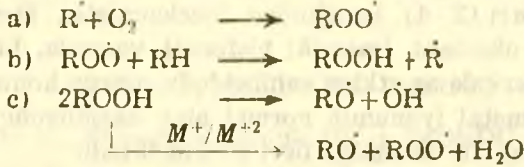


Yüksek Yoğunluk Polietilenin Degradasyonu I.

Vahdettin SEVINÇ⁽¹⁾

I — GİRİŞ

Plastiklerin gün ışığı ile etkilenmelerine dair literatür büyük hacimlere ulaşmıştır. Ancak aralarında çelişkili olanlarda mevcuttur. Polietilen (PE)'deki karbonil safsızlığı $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ şeklinde temel zincir içersinde yer almaktadır. Fotoliz esnasında temel zincirin disosiasyonu ile serbest radikallerin $-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ meydana geldiği ileri sürülmektedir (1). Dissosiasyonun karbonil grubuna bitişik olan C-C bağında meydana geldiği söylenebilir. Bunun böyle yürüdüğüne dair yeterince delil vardır. Pekçok ortamda serbest radikal zincir reaksiyonunun aşağıdaki biçimde



yürüdüğü bilinmektedir.

Polimerde mevcut en önemli kromofor gruplar hidroperoksidler ve onların bozunma ürünleridirler (2). Polimerlerde oksidasyona uygulanan ve iyi bilinen oto hızlandırma oranı, hidroperoksid konsantrasyonundaki artmadan dolayıdır (3). Hidroperoksid oluşumunu engelleme özelliğine sahip pekçok «Anti- oksidant» takdim edilmiş durumdadır (4). Başlangıç işlemindeki hız farkı dışında, morötesi degradasyonun termal degradasyonla aynı reaksiyon silsilesini kapsadığı bilindiğine göre, öyleyse, bu gibi katkı maddelerinin morötesi kararlılığı üzerine önemli etkiye haiz olacakları beklenebilir.

(1) S.D.M.M.A. Kimya Asistanı.

PE'nin degradasyonu için radikal zincir mekanizması ilk kez Bäckstnom ve Bolland (5) tarafından ortaya atılmış ve şimdi ise genellikle kabul edilmiş bulunmaktadır. Oksijen absorpsiyonu çalışmaları, doymuş parafinlerin oksidasyon mekanizması hakkında, kıymetli bilgiler elde edilebilmesine yardımcı olmuşlardır.

PE, daha düşük molekül ağırlıklı parafinler gibi alçak sıcaklık derecelerinde önemli indüksiyon periyodu gösterir ki o zaman fiziksel özelliklerde değişiklik gözlenmez. Fakat bu esnada oksijen yavaşça absorplanır ve hidroperoksid grupları üretilirler. PE'ler kristalli ve amorf materyallerin karışımı olarak tanınırlar. Yüksek yoğunluk PE daha fazla oranda kristalli yapıya sahiptir ki bu özellik te alçak yoğunluk PE'ye nisbeten daha yüksek erime noktasına ve de daha üstün mekanik özelliklere sahipolmasını temin eder.

Kristal içinde moleküllerin istiflenişi daha sıkı olması yüzünden oksidasyon engelleneceğinden, amorf bölgenin kristalli bölgeden daha kolaylıkla oksidlenebileceği ümidedilmektedir. Kısmen kristalli polimerlerde amorf bölgenin seçimli oksidasyonu için lineer PE (Yüksek yoğunluk PE)'nin düşük oksidasyon hızı ve de bu polimer tarafından absorplanmış oksijenin daha düşük bir miktarı sorumlu sayılmaktadır. PE'lerin kararlılığı üzerine çeşitli katkı maddelerinin etkisi Scott ve çalışma arkadaşları (2 - 4) tarafından incelenmiştir. Demir - 3 - stearatin, etkin bir anti - oksidant (meselâ; bisfenol) yanında, hidroperoksid konsantrasyonu üzerinde az etkiye sahipolduğu ortaya konulmuştur. Bisfenol ile transizyon metal iyonunun normal olan oksidlenmeyi arttırıcı (pro - oksidant) özelliği ile karıştığı ileri sürülmektedir.

