsky (1) ve Winslow ile Hawkins (2) tarafından gerçekleştirilmişti. Onlar tarafından başlangıcın, rastgele parçalanmayla veya zayıf bağlarda olduğu ileri sürüldü. Küçük monomer ayrılırsa zincir depolimerizasyonu minimum önem arzeder. Teşekkül eden düşük molekül ağırlıklı ürünler, moleküller arası ve molekül içi serbest radikal transferinin neticesidirler.

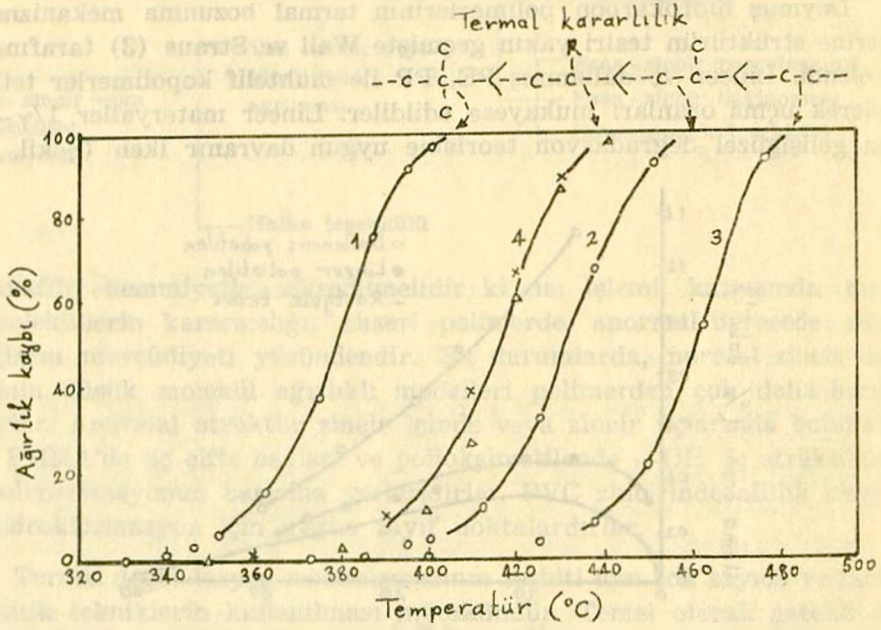
Doymuş hidrokarbon polimerlerinin termal bozunma mekanizması üzerine strüktürün tesiri yakın geçmişte Wall ve Straus (3) tarafından incelendi. Lineer ve dallanmış PE, PP ile muhtelif kopolimerler tetkik edilerek uçma oranları mukayese edildiler. Lineer materyaller $1/\gamma \rightarrow 0$ için gelişigüzel degradasyon teorisine uygun davranır iken (Şekil. 1.)



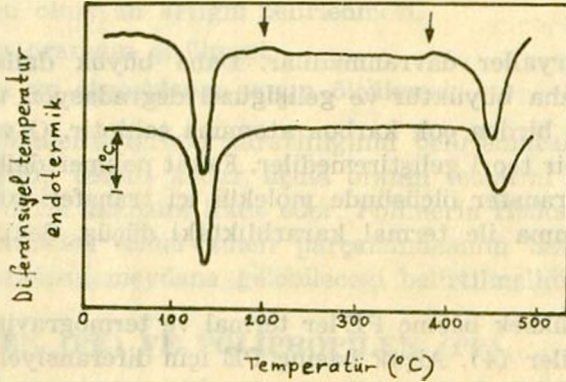
Şekil. 1. Lineer ve dallanmış PE'lerde rastgele teori için 400°C de uçma oranlarının mukayesesi (3).

dallanmış materyaller davranmadılar. Daha büyük dallanma için bozunma oranı daha büyüktür ve gelişigüzel degradasyon teorisiyle farklıdır. Dallar ise birden çok karbon atomuna sahiptir. O vakit araştırmacılar, kantitatif bir teori geliştiremediler. Fakat polimer dallanmasının moleküller arası transfer ölçüsünde molekül içi transferi arttırdığını ileri sürdüler. Dallanma ile termal kararlılıktaki düşüş, Şekil. 2. de görülmektedir.

