

POLİETİLEN TERAFTALAT (PET) POLİMERİNDE EKSTRUDER İÇERİSİNDE ÖNEMLİ OLAN BOZUNMALAR

Şule ALTUN*, Yusuf ULCA Y**

*Uludağ Üniversitesi, Orhangazi Meslek Yüksekokulu, Tekstil Programı Bölümü, Orhangazi/Bursa

**Uludağ Üniversitesi, Mühendislik-Mimarlık Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, Görükle/Bursa

Geliş Tarihi : 19.02.2002

ÖZET

Bu makalede, Türkiye’de ve dünyada en fazla üretilen sentetik lif olan polietilen teraftalat (PET) lifinde ekstruder içerisinde meydana gelen bozunmalar anlatılmıştır. Önce, PET polimerinde görülen bozunmalardan söz edilmiş, daha sonra ekstruder içerisinde gerçekleşen bozunmalar üzerinde durulmuştur. Sonuç bölümünde de ekstruder içerisinde meydana gelen bozunmaların, ürün özellikleri üzerindeki etkilerinden söz edilmiştir.

Anahtar Kelimeler : Bozunma, PET lif üretimi, Ekstrüzyon

IMPORTANT DEGRADATIONS IN POLYETHYLENE TERAPHTALATE EXTRUSION PROCESS

ABSTRACT

Polyethylene terephthalate (PET) is one of the most used thermo-plastic polymers. The total consumption of PET has been about 30 million tons in the year 2000. Polyester fibers constitute about 60 % of total synthetic fibers consumption. During extrusion, PET polymer is faced to thermal, thermo-oxidative and hydrolytic degradation, which result in severe reduction in its molecular weight, thereby adversely affecting its subsequent melt processability. Therefore, it is essential to understand degradation processes of PET during melt extrusion.

Key Words : Degradation, PET fiber spinning, Extrusion

1. GİRİŞ

Polietilen teraftalat (PET) polimeri tekstil sanayiinde, poliester polimer grubunun en önemli ve en yaygın olarak kullanım alanı bulan ögesidir, öyle ki “poliester” terimi genellikle PET polimerini ifade etmek üzere kullanılmaktadır. PET, termoplastik özellikte bir polimerdir, dolayısıyla lif üretimi eriyikten çekim yöntemi ile gerçekleştirilmektedir. Lif üretimi esnasında kalite kaybına neden olan en önemli etkenlerden biri, polimerde meydana gelen bozunmalardır. Polimerizasyon işlemi sırasında ve daha sonraki işlemlerde bir polimer farklı türlerde bozunmalara

maruz kalabilmektedir. En basit tanımlama ile bozunma, özelliklerin kötüleşmesine yol açan yapı parçalanmalarıdır.

Tekstil alanında kullanılan polimerlerde meydana gelen bozunmalar genellikle, polimer üretimi esnasında katkı maddelerinin kullanımı, yetersiz kurutma, olumsuz üretim (spinning) şartları ve terbiye (boya, baskı ve apre) işlemleri sırasında kullanılan kimyasal maddelerin etkisi ile gerçekleşmektedir (The Fiber Spinning Research Group, 1994). Polimerik malzemenin bozunmasının yalnızca şiddetli koşullar altında gerçekleştiği düşünülmemelidir. Kurutma ve polimerizasyon işlemleri sırasında, depolama ve kullanım esnasında

da bozunma gerçekleşebilmektedir. Tablo 1, polimer bozunmasında önemli olan maddeleri ve sonuçlarını özetlemektedir:

- Foto-oksidasyon,
- Hidroliz ve
- Oto-oksidasyon.

Polietilen teraftalat polimerinde meydana gelen başlıca bozunma şekilleri aşağıda verilmiştir:

- Isıl ve termo-oksidatif bozunmalar,

PET polimerinde ekstruder içerisinde sıklıkla ısıl, termo-oksidatif ve hidrolitik bozunmalar görülmektedir (Klemchuk, 1997).