Nikel ve Kobalt ditiyokarbamatlar, morötesi kararlaştırıcı özelliklere sahip, metal ditiyokarbomatlar sınıfının tipik örnekleridir. Model bileşiklerle yapılan fotokimyasal çalışmalar esas alınarak, genellikle, bunların birinci fonksiyonu polimerlerde karbonil gruplarının ışınlanması ile oluşmuş triplet karbonilini deaktifleştirme şeklinde farzedilmektedir. Bunları ve diğer transizyon metal ditiyokarbamatlarını kapsayan PE 165°C de işlemeye tabi tutulduğunda, NiDBC (Nikel dibutil karbamat) ve CoDBC (Kobalt dibutil karbamat) vasıtasıyla stabilize edilmiş polimerlerin karbonil indisleri, ki başlangıçta düşüktürler, 30 saatlik bir indüksiyon periyodunda sabit kalmışlardır (1). Bu anda, metal kompleksinin rengi kaçmaktadır ve karbonil oluşumu hızı sadece fenolik anti - oksidant bulunan kontrol nümunesininkine benzer değer almaktadır. Uzun işleme esnasında karbonil ve hidroperoksid oluşumlarının her ikisinin bu metal ditiyokarbamatlarca engellendiği ileri sürülmektedir. Bu maddelerin

ışınlanan polimerlere antioksidant etkisi, morötesi ışıkla veya hidroperoksidlerce veyahut ta her ikisinin müşterek tesiriyle tahribedilmelerine dek sürer.

Bugün artık, bütün transizyon metal komplekslerinin, hidroperoksidleri ayrıştırarak, anti - oksidant olarak rol alabilecekleri kabul edilmektedir. Ancak, polimer işlemede rastlanan muhtelif şartlar altında, bazıları diğerlerinden daha kararlıdır.

II. YAPILAN DENEMELER

Temel madde olarak kullanılan polimer «Rigidex 9» ticarî adıyla B.P.'den temin edilmiş olup «yüksek yoğunluk PE» dir.

Kullanılan katkı maddeleri :

FeDBDC (Ferric Dibutly Dithiocarbamate) Robinson Bros.'dan temin edilmiştir.

HCP (Hydroxy Catechol Phosphate) Laboratuvarda hazırlanmıştır.

Her iki halde de katkı maddelerinin konsatrasyonu ağırlıkça % 0.01 olarak alınmıştır.

Sistem I : Yüksek yoğunluk PE (kontrol)

Sistem II : Yüksek yoğunluk PE + FeDBDC

Sistem III : Yüksek yoğunluk PE + HCP

Eritme işlemi II ve III için 5, 10, 30 dakika, esas polimer için ise 30 dakika uygulanmıştır.

a — ERITME İŞLEMİ

Nümuneler bir «Rapra Torque Rheometer» de 160°C'de eritme işlemine tabi tutuldular. Rheometer'den istifadenin amacı, katkı maddelerinin erimiş polimer içinde homogen olarak dağılmasını ve de polimerin ticarî işlenmesinde rastlanabilecek şartları temin etmektedir. Eritme işleminden önce katkı maddesi ile polimer, bir karıştırıcıda, katkı maddesinin homogen dağılmasından emin olmak için, sekiz saat karıştırıldılar. Bilahare her işlem için Rheometer 35 gram madde ile doldurularak devam edilmiştir.

b — FİLM HAZIRLAMA VE TEST METODLARI

Elektrikli pres kullanılarak, yaklaşık 7 gram polimerden film elde edilir. Her film için presleme müddeti 2 dakika olarak alınmalıdır.

Çekme denemeleri :

«Dumb - bell» adıyla bilinen şekildeki çekme nünunelerinin yaklaşık boyutları aşağıdaki gibidir.

| | |
|---------------|-----------------------|
| Paralel kısım | : 5.0 cm |
| Kalınlık | : 0.03 ± 0.005 cm |
| Genişlik | : 0.35 cm |

Çekme denemelerinin yapıldığı «Instron Tensile Tester» cihazında,

| | |
|-------------|---|
| çekme hızı | : 2 cm/dakika |
| grafik hızı | : 1 cm/dakika, olarak muhafaza edilmişlerdir. |

X - ışınları denemeleri :

Nünunelerin kristal oranları, «x - ışını difraksiyonu» metodu kullanılarak tesbit edilmiştir. Denemeler, ışınlanmamış ve ışınlanarak kırılğan hale gelmiş nünuneler ile yürütülmüştür.