Alçak ve yüksek basınç PE'ler termal ve termogravimetrik analizle mukayese edildiler (4). Alçak basınç PE için diferansiyel termik analiz (DTA) eğrisi Şekil. 3. te verilmektedir. İlk endoterm; erimeye, ikinci ise termal bozunmaya tekabül eder. İki küçük ekzoterm ise oksidasyona tekabül ederler. Yüksek basınç PE ile bozunmanın alçak basınç PE'den daha yüksek sıcaklıkta (20°C) başladığı Şekil. 4. de termogravimetrik analizle (TGA) gösterilmektedir. Aktivasyon enerjileri 61 - 74 kcal mol⁻¹ olarak bulunmuşlardır.



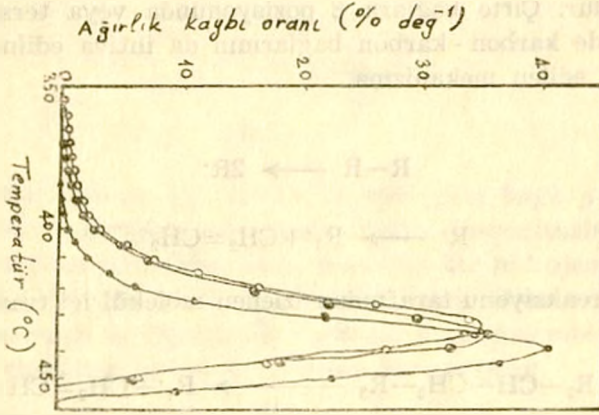
Şekil 2. Muhtelif poliolefinlerin termal kararlılığı üzerine dallanmanın tesiri (2).



Şekil 3. Alçak basınç PE Hizex 5000 için DTA eğrileri (4).
Üst eğri havada, alt eğri azot atmosferinde.

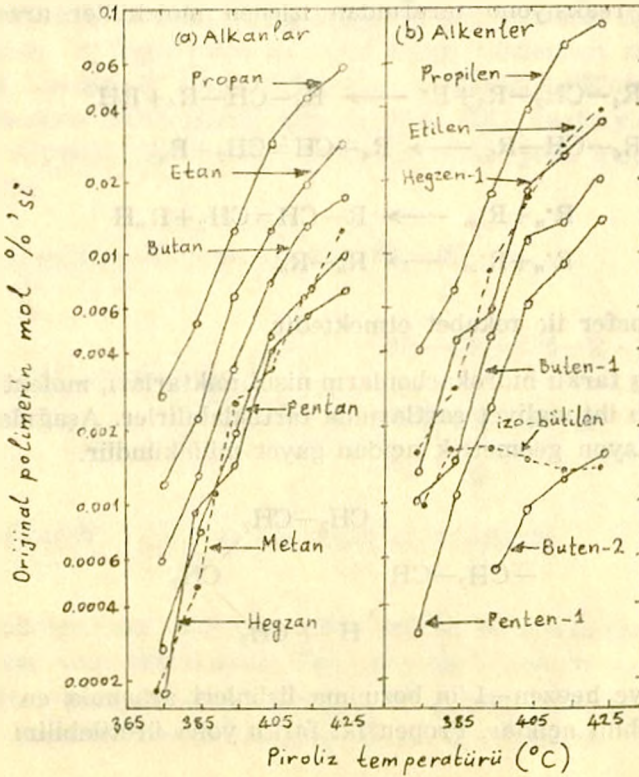
PE'nin degradasyonu esnasında teşekkül eden uçucu ürünlerin analizleri kütle spektroskopisi vasıtasıyla Madorsky (1) tarafından yapılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı uçuşma ürünlerinin gaz kromatografik analizleri ise, daha sonra Moisev ile çalışma arkadaşları (5,6) ve bilâ-

hare Tsuchiya ve Sumi (7) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu araştırmacılar tarafından gerçekleştirilen esaslı ayırma ve kantitatif tayin Şekil. 5. de gösterilmektedir.



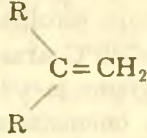
Şekil. 4. Azot atmosferinde PE'lerin TGA eğrileri (4).