Tablo 1: Polimer Bozunmasında Önemli Olan Faktörler (Young, and Lovell, 1991)

Etken	Ortam	Etki şekli-Sonuç
Oksijen	Yüksek sıcaklık	Termo-oksidatif bozunma
	U.V. Radyasyonu	Yanma
Su		Foto-oksidasyon
Atmosferik oksijen, su, doğal ışık		Hidroliz
Isı	Oda sıcaklığı	Atmosferik bozunma
İyonize radyasyon		Piroliz
		Radyoliz

2. BOZUNMA TÜRLERİ

2. 1. Oksidasyon

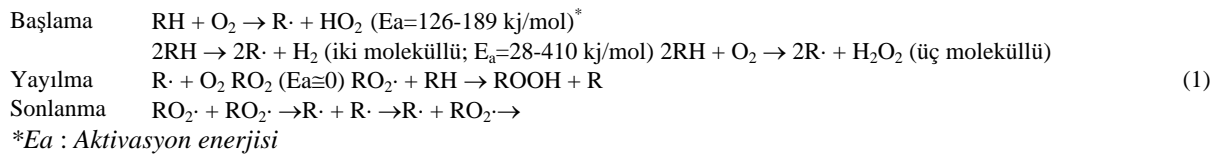
Oksidatif bozunma polimerlerde çok yaygın olarak gerçekleşen bir bozunma tipidir. Ekstruder içerisinde oksidasyon, yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmektedir. Böylece bozunma bir termo-oksidatif bozunma haline gelmektedir.

Oksidatif bozunmada, polimer bozunması serbest radikallerin oluşması ile başlamaktadır. Serbest radikaller, oksijenle reaksiyona girmeye karşı büyük bir affinite gösterirler, oksijenle reaksiyona girdiklerinde ise stabil olmayan peroksi radikalleri oluşur. Oluşan peroksi radikalleri komşu kararsız hidrojenleri çıkartır, prosesi tekrar başlatan serbest

radikaller ve stabil olmayan hidroksi peroksitler meydana gelir. Bu durum otokatalitik prosesle sonuçlanır, diğer bir deyişle reaksiyon bir kez başladığında kendi kendine çoğalır. Reaksiyona giren kimyasal gruplar tükendiğinde veya reaksiyon ürünleri tarafından çoğalma (propagation) engellendiğinde, proses durur (Rauwendall, 1994).

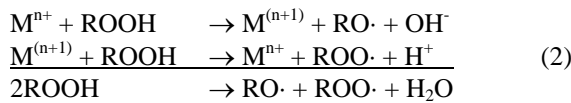
Oksidasyon reaksiyonunun nihai sonucunda, organik malzemede karbon ve hidrojen; karbondioksit ve suya dönüşmektedir (Klemchuk, 1997).

Oksijen, oksidasyon reaksiyonunda anahtar faktördür, karbon serbest radikalleri ile ortalama sıcaklıklarda bile reaksiyona girerek peroksi radikalleri üretmektedir. Bozunma mekanizması aşağıdaki gibidir.



Bu üç ürün reaktif olmayan ürünlerdir (Stepek and Dauoust, 1983).

Aşağıda görüldüğü gibi bakır, demir, kobalt gibi bazı metallerin iyonları da hidroksiperoksitleri dekompoze ederek, bir katalizator gibi davranmaktadırlar (Klemchuk, 1997).



Polimerlerde oksidatif bozunma zincir bölünmesini endüklemekte, mekanik özellikleri düşürmekte,

karbonil grup sayısını arttırmaktadır. Termo-oksidasyon sürerken, -OOH, -OH ve -COOH gibi gruplar meydana gelmektedir. Oksidasyon reaksiyonları oldukça yüksek aktivasyon enerjilerine sahiptir. Bu nedenle oksidasyon reaksiyonları sıcaklığa çok bağlıdır, yüksek sıcaklıklarda oksidasyon reaksiyonları artmaktadır. Oksidasyon amorf bölgelerde daha hızlıdır.

Isı, ışık ve oksidasyon katalizatorü gibi davranan maddeler oksidasyon reaksiyonlarını hızlandırmaktadır (Stepek and Dauoust, 1983). Yüksek dieletik glikol (DEG) miktarı da PET'in oksidasyonunu hızlandırmaktadır (Ozan, 1990).

