

Yüksek Yoğunluk Polietilenin Degradasyonu II.

Vahdettin SEVİNÇ *

1. GİRİŞ :

Daha önceki makalede (1) değişik üç sistem için fakat sadece 30 dakika müddetle eritme işleminden sonra morötesi ışınlama boyunca belirli özelliklerdeki değişimler ortaya konmuştu. Bu sistemler;

I : Yüksek yoğunluk PE (kontrol)

II : Yüksek yoğunluk PE + FeDBDC (Ferric Dibutyl Dithiocarbamate)

III : Yüksek yoğunluk PE + HCP (Hydroxy Catechol Phosphate)

Bu makalede ise, 5-10-30 dakika eritme işlemine tabi tutulan sistem II ve sistem III ile 30 dakika eritme işlemine tabi tutulan sistem I (kontrol)'in özelliklerindeki değişimler mukayese edilerek açıklanmaktadır.

Önceki yazıda (1) kullanılan cihazlar ve metodlar hakkında gerekli bilgi verilmiştir. Bu yüzden, şimdi, doğrudan sonuçların değerlendirilmesine geçilecektir.

2. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ :

SİSTEM II.

Tablo 1. den görülebileceği gibi, sistem II için elde edilen dataların mukayeseleri yapıldığında, herbirinin kontrol nümunesinden daha uzun kırılma ömrüne sahip olduğu bir gerçek olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca da 30 dakika işlenmiş nünuneler, 5 ve 10 dakika süreyle işlenmişlerden daha kısa bir kırılma periyodu arz etmektedir. Sistem II'

* SDMMA Kimya Doçenti - ADAPAZARI.

TABLO 1. Kırılgnlık Zamanları.

Eritme İşlemi (dakika)	Kırılgnlık anları (saat)		
	Sistem I	Sistem II	Sistem III
5	—	730	560
10	—	730	560
30	560	700	521

deki kırılgnlık neticeleri, FeDBDC'in anti-oksidant olarak kullanılışını yansıtmaktadırlar.

KARBONİL İNDEKSLEME :

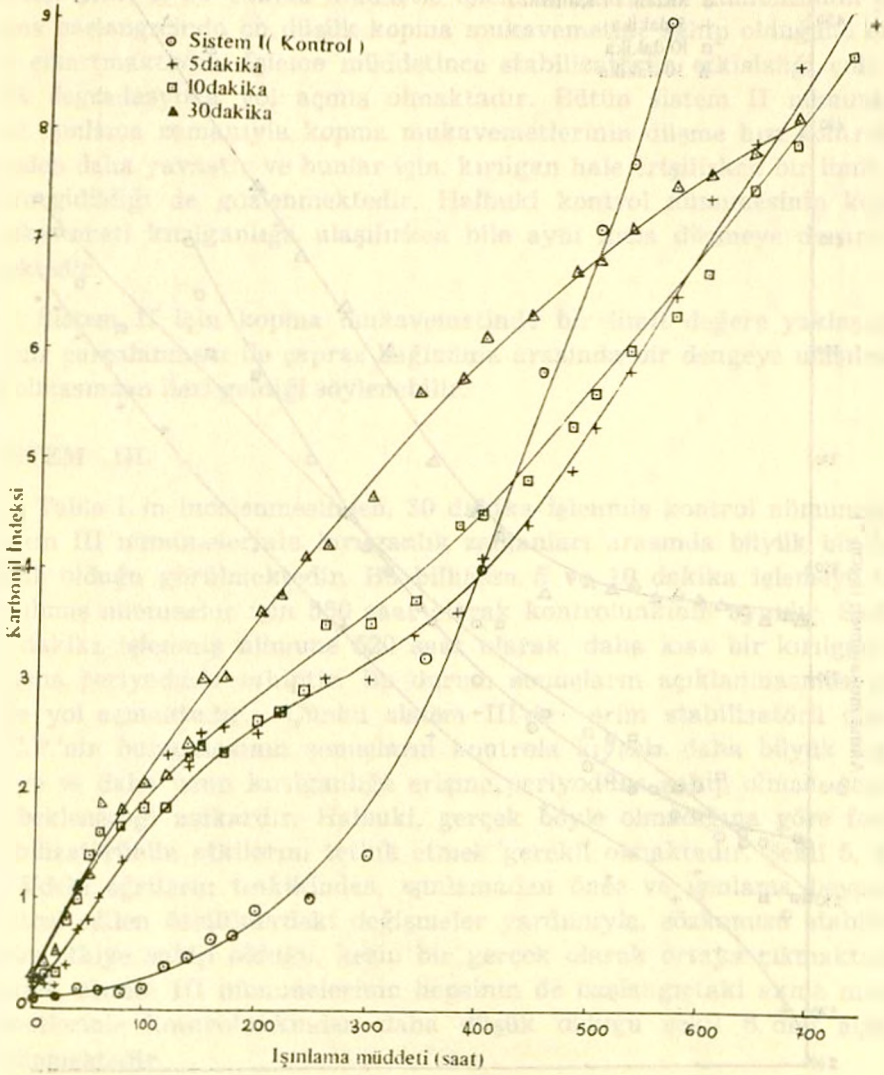
Başlangıçta, sistem II ve kontrol nünuneleri aynı büyüklükte karbonil indekslerine (C.I.) sahiptirler. Işınlama öncesi, en büyük C.I. değere 30 dakika işlenmiş nünune sahiptir. Bu ise erim stabilizatörünün, böyle uzun işleme şartlarında sınırlı etkiye haiz olduğunu gösterir.