Karbonil miktarı :

Bu deneme için, $0.03 \pm 0.005 \times 4 \times 3$ cm ebadında nünunelerden ve «Perkin - Elmer Infrared Specrometer 257» cihazından yararlanılmıştır. Karbonil oluşumu muhtelif ışınlama anlarında, aşağıdaki eşitlikle «Karbonil indeksleme» tekniğine göre yapılmıştır.

$$\text{PE için Karbonil indeksi (K.I.)} = \frac{a(1710_{\text{cm}} - 1)}{a(1890_{\text{cm}} - 1)}$$

III. SONUÇLAR

1 — Kırılğanlık zamanları :

Tablo. 1.

| Eritme işlemleri (dakika) | Kırılğanlık anları (saat) | | |
|------------------------------|---------------------------|-----------|------------|
| | Sistem I | Sistem II | Sistem III |
| 5 | --- | 730 | 560 |
| 10 | --- | 730 | 560 |
| 30 | 560 | 700 | 521 |

Tablo. 1. deki sonuçlardan çıkarılan genel fikir, eritme müddeti artınca kırılğan duruma daha önce ulaşıldığıdır.

2 — Sabit eritme işlemi için ışınlama ile özelliklerin değişmesi :

Ele alınan üç sistem için, 30 dakikalık eritme işleminden sonra ışınlama boyunca çeşitli özelliklerdeki değişmeler Şekil 1, 2, 3. ve 4 'de görülmektedirler.

Çekme sonuçları :

Şekil 1 'den ışınlama ile akma mukavemetinin bağımlılığı izlenmektedir. Her halde, ışınlama ile akma mukavemetinin arttığı söylenebilir. Katkı maddelerinin varlığıyla kristal miktarının ne ölçüde etkilendiği açık değildir. Sözkonusu şekilden, sistem I'in ve II'nin başlangıçta benzer karakteristik gösterdikleri görülebilmektedir. Her iki sistemin de akma mukavemeti artış hızı, ışınlama ile kırılğan hale gelinceye kadar artmaktadır. Bununla beraber sistem III'ün aynı özelliğinin artış hızı ışınlama ile düşmektedir. Başlangıçta elde edilen akma mukavemeti değerleri arasında,