2. 2. Isıl Bozunma

Isı bir polimer molekülünü iki yolla etkilemektedir:

- Kinetik enerji moleküller arası kuvvetleri aşar ve polimer yüksek viskoziteli akışkan bir kütle haline gelir, diğer bir deyişle yumuşar ve sonunda erir, kimyasal yapıda bir değişiklik meydana gelmez.
- Molekül zincirleri kopar ve zincirlerin kimyasal yapılarında değişiklikler meydana gelir (Stepak and Daoust, 1983).

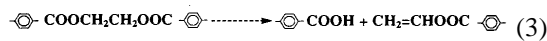
Isıtma sırasında poliesterler, sıcaklık, ısıtma zamanı ve katalizatörlerin ve okside edici maddelerin varlığına bağlı olarak bozunmaya maruz kalabilmektedir. Poliesterin moleküler ağırlığı da bozunma derecesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu konuda yapılan bir çalışmada, 9540 başlangıç moleküler ağırlığına sahip bir poliester 250 °C'de 10 saat ısıtıldıktan sonra, moleküler ağırlığı 6130'a düşerek; moleküler ağırlığı % 36 oranında azalma göstermiştir. 6810 başlangıç moleküler ağırlığına sahip bir poliesterin moleküler ağırlığı ise, aynı işlemden sonra 5500'e düşerek, moleküler ağırlığı % 19 oranında azalmıştır. Görüldüğü gibi, yüksek moleküler ağırlığa sahip poliesterlerin moleküler ağırlığındaki düşme, düşük moleküler ağırlığa sahip poliesterlerden daha fazladır (Korshak and Vinogradova, 1966).

PET'in ısı bozunmasına yönelik bir diğer çalışmada ise, 1 atmosfer basınçta, azot ortamında PET, 30 saat, 282.7 °C, 300.8 °C ve 320.2 °C sıcaklıklara maruz bırakılmıştır. Bu işlem sonunda PET'in ısıl dekompozisyonu incelenmiş ve teraftalik asit (PTA) ve PTA'nin alkil esterlerinin karışımını gösteren katı süblime oluşumu, ve ayrıca CO, CO₂ ve asetaldehit içeren gaz oluşumu gözlenmiştir (Marshall and Todd, 1953).

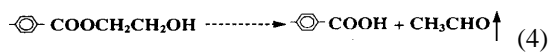
Wu et al., (1994) ise, yaptıkları çalışmada PET'in ısıl bozunma mekanizmalarını aşağıdaki şekilde tanımlamışlardır:

PET'in ısıl bozulma mekanizmaları :

a) Molekül içi ısıl bozulma



b) Zincir ucu ısıl bozulma



Aynı çalışmada ısıl bozunma sonucunda viskozite düşüşünün başlangıçta hızlı, daha sonra yavaş

olduğu gözlenmiştir. Viskozite düşüşünün başlıca sebebinin molekül-içi ısıl bozunma olduğu düşünülmektedir. Buna dayanılarak viskozite düşüşünün başlangıçta hızlı, sonraları yavaş olarak gerçekleşmesi şu şekilde açıklanmıştır: "Başlangıçta yapıda yüksek oranda kopma olasılığına sahip ester bağları bulunmaktadır. Zaman ilerledikçe bozunma sebebi ile yapıdaki ester bağları azalmakta ve sonunda molekül içi kopma olasılığı azalmaktadır. Böylece viskozite düşüşü yavaşlamaktadır." Isıl bozunma ile ağırlık kaybına yönelik olarak getirilen açıklama ise şu şekildedir: "Başlangıçta zincir uçlarının sayısı PET'in yüksek moleküler ağırlığı nedeni ile düşüktür, böylece ağırlık kaybı küçüktür. Zaman ilerledikçe ısıl bozunma (veya molekül kopması) nedeni ile zincir uçları artmaktadır. Zincir uçları ısıl bozunmayı hızlandırmaktadır. Böylece ağırlık kaybı da hızlanmaktadır" (Wu et al., 1994).