Başlangıçta, kontrolün karbonil oluşumu artma hızı, sistem II'nin- kenden daha yavaştır. Ancak belli bir başlangıç periyodundan sonra, kontrolün karbonil oluşum hızı, sistem II'nin ulaştığı en yüksek değere varıncaya dek artar.

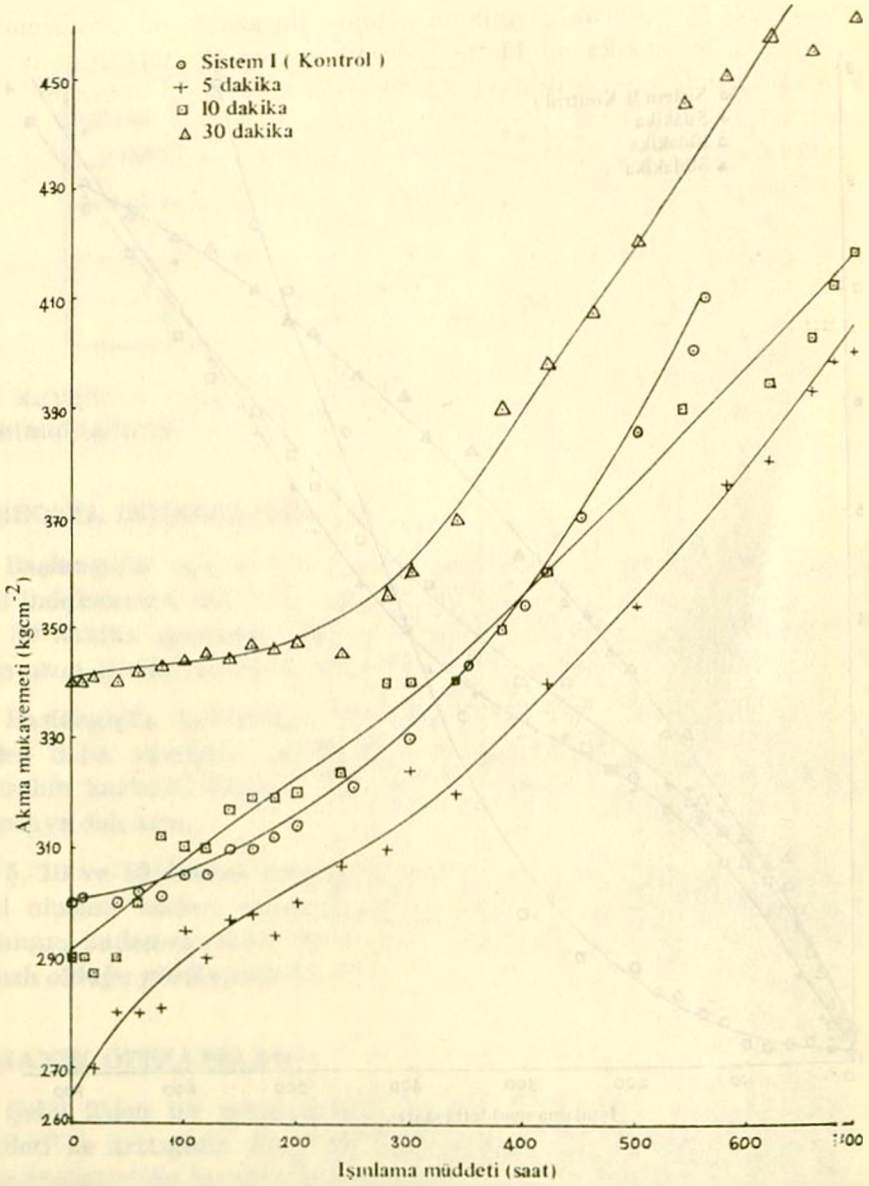
5, 10 ve 30 dakika müddetle işlemeye tabi tutulan nünunelerin karbonil oluşum hızları arasında bir kıyaslama yapıldığında, ışınlamanın başlangıç kademelerinde, 30 dakika müddetle işlenmiş nünuneninkinin en hızlı olduğu görülmektedir.

MEKANİK ÖZELLİKLER :

Şekil 2'den ilk gözlenebilen gerçek, akma mukavemetinin ışınlama müddeti ile arttığıdır. Muhtelif ışınlama zamanlarında elde edilen akma mukavemetleri şu tarzda bir sıralamaya tabi tutulabilirler; $30 > 10 > 5$. Bu sonuç, işleme esnasında çapraz bağlanmanın meydana geldiğini veya bu farkın kristal durumu - morfoloji ve çapraz bağlanma arasındaki ilişkilerin neticesi olarak ortaya çıktığını işaret etmektedir. Kontrol nünunesinin akma mukavemeti değerleri, 10 ve 30 dakika işlenmiş nünunelerinkinin arasında yer almaktadırlar.