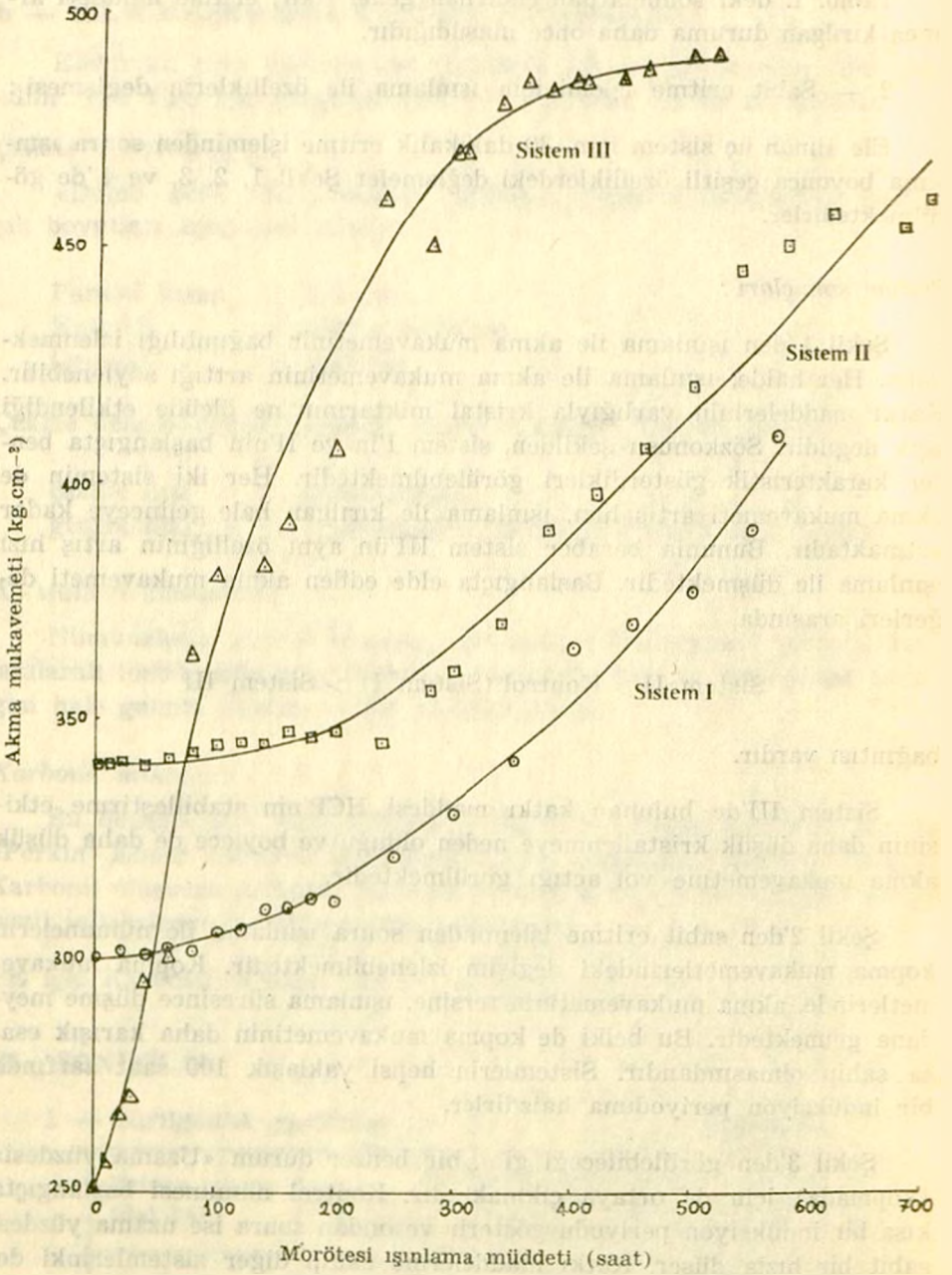
Sistem II > Kontrol (Sistem I) > Sistem III

bağıntısı vardır.

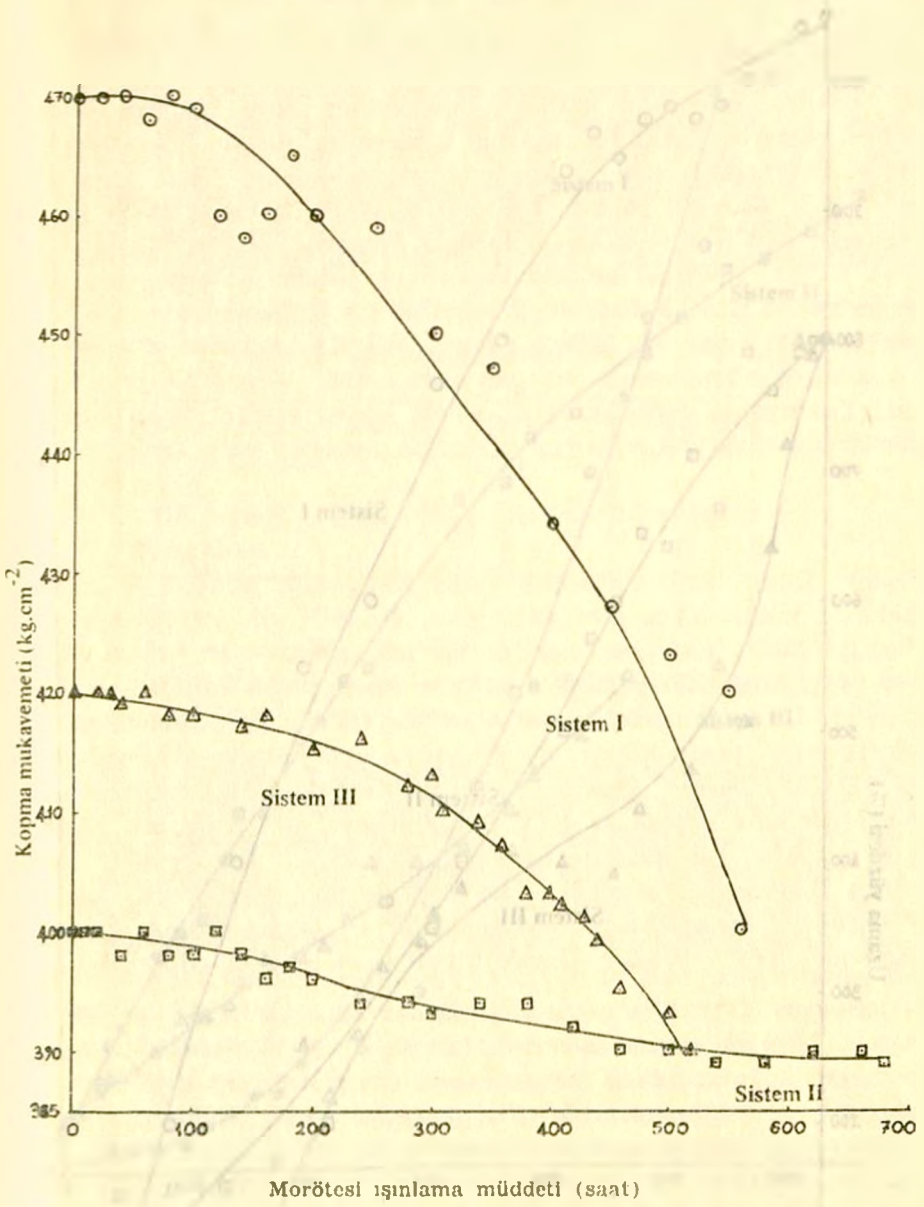
Sistem III'de bulunan katkı maddesi HCP'nin stabilize etme etkisinin daha düşük kristallenmeye neden olduğu ve böylece de daha düşük akma mukavemetine yol açtığı görülmektedir.

