

İSTEĞE GÖRE POLİMER HAZIRLANABİLİR Mİ?

Polietilen, naylon ve terilen gibi kristal polimerlerde kristal yapısı maddenin fiziksel özelliklerini büyük ölçüde etkilemektedir. Kristalleşme sırasında meydana gelecek ürünü kontrol edebilmek ve böylece değişik kristal şekilleri gösteren maddeler hazırlayabilmek bugün artık mümkün olmaktadır. Bu şekilde, belirli bir polimerin katılaşma kademesindeki şartları ayarlamak suretiyle değişik özellikler kazanması sağlanabilmektedir. Özellikle kırılma ve diğer mekanik özellikleri, şeffaflık ve geçirgenliğini her zaman için de-

ğiştirilebilmekteyiz.

Polimerlerin kristalleşmesi, erimiş haldeyken kristalleşerek katı hale geçen kaya tuzundakinden farklı bir olaydır. Örneğin erimiş polietilen kristalleşirken bu olay kütlelenin tümünde olmaz, amorf bölgeler içinde yer yer kristalleşmiş kısımlar meydana gelir.

Bu amorf bölgelerin oluşumu kısmen kristalleşmeyen gayri saf maddelerden kısmen de uzun zincirli moleküllerin bü-

yümeğe olan kristal kısmına ayak uyduramamasından ileri gelir. Bu ikinci olay genellikle uzun zincirli polimer ürünlere özgüdür. Kristalleşme süresini çözeltiyi seyrelterek uzatsak dahi miktar bakımından amorf kitle azaltılamaz.

Kristal bölgenin özelliklerine gelince; mekanik kuvvetler etkisinde çok az deforme olurlar ve uzun boylu deformasyona uğramadan evvel kırılırlar; gazlar kolay nüfuz edemez; yoğundurlar ve amorf kısmın yumuşama noktasının çok daha üstündeki ısılarda katı hallerini korurlar.

Amorf bölgelerin özellikleri ise daha ziyade hallerine bağlıdır. Eğer eriyik erime noktasıyla camlaşma noktası arasında süratle soğutulursa camsı hal başkın çıkar. Zincirler arası sekonder kuvvetler muvacehesinde zincirler aralarında bir düzene giremez ise moleküllerin hareketliliği kaybolur. Amorf halin bu özelliği kristal şekline bir benzerlik gösterir, sadece farkı yoğunluğun ve yumuşama ısısının daha düşük olmasıdır.

Oda ısısında camsı bir halde bulunan polimerde oluşan kristal bölgeleri mekanik ve difüzyon özelliklerini pek az değiştirir. Bu nokta özellikle önemlidir. Örneğin yan gruplarını zincirden gelişiğüzel yönlerde çıkmalar yaptığı polistiren oda ısısında camsı haldedir. Kristalleşmiş isotaktik madde ise oda ısısında mekanik özellikler bakımından büyük değişiklikler göstermemekle beraber daha yüksek ısılarda bu özelliğini kaybeder, ataktik ürünün 90°C de (camlaşma noktası) yumuşamasına karşılık kristal çeşidi 230°C de yumuşar. Ayrıca kristalleşmiş türde değişik yoğunluktaki bölgelerin bulunması sebebiyle ışığı dağıttığından opak bir görüntüsü vardır.

Amorf polimerlerin camlaşma noktası üstündeki davranışları ise daha da ilginçtir; bu gibi maddelerin elastisitesi çok artar ve kopmazdan önce uzadıkça uzarlar; gazlar bunlara gayet kolay nüfuzeder ve esasen yumuşak olduklarından yumuşama ısısının yükselmesi diye

birşey bahis konusu olamaz. Bu elastiki bölgenin uzunluğu yüksek polimerlere özgüdür.

Demek ki oda ısısında amorf kısımları lâstik kıvamı gösteren polietilen ve poliproilen gibi polimerlere kristalleşmenin uygulanması bizim için ilginç bir konu olacaktır. Bir defa bu işlemle modülü kristalleşmenin derecesine paralel olarak artacaktır; geçirgenliği azalacak, özütücülere karşı dayanıklılığı ve yumuşama noktası yükselecek, opaklaşacak ve kırılmazdan önce genişmesi azalacaktır. Şimdi kristalizasyon işlemine kalitatif olarak bir göz atalım; Eski görüşe göre polimerlerin birçok özellikleri uzun yıllar amorf kısımlarını içinde yer alan 100 A° lük ufak kristal bölgelerin mevcudiyetiyle açıklamaktaydı. Bu görüşü neden değiştirmeliyiz? Çünkü, ilk olarak bütün özelliklerini açıklamaya yeterli değildir, örneğin çabuk ve ağır kristallenmiş polimerlerle yırtılma özellikleri neden farklıdır? İkincisi ve daha önemlisi herhangi bir faz değişiminde yeni faz adeta bir çekirdek gibi husule gelerek büyümektedir, kristalleştirilen polimer eriyiklerinde ise bu çekirdek 100 A° lük bir kristalcik olmayıp çok daha büyük bir küreciktir. Bunların boyutları 1-2 mm. den mikroskopik boyutlara kadar değişmektedir. Bu ikinci hal daha ziyade pratikte gözlenmektedir ve çekirdekleşme yoğunluğunun yüksek olması nedeniyle birim hacmin birçok noktalarında aynı zamanda katılaşmanın başlaması ve küreciklerin küçük teşekkül etmesiyle izah edilebilir.