Şekil 1. 5, 10, 30 dakika müddetlerle işlenmiş sistem II nümunelerinin C. I. değerlerinin ışınlama ile değişmesi.



Şekil 2. 5, 10, 30 dakika müddetlerle işlenmiş sistem II nünunelerinin akma mukavemetlerinin ışınlama ile değışmesi.

Şekil 3 ve 4'deki grafikler, PE filmlerinin, kopma mukavemeti ve kopmadaki uzama %'lerinin ışınlama zamanı ile azaldığını göstermektedirler. Şekil 3, 30 dakika müddetle işlenmiş sistem II nümunesinin ışınlama başlangıcında en düşük kopma mukavemetine sahip olduğunu ortaya çıkartmaktadır. İşleme müddetince stabilizatörün etkisizliği çok büyük degradasyona yol açmış olmaktadır. Bütün sistem II nümuneleri için ışınlama zamanıyla kopma mukavemetlerinin düşme hızı kontrolünden daha yavaştır ve bunlar için, kırılğan hale erişilirken bir limit değere gidildiği de gözlenmektedir. Halbuki kontrol nümunesinin kopma mukavemeti kırılğanlığa ulaşılırken bile aynı hızla düşmeye devam etmektedir.

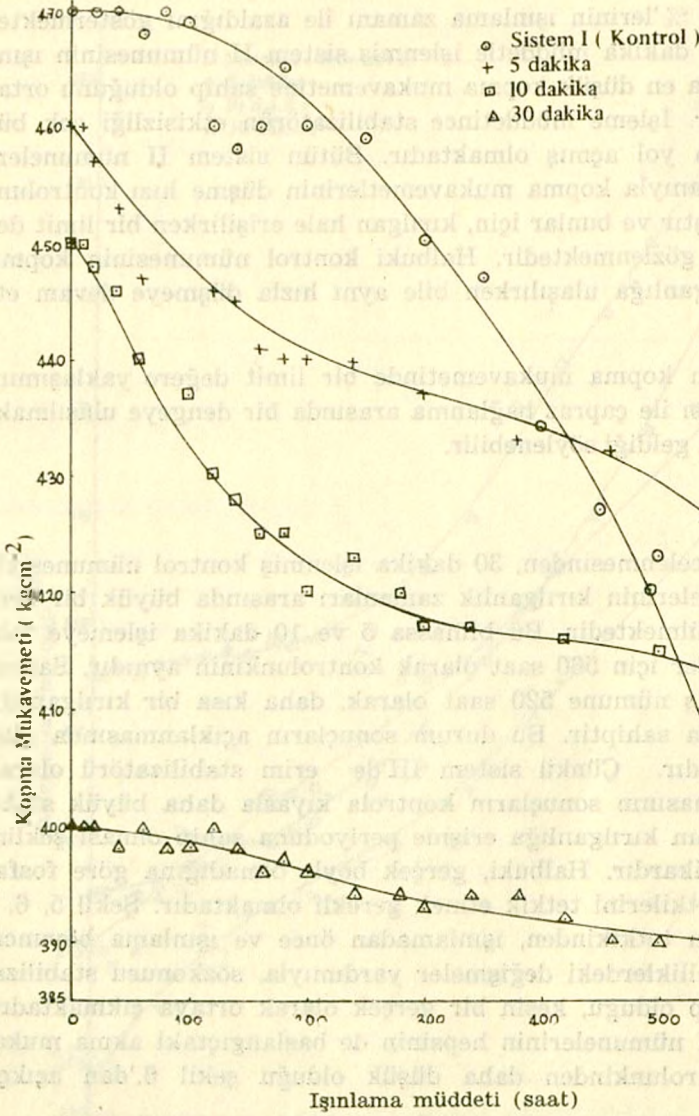
Sistem II için kopma mukavemetinde bir limit değere yaklaşımın, zincir parçalanması ile çapraz bağlanma arasında bir dengeye ulaşılmakta olmasından ileri geldiği söylenebilir.

SİSTEM III.

