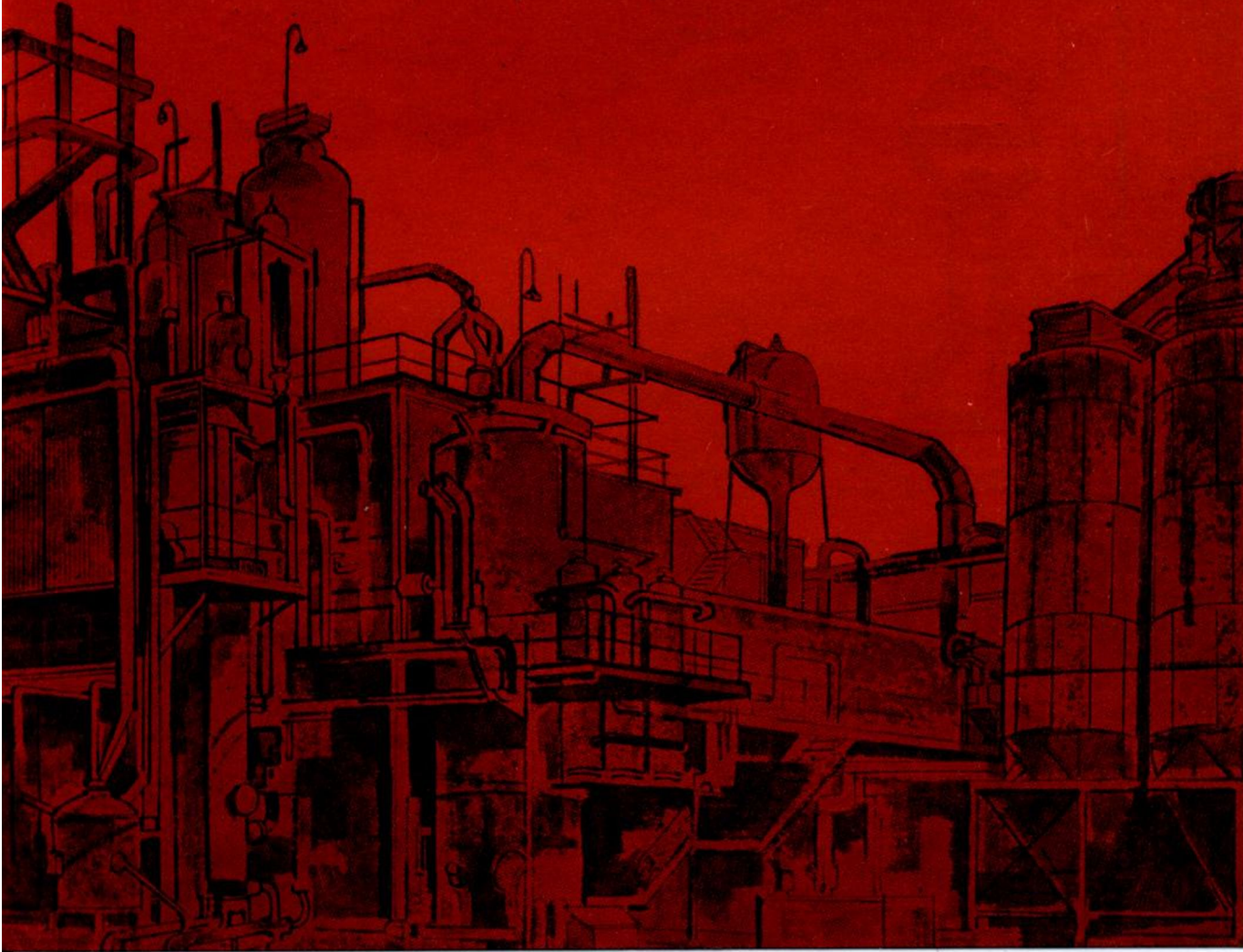


KİMYA

YIL : 8 CİLT : 4 SAYI : 38

ARALIK 1969

MÜHENDİSLİĞİ



**ZAMANINDA HAREKET EDERSENİZ
KAZANIRSINIZ!..**

YILDA
3
BÜYÜK
ÇEKİLİŞ



SAVAŞ REKLAM ANKARA

Vadeli her 50, vadesiz her 100 liraya bir kur'a numarası

SÜMERBANK

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

ENDÜSTRİYEL — EKONOMİK — TEKNİK
T.M.M.O.B. KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI YAYIN ORGANI

TURKISH CHEMICAL ENGINEERING REVIEW
INDUSTRIAL, ECONOMICAL AND TECHNICAL TOPICS

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUASI

T.M.M.O.B.