Goodings (1961) tarafından yapılan bir başka çalışmada ise, 282-323 °C arasında PET'in ısıl bozunması sonucunda, CO, CO₂, H₂O, CH₃CHO (asetaldehit), metan, C₆H₆, C₂H₄ gibi uçucu; CH₃-CH₂C₆H₄COOCH₃ (metil paraetil benzoat), CH₃-C₆H₄COOCH₃ (metil paratoluat), CH₃-COCC₆H₄-C₆H₄COOCH₃ (dimetil difenil 4.4 karboksilat) gibi uçucu olmayan bazı bileşikler ortaya çıktığı bulunmuştur.

Isıl bozunma sonucunda oluşan renk bozulmasına asetaldehit'in yol açtığı düşünülmektedir. PET'in ısıtılması ile asetaldehit oluşumuna ait reaksiyon aşağıda verilmiştir (Ehrig, 1992).

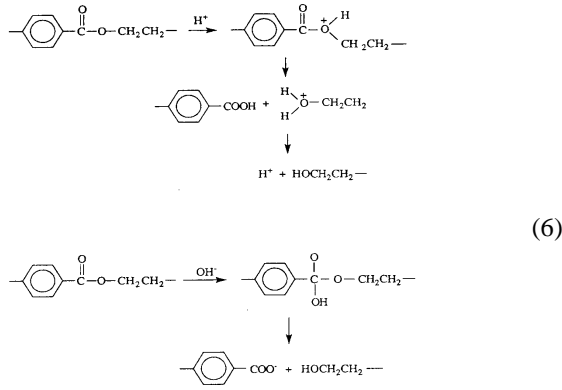


Orijinal PET istenilen seviyede kurtulmuş olsa dahi, ısıl bozunma nedeni ile moleküler ağırlıkta bir düşme gözlenir. Orijinal granülün ekstruzasyonu sırasında viskozite düşüşü 0.02-0.03 olarak ölçülmektedir. Orijinal PET'nin ekstruzasyonu sırasında bu viskozite düşüşü her zaman gerçekleşmektedir (Ehrig, 1992).

2. 3. Hidrolitik Bozunma

Granüllerin ekstruzasyonu sırasında kurutma derecesi çok önemlidir. Aksi durumda PET hidrolitik bozunmaya maruz kalabilir.

PET ortamda su olması durumunda, yüksek sıcaklıklarda ve yüksek basınçta, hidrolize maruz kalarak, PTA ve MEG'a parçalanmaktadır. Bu reaksiyon için muhtemel bir mekanizma aşağıdaki denklemde verilmiştir (Anon., 1994).



PET'in hidrolizasyonu ile, PET atıklardan hammaddeler de geri kazanılabilmektedir (Lewin and Pearce, 1985). Bu yöntemde, teraftalik asit ve etilen glikolün esterleşme reaksiyonu ile oluşan bis-hidroksietil teraftalat monomeri su ile işlem görürse, hidroliz sonucu teraftalik asit ayrıştırılabilmektedir.

Hidroliklik bozunmayı önlemek için sürekli lif üretiminde nem miktarının 30 ppm'i geçmemesi gerektiği, pratik çalışmalar sonucunda görülmüştür.

2. 4. Mekaniksel Bozunma

Mekaniksel bozunma, genellikle bozunma sınıflandırmaları içerisinde yer almamaktadır. Ancak, ekstruzasyon işlemleri esnasında oluşan mekaniksel bozunmalara yönelik çalışmalar literatürde yer almaktadır (Bueche, 1962; Casale and Porter, 1978).

Mekaniksel bozunma, mekanik gerilimler sırasında endüklenen moleküler bölünmeleri ifade etmektedir. Mekaniksel gerilimler, makaslama gerilimleri olabileceği gibi boyuna gerilimler veya bunların kombinasyonu da olabilmektedir. Mekaniksel bozunma, katı, eriyik veya çözelti halinde gerçekleşebilmektedir. Bir ekstruderde, mekaniksel gerilimler çoğunlukla eriyik halde oluşmaktadır (Rauwendall, 1994). İşlem sırasında polimer sürtünmesini artıran ve bu etkiyle üretilen serbest radikallerin aktivitesini başlatan tüm faktörler mekanik bozunmayı endüklemektedir. Mekanik bozunmanın gelişimi, mekanik gerilimin frekansına, sıcaklığa (düşük sıcaklık plastikleri daha kırılabilir yapar), oksijenin varlığına, katkı maddesinin yapısına ve parçacık büyüklüğüne ve polimerin yapısına bağlıdır. İşlem sırasındaki iç gerilimlerin yağlayıcı veya plastikleştiricilerin kullanımı ile azaltılması mekanik bozunmayı engelleyebilmektedir (Stepik and Daoust, 1983).