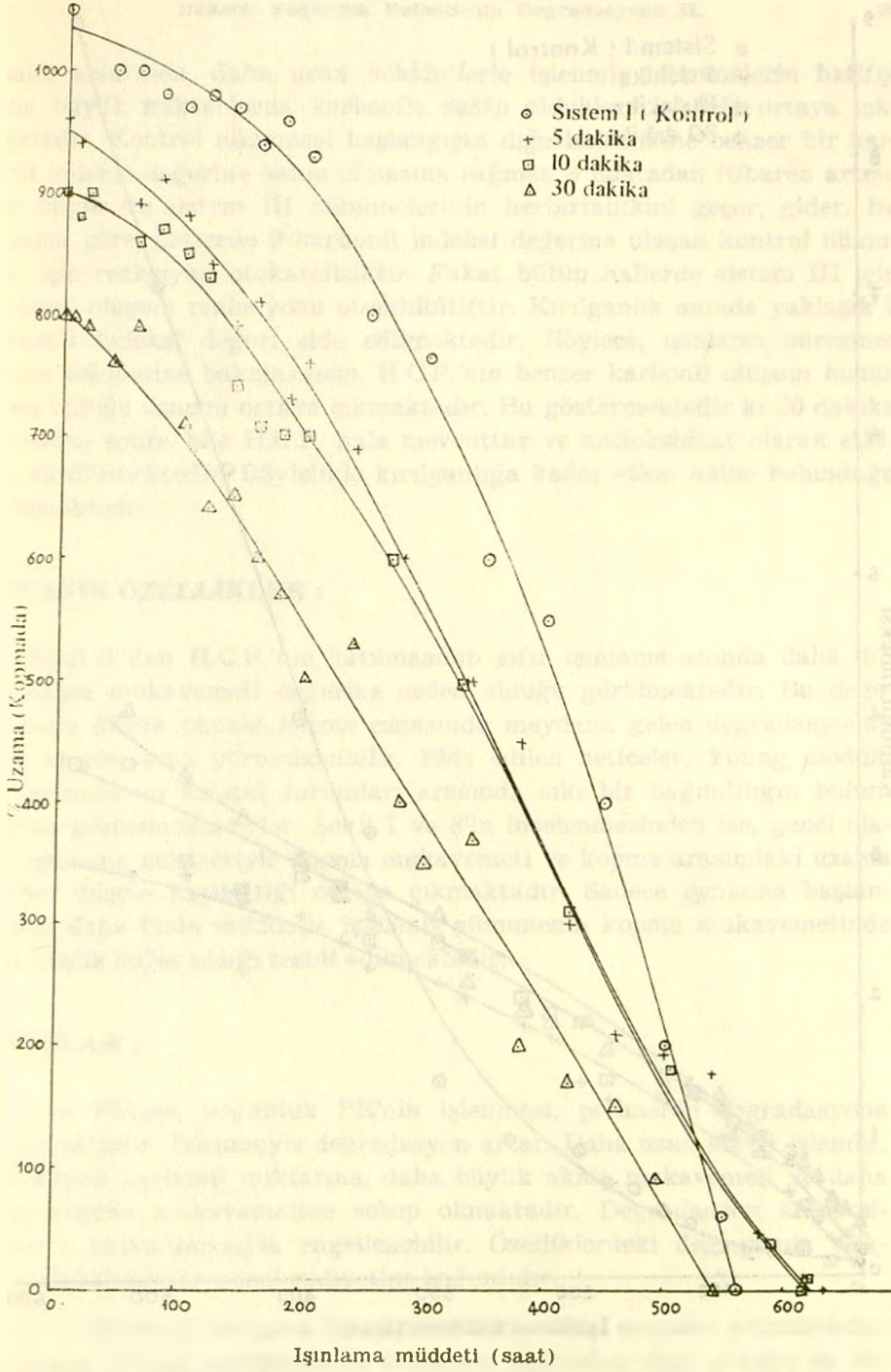
Tablo I. in incelenmesinden, 30 dakika işlenmiş kontrol nümunesiyle sistem III nümunelerinin kırılğanlık zamanları arasında büyük bir benzerlik olduğu görülmektedir. Bu bilhassa 5 ve 10 dakika işlemeye tabi tutulmuş nümuneler için 560 saat olarak kontrolünün aynıdır. Sadece 30 dakika işlenmiş nümune 520 saat olarak, daha kısa bir kırılğanlığa ulaşma periyoduna sahiptir. Bu durum sonuçların açıklanmasında güçlüğüne yol açmaktadır. Çünkü sistem III'de erim stabilizatörü olarak H.C.P.'nin bulunmasının sonuçların kontrole kıyasla daha büyük stabilizeye ve daha uzun kırılğanlığa erişme periyoduna sahip olması şeklinde bekleneceği aşıkardır. Halbuki, gerçek böyle olmadığına göre fosfat stabilizatörünün etkilerini tetkik etmek gerekli olmaktadır. Şekil 5, 6, 7 ve 8'deki eğrilerin tetkikinden, ışınlamadan önce ve ışınlama boyunca, kontrol edilen özelliklerdeki değişmeler yardımıyla, sözkonusu stabilizatörün etkiye sahip olduğu, kesin bir gerçek olarak ortaya çıkmaktadır. Meselâ, sistem III nümunelerinin hepsinin de başlangıçtaki akma mukavemetlerinin kontrolünkünden daha düşük olduğu şekil 6.'dan açıkça görülmektedir.