Şekil 2'den sabit eritme işleminden sonra ışınlama ile numunelerin kopma mukavemetlerindeki değişim izlenebilmektedir. Kopma mukavemetlerinde, akma mukavemetinin tersine, ışınlama süresince düşme meydana gelmektedir. Bu belki de kopma mukavemetinin daha karışık esasa sahip olmasındandır. Sistemlerin hepsi yaklaşık 100 saat zarfında bir indüksiyon periyoduna haizdirler.

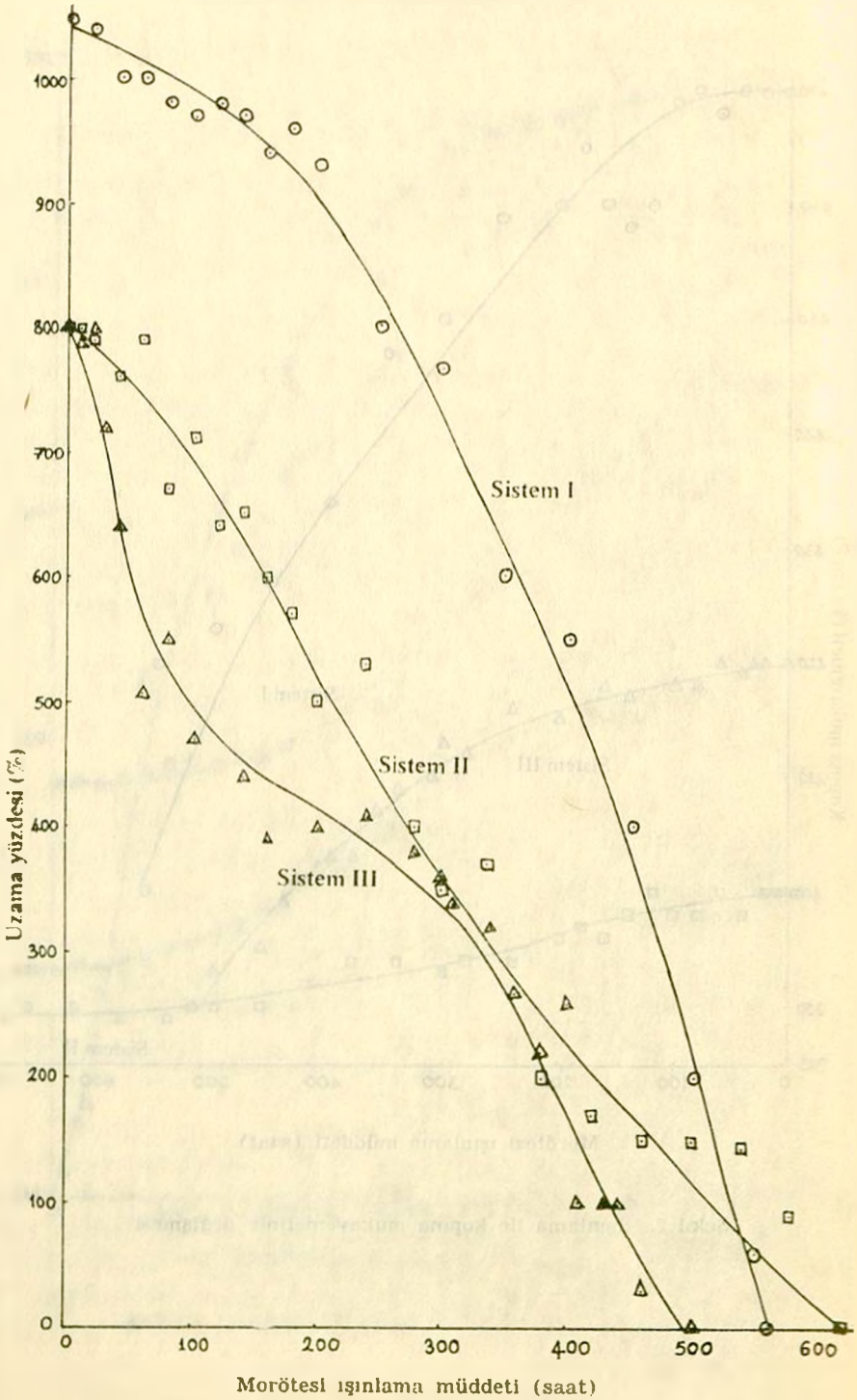