KİMYA MÜHENDİSLERİ ODASI adına

İmtiyaz Sahibi ve Sorumlu Müdür

Hicri YALÇINSOY



Kimya Mühendisliği Mecmuası

Yayın Kurulu

Dr. Oktay ORHUN

A. Rıza FAYDALIGİL

Cem TÜRKMEN

Erkal SANIGÖK



İdare Merkezi :

Ziya Gökalp Cad. No. 22/9

Yenişehir - Ankara

Tel. : 12 79 28



Dizilip Basıldığı Yer :

Başnur Matbaası



Kişiler :

Kişicilik K.



Abone Bedeli :

Sayısı 5 TL.

Yıllık (6 sayı hesabile) 30 TL.



İlan Tarifesi :

Dış kapak tam sahife (Renkli) 1000

Dış kapak yarım sahife (Renkli) 600

İç kapaklar tam sahife tek renk 700

İç kapaklar yarım sahife tek renk 400

İç kapak 1/4 sahife tek renk 200

Metin sayfeleri tek sütun cm². 20

Devamlı ilânlardan %20 indirme yapılır.



★ Yayınlanan bütün yazılara telif ve tercüme bedeli ödenir.

★ Gönderilen yazılar neşredilsin veya edilmesin iade edilmez.

★ İki ayda bir çıkar.

★ Yazılardaki düşünce ve kanaatlar ve bunlardan doğacak sorumluluk yazarlarına aittir.

★ Dergimizdeki yazılar izinsiz ve kaynak gösterilmeden aktarılamaz.

★ KİMYA MÜHENDİSLİĞİ MECMUAMIZ'da çıkan ilânlardan yazı işleri ve sorumlu müdür mesul değildir.

İÇİNDEKİLER

Prof. Dr. Raşit TOLUN

ve Duygu KISAKÜREK

Galen-Oksijen-Ksantat Flotasyon

Sistemi 3- 7

Ergun AKKIRPIK

Tekstil Sanayii için Sentetik

Reçineler 9-15

Bilge EKİN

Blok ve Graft Kopolimerlerin Özel-

likleri ve Uygulanma Alanları 17-20

İffet YALABIK

Hava Kirlenmesi ve Büyük Şehir-

lerde Hava Temizlenmesi 21-26

Mehmet DORA

Kontak Usulü Sülfirik Asit Fabri-

kalarında Produktiviyeti Yüksel-

ten Teorik Esaslar 27-30

Odadan Haberler 31-32

Dış Haberler 33

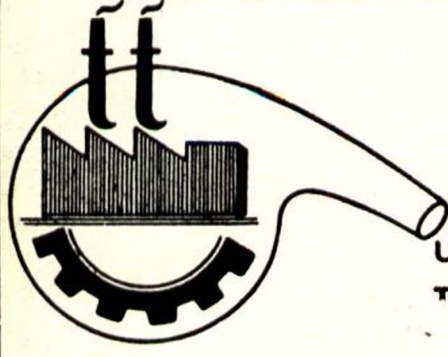
YIL : 8

CİLT : 4

SAYI : 38

ARALIK 1969

KİMYEVİ MADDELERDE
hizmetinizdeyiz.



Teknik Ticaret

" KİMYEVİ MADDELER "

ZİYA VE İHSAN AKDENİZ KOLL. ŞTİ.
Unkapanı, Yavuz Sinan No. 14 İSTANBUL
Telefon : 22 19 22 - 27 28 90 Telgraf: NURTEKNİK

SÜLFÜRİK ASİT
(Her cins)

NİTRİK ASİT

TUZRUHU
(Klorhidrik asit)

FOSFORİK ASİT

FOSFATLAR

SODYUM SÜLFAT

SUDKOSTİK
(Sodyum hidroksit)

AMONYAK LİKİD

DETERJANLAR

GAZLAR (SO_2 - Cl_2 - NH_3)

ERİTKENLER

BORAKS

DDB SÜLFONİK ASİT

Kireç kaymağı

Perhidrol (H_2O_2)