Küreciklerin oluşumu şöyledir; tek bir kristalden meydana gelen çekirdek önce çok tabakalı biçimde oluşur ve bir eklen boyunca büyümeye başlar. Bu şekilde multifibrilli bir kürecik meydana gelir, bu küreciğin içinde uzun eksene göre dik açı teşkil edecek şekilde dizilmiş molekül zincirlerinden oluşan fibriller bulunmaktadır. Amorf bölge fibrillerle küreciklerin arasında teşekkül eder. Böylelikle maddenin tüm özellikleri hem amorf maddenin miktarına hem de bulunduğu yere bağlı olur (Şekil 2).

Şimdi çekirdekleşmeyi ve bunların büyümesini gerek dış, gerekse bir dereceye kadar moleküller etkenleri değiştirerek nasıl kontrol edebiliriz bunu görelim.

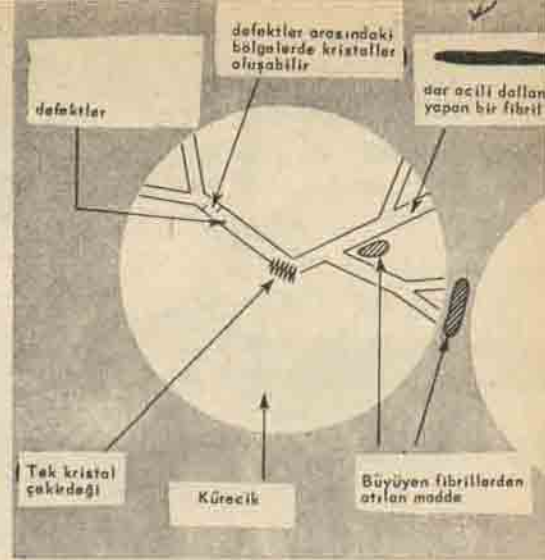
Daha önce de belirttiğimiz gibi büyüme tek bir kristalin sadece bir ekseninde olmaktadır. Güzelce kristalleşebilecek maddeler bir araya gelip gayri saf ve çapraşık zincir karakterinde olanlar ise dışarı atılmaktadır. Eksenin büyüyen ucunda bulunan gayri saf maddeler eksenin dallanmasına sebebiyet vermekte ve stabilitesini bozmaktadır. Kristalleşme ne kadar yavaş olursa fibriller okadar geniş olmaktadır ve düzgün strüktürler oluşmaktadır. Sonuç olarak gayrisaf maddeler kürecikler arasında gitgide daha yoğun bir şekilde birikmekte ve bu bölgelerde kırılma daha kolay olmaktadır. Ağır kristalleşmiş ürünlerin kırılma olmasını ve kürecikler arasında kırılm çizgilerinin ortaya çıkmasını bu şekilde izah edemekteyiz.

Daha nicel olarak büyüme sadece kristallerin yumuşama ve camlaşma noktaları arasında olabilir. Büyüme işleminin tabiatı gereği bu sadece 10° aşırı soğutma yapıldığı zaman olabilmektedir. Halbuki düşük molekül ağırlıktaki kaya tuzunda durum tamamen farklıdır. Isı daha da düşürülecek olursa, hız maximuma çıkar ve camlaşma noktası civarında azalır. Biz esas ilgilendiren maximum büyüme hızıdır, çünkü kristalleşmeyi kolaylaştıran faktörlerden biri de budur.

Polietilende maximum büyüme hızı çok yüksek, polistirende ise çok düşüktür.

Yüksek çekirdekleşme yoğunluğuna sahip polimerler eriyiklerinin soğutmayla kristalleşmeleri daha yüksek ısıda ve daha süratle meydana gelir. Sonuç olarak, meydana gelen kristal bölgeler daha dayanıklı olup, bütün polimer yapısı yumuşamaksızın yüksek ısıya dayanır. Demek ki çekirdekleşme olayını kontrol altına alabilmek çok faydalar sağlayacaktır.

Akla ilk gelen soru çekirdeklerin homogen yada heterogen mi oldukları so-



ŞEKİL - 2

rusudur. (Örneğin atmosferde is ya da toz zerreleri üzerinde toplanan su damlacıkları gibi). Görünüşe göre ikinci ihtimal daha kuvvetlidir.

Buna karşılık bu heterogen partiküllerin tabiatını tam olarak bilemiyoruz. Bunlar çok küçük zerrelerdir, ancak polietilen gibi bazı polimerlerde çekirdek dansitesinin 10^{12} /cu. cm civarında olmasına karşılık bazılarında (polietilen oksit) 1/cu. cm olabilmektedir. Şu halde büyümede olduğu gibi bunların kimyasal tabiatı da önemli rol oynayan faktörlerdendir.

Çekirdeklenme işleminin ısıya bağlılığı da tıpkı büyümede olduğu gibidir.

Bunlardan başka, çekirdekleştirici ajanların mevcudiyeti ve basıncın da oldukça önemli roller oynadığını malumdur. Basınçla kristal şeklin erime derecesi 4.000 Atm. de 80°C kadar yükselmektedir. Enjeksiyon dökümde polimer yüksek basınçta kristallenmeye başlayabilir ve basınç kaldırıldığı zaman kısmen ergiyerek yeniden kristallenebilir. En basit çekirdekleştirici ajan ortamdaki yabancı bir yüzeydir. Bazı polimerler örneğin polipropilen ve naylon kolayca yabancı yüzeylerde çekirdekleşmeye başlarken özel olarak hazırlanan çekirdekleştiriciler de bu iş için kullanılmaya başlamıştır ve bunlarla kopma uzamasını % 20 den % 700 e kadar arttırmak kabil olmaktadır.