Polimer eriyiklerindeki mekaniksel bozunma, eriyikteki yüksek sıcaklıklar nedeniyle her zaman

ısı bozunmayla ve muhtemelen de kimyasal bozunmayla birlikte gerçekleşmektedir.

Bazı araştırmacılar, işlem koşulları altındaki bozunmanın büyük ölçüde ısı bozunma olduğunu söylerken (Springer et al., 1975; Holmstrom et al., 1977), bazıları temel bozunmanın mekaniksel bozunma olduğunu söylemektedirler (Ford et al., 1968; Folt, 1969). Ancak çoğu araştırmacı her ne kadar bozunmanın yapısı temel olarak ısı olsa da; mekanik deformasyon sonucu polimer zincirleri arasında depolanan mekaniksel enerji nedeniyle, reaksiyon için gereken sıcaklıkta önemli bir düşüş olduğu sonucuna varmışlardır (Rauwendall, 1994).

3. EKSTRUDER İÇERİSİNDE MEYDANA GELEN BOZUNMALAR

Ekstruder içerisinde meydana gelen bozunmalar sıklıkla ısı, mekanik ve kimyasal bozunmanın bir birleşimidir. Bozunma hızını tanımlamada önemli faktörler;

- Bekleme zamanı ve bekleme zamanı dağılımı (Residence Time Distribution-RTD),
- Polimer sıcaklığı ve polimer sıcaklığı dağılımı,
- Deformasyon hızı ve deformasyon hızı dağılımı,
- Solvolitik maddelerin, oksijenin veya bozunmayı artıran diğer maddelerin varlığı ve
- Antioksidanların veya diğer stabilizatörlerin varlığıdır.

İlk üç faktör, makine geometrisi ve işlem şartlarından büyük ölçüde etkilenmektedir. Solvolitik maddelerin veya oksijenin varlığı ise işlem şartlarından etkilenmektedir. Örneğin, bir azot blanketi altında besleme haznesi kullanılarak oksijen ekstruderden elimine edilebilmektedir.

Ekstruderde kanatçık ve kovan arasındaki boşlukta oldukça yüksek sıcaklık artışları meydana gelmektedir. Bu durumda bozunma açısından kanatçık ve kovan arasındaki boşluk bölgeleri oldukça kritik bölgelerdir. Kanat genişliğini azaltmak ve kanat helis açısını arttırmak suretiyle boşluktaki sıcaklık artışını azaltmak mümkündür. Bu değişiklikler aynı zamanda ekstruderin güç tüketimini de azaltmaktadır (Rauwendall, 1994).

Polimerlerin bozunması genellikle aşağıdaki yöntemlerle tespit edilmektedir:

- Eriyik viskozitesinin ölçümü,
- Sarılık indisi b'nin ölçümü ,
- Differential scanning calorimetry (DSC) ve thermal gravimetric analysis (TGA) ile polimerlerin ısıl stabilitesinin ölçümü,
- Polimerlerin fiziksel özelliklerinin ölçümü;
 - Kopma mukavemeti,
 - Kopma uzaması,
 - Darbe mukavemeti,
 - Moleküler ağırlık değişiminin ölçümü,
 - Hidrokarbon polimerler oksidasyon sırasında ketonlar, aldehitler, esterler vs. gibi karbonil gruplar ürettiklerinden, infrared spektroskopi ile karbonil absorbansının ölçümü de kullanılan yöntemler arasındadır (Klemchuk, 1997).

4. SONUÇ

PET polimerinde ekstruder içerisinde oluşan bozunmalar aşağıda özetlenen sonuçlara yol açmaktadır:

Eriyikten lif üretimi işlemi esnasında özellikle cipsler yeterli derecede kurutulmadı ise, polimerde viskozite düşüşü, renk bozulması, üretim sırasında kopmalar ve aşırı telef oluşumu meydana gelmektedir. Bozunmanın derecesi eriyik sıcaklığı, eriyik ve manifold sıcaklıklarındaki farklılıklar ve polimerin nem miktarı ile ilgilidir. Cipslerin özellikleri de bozunma üzerinde önemli bir etkiye sahiptir.