Sodyum karbonat

» bikarbonat

» hipoklorit

» silikat

Asetik asit

Mineral tozları

Şaplar

Sülfatlar

ve her cins Kimyevi Madde

GALEN - OKSİJEN - KSANTAT FLOTASYON SİSTEMİ

Prof. Dr. Raşit TOLUN

ve
Yüksek Kimyager Duygu KISAKÜREK

O. D. T. Ü., Kimya Bölümü

ÖZET

Galen elektrodu ile, değişik pH'larda, havalı, ve ya oksijenli ortamda potansiyel ölçmeleri yapılmış ve sonuçlar galen-oksijen-su sistemine ait termodinamik denge diagramı yardımı ile açıklanmıştır.

Aynı elektrodun potasyum etil ksantat'lı çözeltilerde potansiyelinin ve hidrofilik-hidrofobik yüzey karakterinin zamanla değişimi incelenmiştir. Elde olunan sonuçlardan, galen flotasyonunun olumlu olduğu pH'larda, potansiyelin de belirli değerler arasında bulunması görtü ortaya çıkmıştır.

Havadaki oksijen galen'in potansiyelini kısa bir süre içerisinde flotasyon için olumlu değerlere ulaştırılmaktadır. Hava yerine oksijen kullanılması ise potansiyeli gerektiğinden fazla yükseltmekte ve galenin hidrofobik özelliğinin azalmasına veya kaybolmasına sebep olmaktadır.

Galen flotasyonunu olumlu kılan pH ve potansiyel şartları, termodinamik yolla düzenlenen galen-oksijen-ksantat sisteminin potansiyel-pH diagramı yardımı ile açıklanmıştır.

Böylece metal sülfürlerinin selektif flotasyonunu gerçekleştiren şartların belirlenmesinde faydalı bir yol ortaya çıkmaktadır.

Giriş

Yüzey kimyasının en önemli teknik uygulama konularından biri olan flotasyon, geçmiş yıllarda genellikle deneysel bulgularla gelişmiş ve dünya ekonomisini geniş çapta etkilemiştir. Her yıl milyarlarca ton cevher flotasyon yolu ile zenginleştirilmektedir. Modern labratuvar tekniğinin, teorik bilgilerden de yararlanarak flotasyon metodlarını incelemesi ile elde olunan aydınlatıcı bilgiler, konunun bilimsel yönünün daha iyi anlaşılmasını sağlamıştır. Bu çalışmamız galen mineralinin flotasyonunda oksijenin rolünün daha iyi aydınlatılması için yapılmıştır.

Galen ve benzeri sülfürlerin ksantatlarla flotasyonunda oksijenin olumlu etkisi, plaksin¹ ve yardımcıları tarafından deneysel olarak gösterilmiş ve bu etkinin, teorik yönden galenin

Bu çalışma, T.B.T.A.K. II. Bilim Kongresi (17 - 19 Kasım 1969) Kimya Mühendisliği kısmında tebliğ olarak verilmiştir.

yarı-iletken özelliği ile bağıntısı olduğu öne sürülmüştür. Diğer taraftan Leja² ve yardımcıları kızıl ötesi spektroskop ile yaptıkları çalışmalarda galen minerali yüzeyinde kurşun ksantat ile birlikte diksantojen'in de bulunduğunu belirtmişler ve bunların, kemisorblanan bir ksantat tabakası üzerinde birden fazla tabaka teşkil edecek şekilde toplanmış olması ihtimalini öne sürmüşlerdir.

Oksijenin yarı - iletken galen minerali üzerindeki etkisini, bu mineralin elektrod potansiyeli ve polarogramları ile deneysel olarak inceleyen Tolun ve Kitchener³, bu etkinin önce n- tipi galeni p- tipi'ne çevirme niteliğinde olduğunu ve daha sonra kurşun ksantat ve diksantojen teşekkülünü de sağlayarak galen'in yüzeyini hidrofob hale getirdiğini izleyebilmişlerdir. Ayrıca, diksantojen'in redüklendiği ortamlarda yüzeyde kurşun ksantat bulursa da hi hava kabarcığına yapışma niteliğinin yok olduğunu da ortaya koymuşlardır.