KARBONİLİNDEKSLEME :

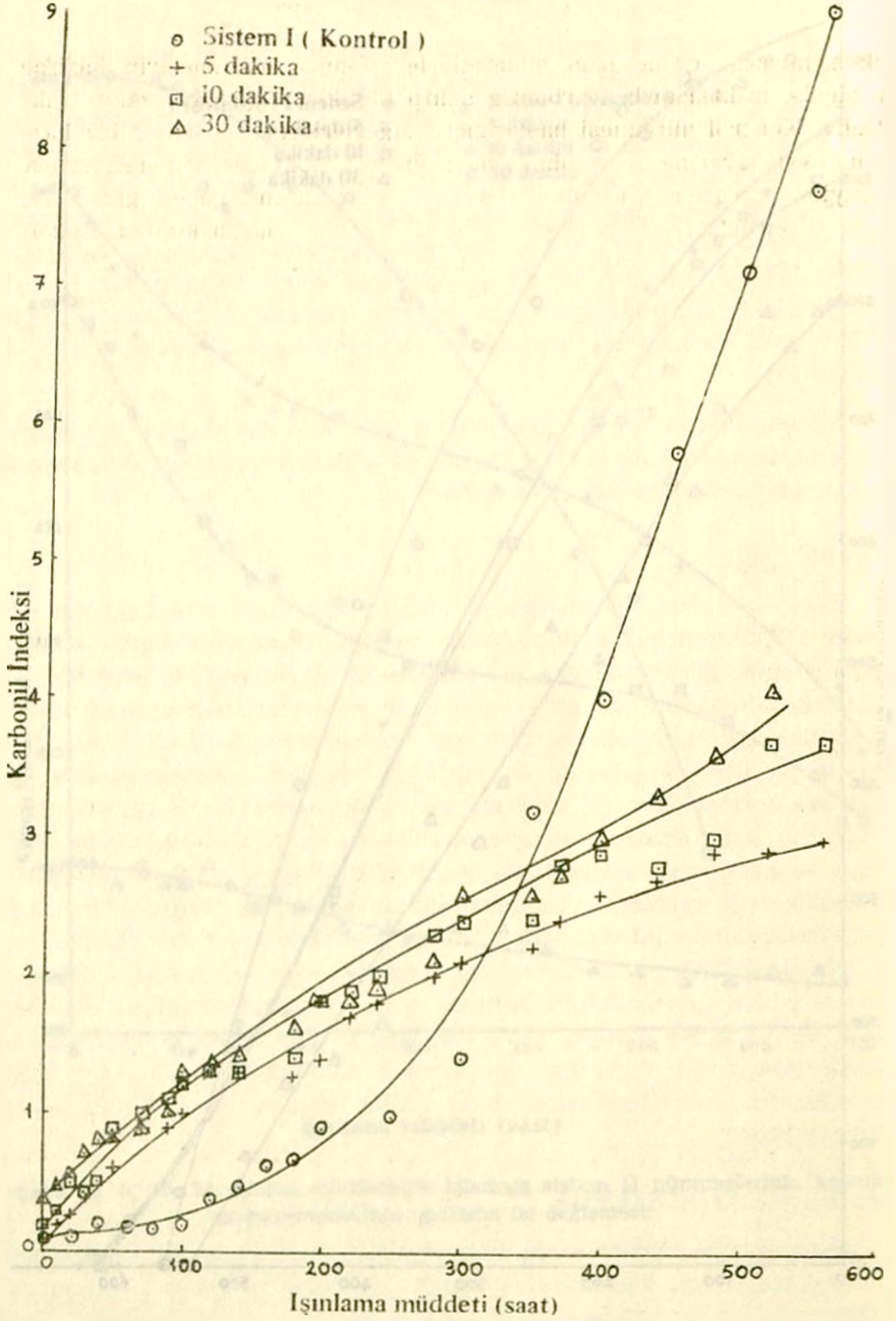
Şekil 5.'teki eğrilerin izlenmesiyle, farklı müddetle işlenmiş sistem III nümunelerinin, başlangıçta yaklaşık karbonil miktarına ve karbonil miktarında benzer artma hızlarına sahip oldukları görülmektedir. Kırıl-



Şekil 3. 5, 10, 30 dakika müddetlerle işlenmiş sistem II nümunelerinin kopma mukavemetlerinin ışılama ile değişmesi.



Şekil 4. 5, 10, 30 dakika müddetlerle işlenmiş sistem II numunelerinin % uzamalarının ışınlama ile değişmesi.



Şekil 5. 5, 10, 30 dakika müddetlerle işlenmiş sistem III nünunelerinin C. I. değeerlerinin ışınlama ile değışmesi.

ganlık anlarında, daha uzun müddetlerle işlenmiş nümunelerin hafifçe daha büyük miktarlarda karbonile sahip oldukları gerçeği ortaya çıkmaktadır. Kontrol nümunesi başlangıçta diğerlerinininkine benzer bir karbonil indeksi değerine sahip olmasına rağmen o noktadan itibaren artma hızı büyür ve sistem III nümunelerinin herbirinininkini geçer, gider. Bu duruma göre, neticede 9 karbonil indeksi değerine ulaşan kontrol nümunesi için reaksiyon otokatalitiktir. Fakat bütün hallerde sistem III için karbonil oluşum reaksiyonu otoinhibitiftir. Kırılma anında yaklaşık 3 karbonil indeksi değeri elde edilmektedir. Böylece, ışınlama süresince işleme müddetine bakmaksızın, H.C.P.'nin benzer karbonil oluşum hızına sebep olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu göstermektedir ki 30 dakika işlemeden sonra bile H.C.P. hala mevcuttur ve antioksidant olarak etkisini sürdürmektedir. Böylelikle kırılma kadar etkin halde bulunduğu görülmektedir.