Ayrıca makineden kaynaklanan nedenler de vardır. Örneğin, genellikle ekstruder duvarları ısı kaybını kompanse etmek ve eriyikten manifold duvarlarına doğru ısı akışını önlemek için yüksek bir sıcaklıkta çalıştırılır, bu durum da, cidarlara sürtünen polimerin bozunmasına neden olabilmektedir.

Bozunma, elde edilen lifin kopma uzamasını ve kopma mukavemetini düşürür, başlangıç modülünde de düşüş gözlenir. Lif sararabilir ve kırılabilir hale gelebilir. Çekilebilirlikteki düşüş iplik üretimi sırasında zorluklara neden olabilir. Daha sonraki kullanımda da, kumaşın aşınma direncinin düşmesi gibi iplik ve kumaş kalitesini etkileyen sonuçlara yol açar. Ayrıca elde edilen ürünün boyanabilirliği üzerinde de önemli bir etkisi vardır (Anon., 1994).

PET lif üretimi esnasında tüm maliyetlerin yaklaşık olarak % 75'ini hammadde maliyetleri oluşturmaktadır. PET lifi yaygın olarak teraftalik asit (PTA) ve etilen glikol (EG)'un polimerizasyonu ile

elde edildiği için, hammadde maliyetleri petrol fiyatlarına bağlıdır. Bozunmalar önemli ölçüde hammadde, kalite ve ürün kaybına sebebiyet verdiklerinden maliyeti artıran önemli bir unsurdur.

5. KAYNAKLAR

- Anonymous, 1994. The Fiber Spinning Research Group School of Textiles, Fiber and Polymer Science. 1994. Drying of Poly (ethylene Terephthalate) For Fiber Spinning: Rationale, Methods and Technical Aspects. IFJ, April, 24-32.
- Bueche, F. 1962. Physical Properties of Polymers, Wiley, New York.
- Casale, A and Porter, R. S. 1992. Polymer Stress Reactions, 1978, Vol 1 and 2, Academic Press, New York. Ehrig, R.J. 1992. Plastics Recycling. Hanser Publishers, Munich. 281.
- Ehrig, R. J. 1992. Plastics Recycling. Hanser Publishers, Munich. 281.
- Folt, V. L. 1969. Rubber Chem. Technol. 42, 1294.
- Ford, R.W., R.A. Scott, R. J. B. Wilson. 1968. J. Appl. Polym. Sci. 12, 547
- Goodings, 1961. Soc. Chem. Ind. London Monograph, 13, 211.
- Holmstrom, A., A. Andersson, Sorvik, E. M. 1977. Polym. Eng. Sci., 17, 728-732.
- Klemchuk, K. 1997. "Mechanism of Polymer Degradation and Stabilization" NATO-ASI Frontiers in The Science and Technology of Polymer Recycling, 111111 June, Antalya,
- Korshak, V. V and S.V. Vinogradovay. 1966. Poliesters. 120. s. Pergamon Press, Frankfurt.
- Lewin, M., Pearce, E. M. 1985. Fiber Chemistry. Marcel and Dekker, USA. 4-21.
- Marshall I. and Todd, A. 1953. Transact. Faraday Soc., 49, 67.
- Ozan, N. 1990. Kimya Böl. Sem. ODTÜ, (yayınlanmamış), Ankara.
- Rauwendall, C. 1994. Polymer Extrusion. 568.s. Hanser Publishers, Germany.
- Springer, P. W., Bradley, R.S., Lynn, R. E. 1975. Polym. Eng. Sci. 15, 583-587.
- Stepak, J., Daoust, H. 1983. Additives For Plastics-Polymer Properties and Applications V. 5, 58. s., Springer Verlag. Germany.
- Young, R. J. and Lovell, P. 1991. Introduction to Polymers. 433. s. Chapman & Hall, G. B.
- Wu, R. Huang, G. Zhang, X. 1994. Study on Thermodegradation of High Molecular Weight PET. IFJ, June, 54-55.