Toperi ve Tolun⁴, galenin hidrofil iken ksantat ve havanın etkisi ile hidrofob olmasının, elektrod potansiyelleri ile birlikte ve zamanla nasıl değiştiğini incelemişlerdir. Sonuçlar, değişik pH larda, hava kabarcığına yapışma özelliğinin belirli bir potansiyelde kazanıldığı ve bu olumlu potansiyeller dışında - tıpkı kritik pH lar dışında olduğu gibi - galenin yeniden hidrofil olduğunu göstermiştir.

Deneysel gözlemlerin, hazırlanan termodinamik stabilite diagramları ile kıyaslanması, daha da aydınlatıcı olmuştur.

Deneylerin Yapılışı

Deneyler Tolun⁵ ve Kitchener tarafından kullanılan cam aparat ile yapılmıştır (Şekil 1.) Hazırlama balonunda (D) azot, hava veya oksijen ile karıştırılan çözelti, içerisinde potansiyeli ölçülecek elektrod (A), referans elektroduna bağlı tuz köprüsü (C) ve hava kabarcığına yapışma testi için ucu polietilen tüpü (B) olan deney kabına alınır. Deney kabında ayrıca gaz

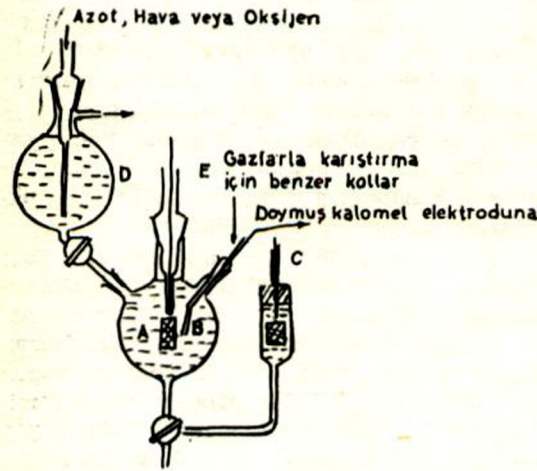
Hidrofobi: Su içerisinde, hava kabarcığına yapışan,

fazının devamlı yenilenmesi için giriş - çıkış ve karıştırma boruları (E) ve gerektiği zaman polarize edilmesi için içerisinde bir platin elektrodu bulunan ikinci bir küçük kap (C) ile T musluklu bir bağlantı vardır.

Galen elektrodu ile yapılan ölçmelere ışık tutması bakımından, platin elektrodu ile çeşitli pH larda ve çeşitli gazlarla (hava, azot veya oksijen) katodik polarizasyon eğrileri hazırlanmıştır. Bu maksat için 3.5 X 1.5 cm lik bir platin levha ve boraks - asit borik - sodyum hidroksit karışımı ile yapılan tampon çözeltiler kullanılmıştır. Sıfır akımdaki potansiyelin elde olunması için platin ile 20 dakikalık bir gazlı karıştırmadan sonra yapılan potansiyometre ölçüsü alınmıştır.

Galen elektrodu, aşağı yukarı 1 x 1 cm lik bir temiz kristalin cam boruya epoksi - reçine ile yapıştırılması ile elde edilmiştir. Sıfır akım potansiyelinin elde olunması için ise 2.5 saatlik bir gazlı karıştırmadan sonra 5-10 dakikalık bir bekleme sağlanmıştır.

Bu sürede potansiyel bir miktar düşme gösterir. Ölçmeler arasındaki fark 1 m V veya daha az ise, bu potansiyel, sıfır akım potansiyeli (Rest Potential) olarak kabul edilmiştir.



ŞEKİL 1. Aparatın diagramı

Oksijenin Katodik Redüklenmesi :

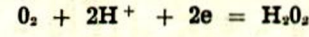
Şekil 2. de havalandırılmış çözeltideki platin elektrodun polarizasyon eğrileri görülmektedir. Benzer eğriler azotlu azotlu veya oksijenli ortamda da elde edilmiştir. Bunların sıfır akım potansiyellerinin kıyaslanmasından aşağıdaki sonuçlar çıkmaktadır.

(a) Potansiyeller - aynı gaz ve çeşitli pH lar için - birim pH yükselmesine karşı ~ 59 m V luk bir eksilme göstermişlerdir.

(b) Azotlu çözeltilerde potansiyeller, havalı olanlarından 50 mV. kadar ve oksijenli

olanlarından 100 mV kadar daha düşük bulunmuştur.