Şekil 3'den görülebileceği gibi, bir benzer durum «Uzama yüzdesi» (kopmada) için de ortaya çıkmaktadır. Kontrol numunesi başlangıçta kısa bir indüksiyon periyodu gösterir ve ondan sonra ise uzama yüzdesi sabit bir hızla düşer. Katkı maddelerine sahip diğer sistemlerinki de, indüksiyon periyodu göstermeksizin daha hızlı bir biçimde düşer.



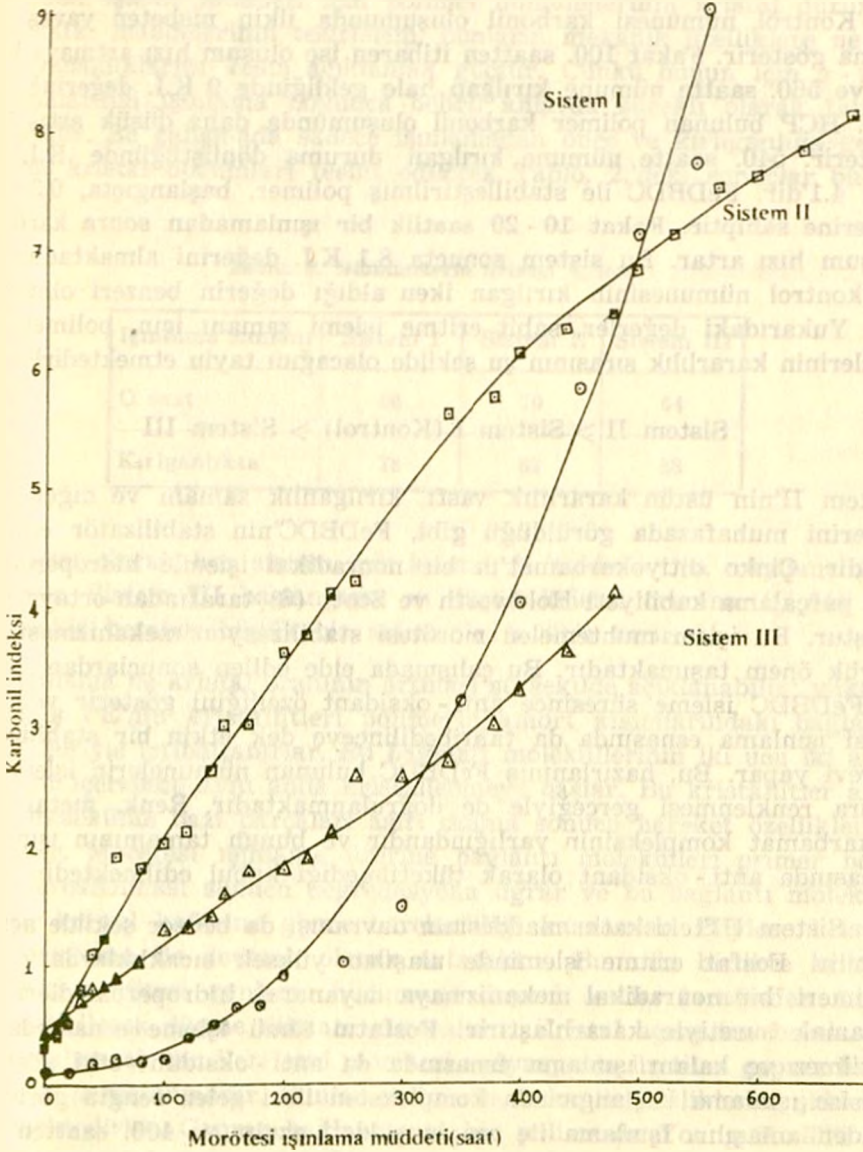
Şekil 1. Işınlama ile akma mukavemetinin değişmesi