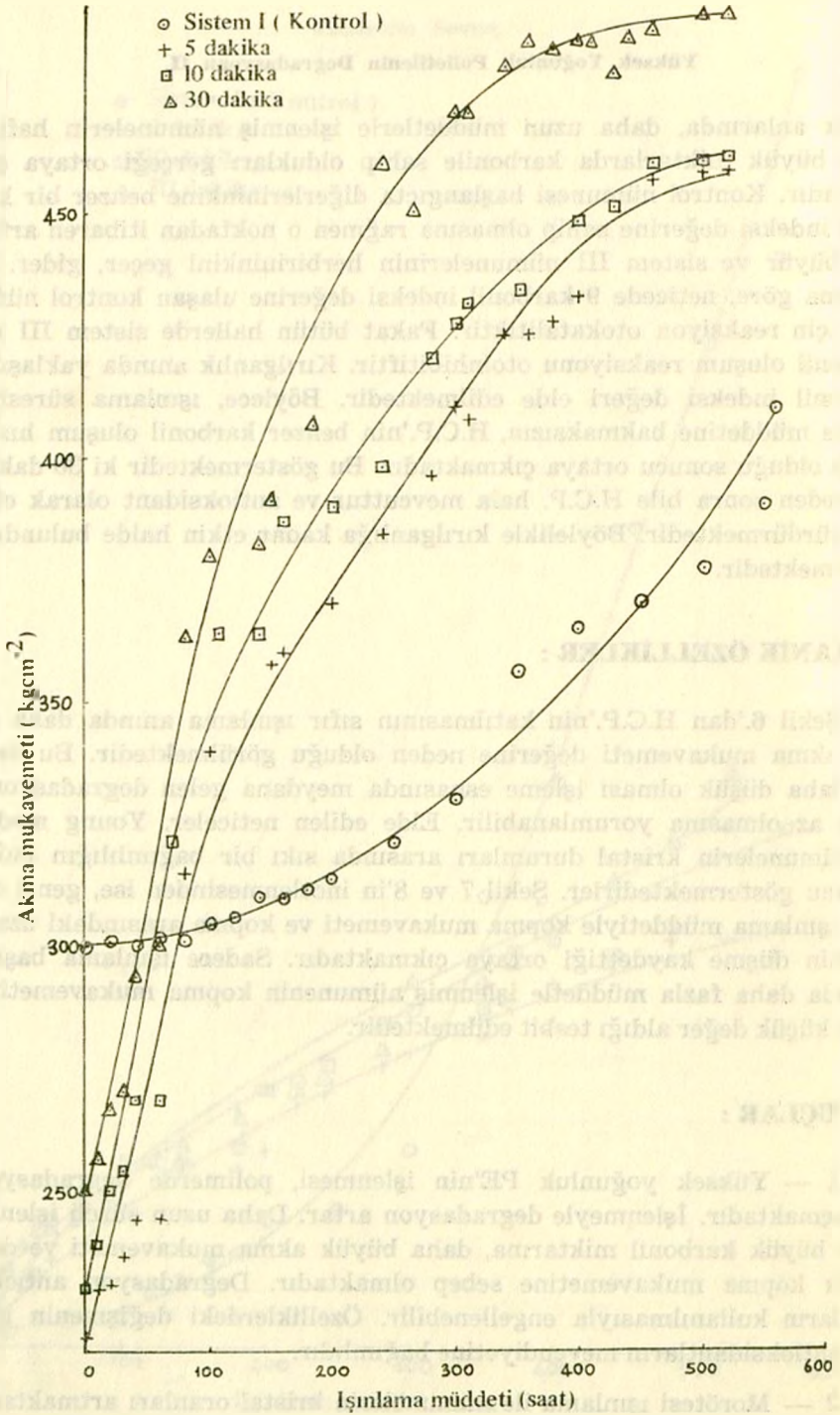
MEKANİK ÖZELLİKLER :

Şekil 6.'dan H.C.P.'nin katılmasının sıfır ışınlama anında daha düşük akma mukavemeti değerine neden olduğu görülmektedir. Bu değerin daha düşük olması işleme esnasında meydana gelen degradasyonu daha az olmasına yorumlanabilir. Elde edilen neticeler, Young modülü ile nümunelerin kristal durumları arasında sıkı bir bağımlılığın bulunduğunu göstermektedirler. Şekil 7 ve 8'in incelenmesinden ise, genel olarak, ışınlama müddetiyle kopma mukavemeti ve kopma arasındaki uzama %'sinin düşme kaydettiği ortaya çıkmaktadır. Sadece ışınlama başlangıcında daha fazla müddetle işlenmiş nümunenin kopma mukavemetinde daha küçük değer aldığı tesbit edilmektedir.