● : Hizex 7000, ⊙ : Sumikathene F-70-6. ○ : Sumikathene MF-40,



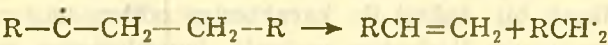
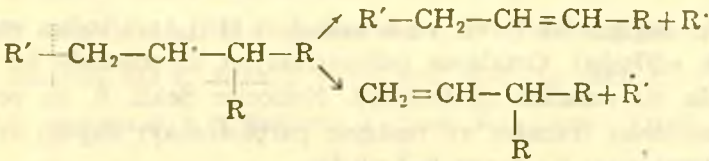
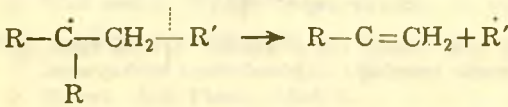
Şekil. 5. PE'nin bozunma ürünleri (7).

bona molekül içi transfer ve ısıtma esnasında teşekkül eden uç çifte bağlarının birine β pozisyonunda C—C bağının denklem *'deki gibi parçalanması. İzobuten,



şeklinde doymamışlıktan üretilebilir. Bunlar çifte bağa β pozisyonunda C—C bağlarının parçalanması sonucu PE'de mevcuttur. β pozisyonunda C—C bağları ile izlenen dallı kısımdan bir hidrojen çekimi ile de üretilebilirler. Çıkarılan sonuç; Uçucuların teşekkülüne en uygun işlem, radikallerde molekül içi transferdir. Oradaki kısmi helezonlanma her ürünün nisbi miktarlarını tesbit için önemli bir parçadır.

Piroliz esnasında molekül ağırlıkta değişmeler ilk olarak Oakes ve Richards (8) tarafından incelenmişti. 290°C'in üzerinde dallanmış PE nin molekül ağırlığının azaldığını, ancak ağırlık kaybının 370°C'e kadar ihmal edilebilecek mertebeden olduğunu tesbit ettiler. Bu sonuç, Wall ve arkadaşları (9) tarafından da teyid edildi. Gözlemler, zayıf bağlarda parçalanma hususunda uyuşmaktadır. Dallanmış PE'nin pirolizi esnasında hidrogen transferinin, kırmızı ötesi (IR) analiziyle tesbit edilmiş üç tip doymamışlığa sebep olarak, üç farklı yolla meydana geldiği gösterilmiştir.

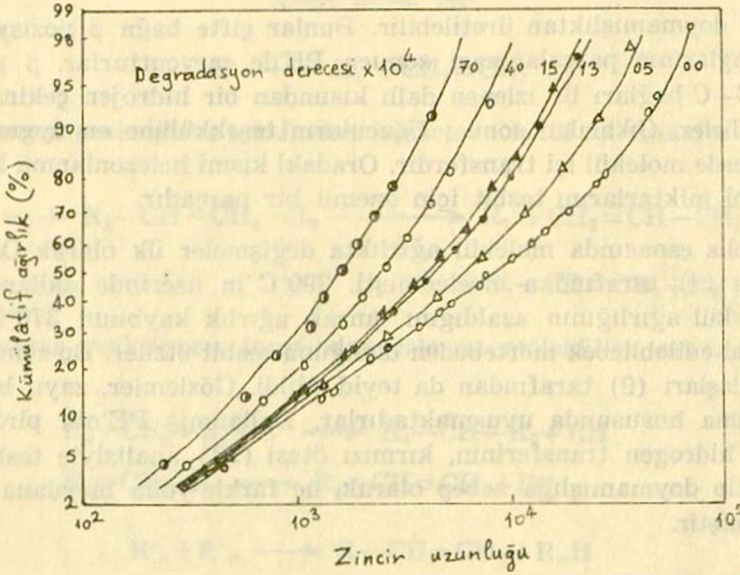


Gerçekte polimerlerde vinil-tip çifte bağlar, bu mekanizmayla uyum halinde birkaç dala sahibolarak, fazla sayıda bulunurlar.

Dönüşüme bağımlı olarak aktivasyon enerjilerinin geniş bir dağılım aralığı, başlangıçtaki molekül ağırlık ve degradasyon miktarını ölç-

mek için kullanılan metod (ağırlık kaybı veya molekül ağırlığı ölçümleri) rapor edilmiştir.