Şekil 2. Işınlama ile kopma mukavemetinin değişmesi



Şekil 3. Işınlama ile uzama yüzdesinin değişmesi



Şekil 4. Işınlama süresince karbonil değişimi

Karbonil indeksleme :

Kontrol nümunesi karbonil oluşumunda ilkin nisbeten yavaş bir artma gösterir. Fakat 100. saatten itibaren ise oluşum hızı artmaya başlar ve 560. saatte nümune kırılğan hale geldiğinde 9 K.I. değerine ulaşılır. HCP bulunan polimer karbonil oluşumunda daha düşük artış hızı gösterir. 540. saatte nümune kırılğan duruma dönüştüğünde K.I. değeri 4.1'dir. FeDBDC ile stabilize edilmiş polimer, başlangıçta, 0.3 K.I. değerine sahiptir. Fakat 10 - 20 saatlik bir ışınlamadan sonra karbonil oluşum hızı artar. Bu sistem sonuçta 8.1 K.I. değerini almaktadır. Bu da kontrol nümunesinin kırılğan iken aldığı değerinden benzeri olmaktadır. Yukarıdaki değerler, sabit eritme işlemi zamanı için, polimer sistemlerinin kararlılık sırasının şu şekilde olacağını tayin etmektedirler.

Sistem II > Sistem I (Kontrol) > Sistem III

Sistem II'nin üstün kararlılık vasfı, kırılğanlık zamanı ve diğer özelliklerini muhafazada görüldüğü gibi, FeDBDC'nin stabilizatör etkisindedir. Çinko ditiyokarbamat'ın bir nonradikal işlemle hidroperoksidleri parçalama kabiliyeti Holdworth ve Scott (6) tarafından ortaya konmuştur. Bu işlem muhtemelen morötesi stabilizasyon mekanizması için büyük önem taşımaktadır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlardan, meselâ FeDBDC işleme süresince anti-oksüdant özelliğini gösterir ve morötesi ışınlama esnasında da tahribedilinceye dek etkin bir stabilizatör görevi yapar. Bu, hazırlanmış FeDBDC bulunan nünunelerin işlemeden sonra renklenmesi gerçeğiyle de doğrulanmaktadır. Renk, metal ditiyokarbamat kompleksinin varlığındandır ve bunun tamamının ışınlama esnasında anti-oksüdant olarak tüketilmediği kabul edilmektedir.

Sistem III'teki katkı maddesinin davranışı da benzer şekilde açıklanabilir. Fosfat eritme işleminde ulaşılan yüksek sıcaklıklarda erimiş polimeri, bir nonradikal mekanizmaya dayanarak hidroperoksidleri parçalamak suretiyle kararlılaştırır. Fosfatın tümü işleme esnasında tüketilmez ve kalanı ışınlama esnasında da anti-oksüdant etki gösterir. Bu ise ışınlama başlangıcında kompleksten ileri gelen rengin görünmesinden anlaşılır. Işınlama ile rengin şiddeti azalır ve 400. saatten sonra kaybolur. Böylece, sistem II ve III sabit işleme müddeti için kontrol ile kıyaslandıkları zaman, stabilizatörün etkisi kalktıktan sonra esas polimerin degradasyon karakteristikleriyle benzerlik arz ettikleri söylenebilir.