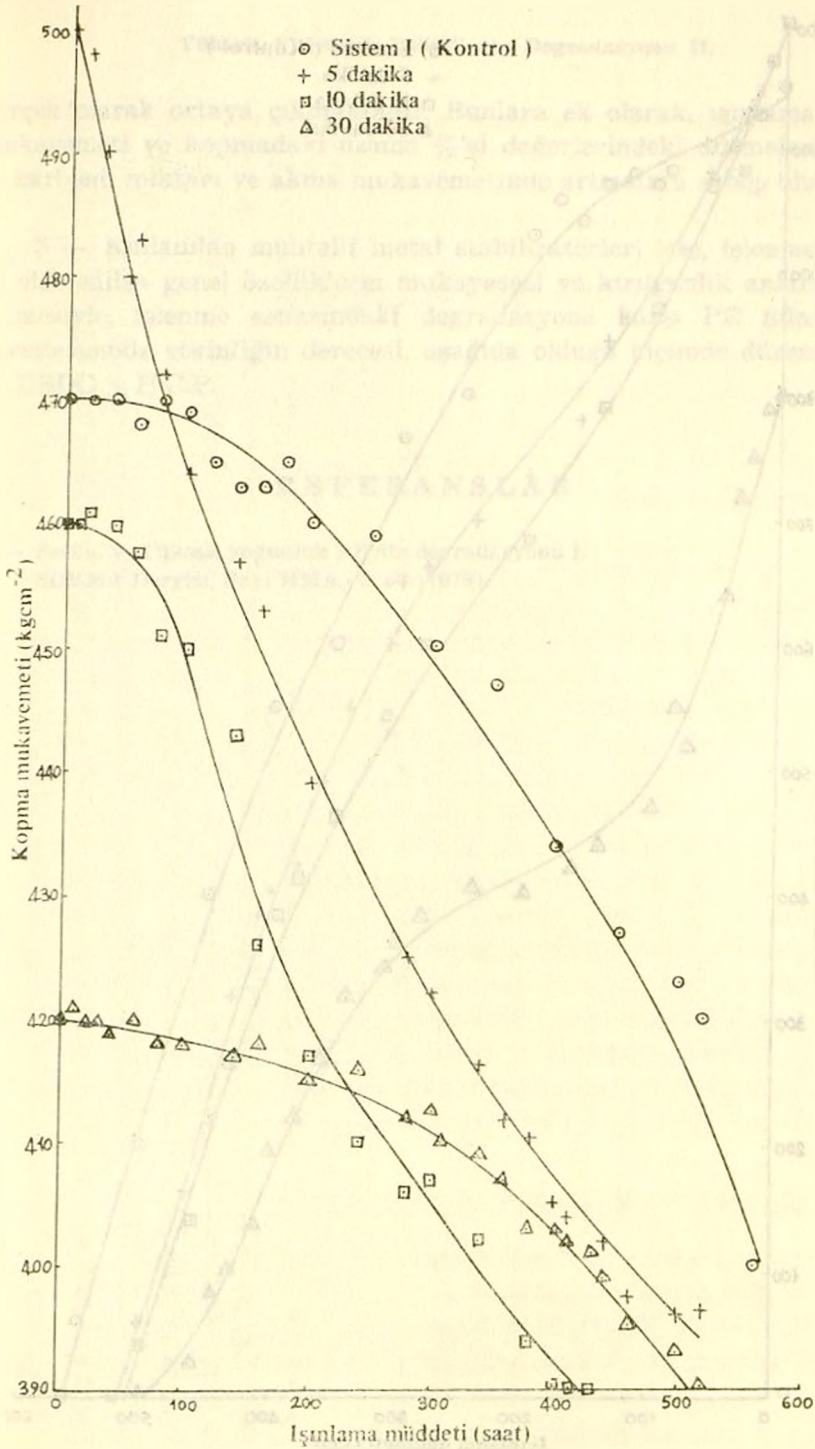
SONUÇLAR :

1 — Yüksek yoğunluk PE'nin işlenmesi, polimerde degradasyona yol açmaktadır. İşlenmeyle degradasyon artar. Daha uzun süreli işlenme, daha büyük karbonil miktarına, daha büyük akma mukavemeti ve daha düşük kopma mukavemetine sebep olmaktadır. Degradasyon antioksidantların kullanılmasıyla engellenebilir. Özelliklerdeki değişimin miktarı antioksidantların mevcudiyetine bağlıdır.