PP üzerine de ilk çalışmalar Madorsky (1) ve Winslow ile Hawkins (2) tarafından yapılmıştır. PP'nin pirolizinde de rastgele zincir parçalanması kendini gösterir. 230 - 250°C arasında molekül ağırlığında düşme ve mekanik özelliklerde değişme meydana gelir. Ancak 300°C'nin altındaki sıcaklıklarda uçma önemsizdir. Piroliz esnasında molekül

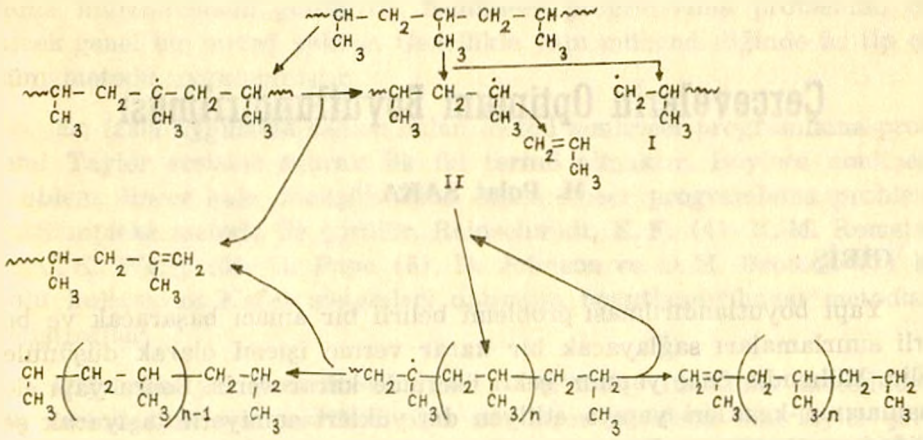


Şekil. 6. Muhtelif degradasyon dereceleri için degradasyona uğrayan polimerin deneysel ve teorik zincir uzunluğu dağılımlarının mukayesesi.

ağırlığındaki değişimler Davis ve arkadaşları (10) tarafından esaslı şekilde tetkik edilmiştir. Ortalama polimerizasyon derecesinde bir düşme ve dağılımda bir daralma gözlenmiştir. Neticeler Şekil. 6. da verilmektedir. Bu neticeler transfer ve rastgele parçalanmayı kapsayan degradasyon mekanizması ile uyum halindedir.

M_w/M_n 'nin yüksek bir değeri ile karakterize edilen başlangıçtaki geniş dağılım, degradasyon ilerlerken rastgele degradasyona meyleder [$(M_w/M_n)=2$].

Uçucu degradasyon ürünlerinin analizi Moisev (5), Van Schooten ve Evenhuis (11) tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, doymuş ve doymamış hidrokarbonların ayırımını kapsayan gayet detaylı analitik data Tsuchiya ve Sumi (12) tarafından yayımlandı. Teklif edilen kinetik mekanizma Şema. 1. de görülmektedir.



Şema. 1. Polipropilenin termal bozunması.

REFERANSLAR

- 1) S. L. Madorsky, Thermal Degradation of organic polymers, Interscience, 1964, s. 100.
- 2) H. F. Winslow and W. L. Hawkins in R. A. V. Raff and K. W. Soak (Eds.) Crystalline olefin polymers, Part I, Interscience, New York, 1965.
- 3) L. A. Wall and S. Straus, J. polym. Sci., 44 (1960) 313.
- 4) S. Igarashi and H. Kambe, Bull. Chem. Soc. Jap., 37 (1964) 176.
- 5) V. D. Moisev, Sov. Plast., (1964) 6.
- 6) M. S. Khlopyaukina, M. B. Nelman and V. D. Moisev, Sov. Plast., 11 (1961).
- 7) Y. Tsuchiya and K. Sumi, J. Polym. Sci., Part -1,6 (1968) 415.
- 8) W. G. Oakes and R. B. Richards, J. Chem. Soc. London, (1949) 2929.
- 9) L. A. Wall, S. L. Madorsky, D. W. Brown, S. Straus and R. Simha, J. Amer. Chem. Soc., 76 (1954) 3430.
- 10) T. E. Davis, R. L. Tobias and E. B. Peterll, J. Polym. Sci., 56 (1962) 485.
- 11) J. Van Schooten and J. K. Evenhuis, Polymer, 6 (1965) 343.
- 12) Y. Tsuchiya and K. Sumi, J. Polym. Sci., Part A -1,7 (1969) 1599.