Kristal durumu :

Sabit işleme müddeti için polimer nünunlerinin kristal durumlarına katkı maddelerinin tesirlerini, bunların mekanik özelliklere ne derece yansdıklarını kesin açıklamak güçtür. Çünkü bunun için x -ışını çalışmalarının ışınlama boyunca belirli anlarda sürekli olarak tatbiki gereklidir. Bu çalışmada sadece ışınlamadan önce ve kırılmağa gelindiğinde kristal durumları tesbit edilerek Tablo. 2.'deki sonuçlar bulunmuştur.

Tablo. 2. Nünunelerin kristal %'leri

| Işınlama zamanı | Sistem I | Sistem II | Sistem III |
|-----------------|----------|-----------|------------|
| O saat | 68 | 70 | 64 |
| Kırılmağlıkta | 78 | 82 | 88 |

Genel olarak her sistem için kristal % 'sinde artma meydana gelmektedir. Sistem III başlangıçta en düşük kristal oranına (% 64) sahibolmakla beraber büyük bir artma ile % 88 'e varır.

Işınlama ile kristal oranının artması şu şekilde açıklanabilir; yüksek yoğunluk PE'nin kristallitleri polimerin amorf kısımlarındaki bağlantı molekülleriyle irtibatlanırlar. Bu bağlantı moleküllerinin iki ucu iki ayrı kristallit içersinde aynı anda kristallenmeye başlar. Bu kristallitler arasında molekülün bazı parçaları aşırı uzama sonucu hareket özelliklerini kaybeder. Morötesi ışınlama üzerine bağlantı molekülleri primer bağların parçalanması sonucu degradasyona uğrar ve bu bağlantı molekülleri bir kristal kafesine girme hareketliliği kazanırlar. Böylece kristal oranı ışınlama ile devamlı olarak artacaktır. Bununla birlikte kristal bölgedeki morötesi ışınların hücumuna duyarlı katlar tarafından meydana getirilecek düşme dikkate alınmalıdır. Kristal açısından bakılarak dikkate alınacak bir ileri etki morötesi radyasyonla üretilen çapraz bağlanma ve parçalanmadır. Bunlar polimerin mekanik özelliklerini şiddetle etkilemektedirler. Çapraz bağlanmanın bir polimerde Young Modülü ve sertlikte artmaya, uzamada (kopma anında) düşmeye neden olacağı sınımlanmaktadır. Sonuçlarda bütün bu durumlara uygunluk gözlemlendiğinden çapraz bağlanmanın meydana geldiği tahmin edilmektedir.

REFERANSLAR

- 1 — E. Ranby, Joshida J. J. Polymer Sci. C12, 263 (1966)
- 2 — Scott, G. Atmospheric oxidation and anti-oxidants, Elsevier s. 92 (1965)
- 3 — Boland J. L. Q. Rev. Chem. Soc. 3.1. (1949)
- 4 — G. Scott, Shearn P. J. Appl. Poly. Sci. 13, 1329 (1969)
- 5 — G. Scott, Chem. and Industry. Şubat 16 (1963)
- 6 — J. D. Holdworth, G. Scott. J. Chem. Soc. 46921 (1964)

| Yıl | Yazar | Yayın | Sayfa |
|------|---------------------------|---|----------------|
| 1966 | E. Ranby, Joshida J. J. | Polymer Sci. C12 | 263 |
| 1965 | Scott, G. | Atmospheric oxidation and anti-oxidants | Elsevier s. 92 |
| 1949 | Boland J. L. | Q. Rev. Chem. Soc. | 3.1. |
| 1969 | G. Scott, Shearn P. J. | Appl. Poly. Sci. | 13, 1329 |
| 1963 | G. Scott | Chem. and Industry | Şubat 16 |
| 1964 | J. D. Holdworth, G. Scott | J. Chem. Soc. | 46921 |