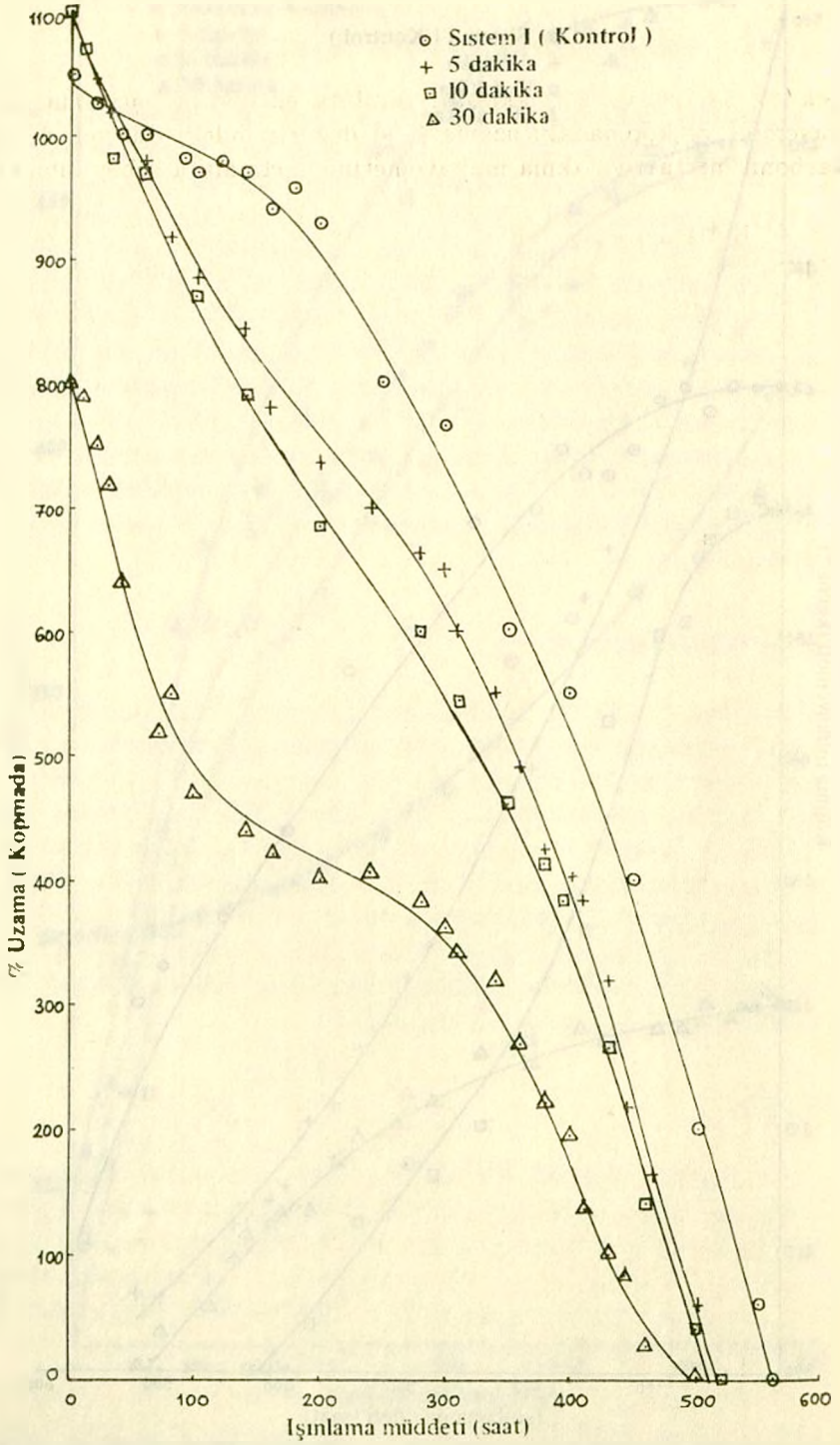
2 — Morötesi ışınlama ile nümunelerin kristal oranları artmaktadır. Bu artışın, Young modülündeki artmayla, yakından ilgili olduğu da bir



Şekil 6. 5, 10, 30 dakika müddetlerle işlenmiş sistem III nümunelerinin akma mukavemetlerinin işılama ile değişmesi.



Şekil 7. 5, 10, 30 dakika müddetlerle işlenmiş sistem III nümunelerinin kopma mukavemetlerinin ışınlama ile değişmesi.



Şekil 8. 5, 10, 30 dakika müddetlerle işlenmiş sistem III nümunelerinin uzama % si değerlerinin ışınlama ile değişmesi.

gerçek olarak ortaya çıkmaktadır. Bunlara ek olarak, ışınlama; kopma mukavemeti ve kopmadaki uzama %'si değerlerindeki düşmelerle birlikte karbonil miktarı ve akma mukavemetinde artmalara sebep olmaktadır.

3 — Kullanılan muhtelif metal stabilizatörleri için, işlenmeden sonra elde edilen genel özelliklerin mukayesesi ve kırılmalık anlarının gözlenmesiyle, işlenme esnasındaki degradasyona karşı PE nümunesinin korunmasında etkinliğin derecesi, aşağıda olduğu biçimde düzenlenebilir. Fe DBDC > H.C.P.

REFERANSLAR

- 1 — Sevinç V, Yüksek yoğunluk PE'nin degradasyonu I. SDMMMA Dergisi, Sayı MMA - 5, 67 (1978).