(c) Elde olunan potansiyelleri, en fazla etkileyen redoks reaksiyonu

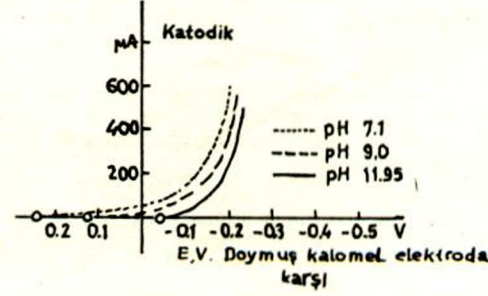


olarak kabul edilecek olursa çözeltilimizde aşağı yukarı $10^{-8}M$ hidrojen peroksitin teşekkül etmiş olduğu anlaşılmaktadır.

Diğer taraftan elektrodun katodik polarizasyonu yüzeydeki H_2O_2 teşekkülünü hızlandırmaktadır. Bununla beraber H_2O_2 in bir katalizör karşısında O_2 ve H_2O ya dönüştüğü göz önünde tutulacak olursa, katodik akımın genellikle oksijenin suya redüklenmesi için kullanıldığı kabul edilebilir. Pratik yönden ise polarizasyon eğrileri oksijenin belirli potansiyellerde redüklenme hızını göstermesi bakımından önemlidir.

Şekil 2. de havalı ortamda pH 7.1 de - 0.1V dan ve pH 11.95 de - 0.2V dan itibaren redüklenme hızı artmakta ve dolayısı ile bu potansiyellerin altında oksijenin oksitleyici etkisi artmaktadır.

Galen elektrodunun potansiyeline oksijenin



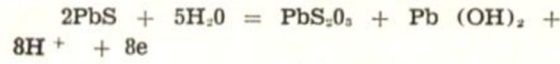
ŞEKİL 2. Havalandırılmış çözeltideki Platin elektrodun polarogramı.

etkisi

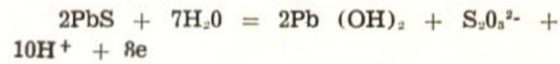
Şekil 3. de galen elektrodunun havalı ve oksijenli ortamlardaki sıfır akım potansiyelleri görülmektedir. Oksijenli ortamdaki potansiyeller havadakilere nazaran, platin üzerinde de görüldüğü gibi, 50 m V kadar daha yüksektir. Galen elektrodun havalı ortamdaki potansiyelleri, Şekil 2. deki polarizasyon eğrileri ile kıyaslandığında, bu potansiyellerde oksijenin katodik redüklenmesinin oldukça hızlı olduğu görülür. Diğer taraftan Tolun ve Kitchener tarafından yapılan, galenin anodik polarizasyon eğrileri de bu potansiyellerdeki oksitlenme akımlarının benzer güçte olduğunu göstermektedir. O halde bu potansiyeller, oksijenin katodik redüklenmesi ve galenin anodik oksitlenmesi ile düzenlenen «karma potansiyel» tipine uyarlar.

Galenin oksitlemesinin termodinamik stabilite diagramının çizilmesinde, deneysel flotas-

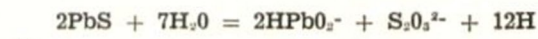
yon şartları ve bulguları gözönünde tutulmuş ve galenin bazik kurşun thiosulfat'a, kurşun hidroksit'e veya plombit ve thiosulfat iyonlarına oksitlenmesi, durumu en iyi yansıtan reaksiyonlar olarak kabul edilmiştir. 5,6,7,8,



$$E_H = 0.505 - 0.059 \text{ pH}$$

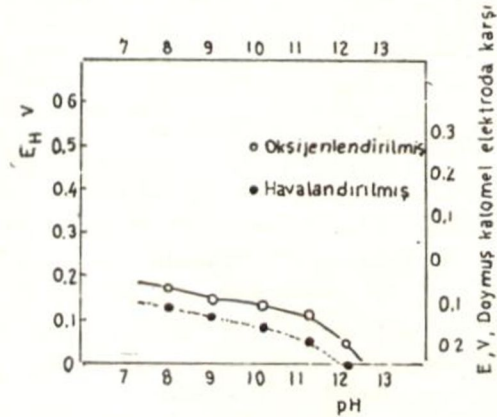


$$E_H = 0.632 - 0.0737 \text{ pH} + 0.007 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$



$$E_H = 0.841 - 0.0885 \text{ pH} +$$

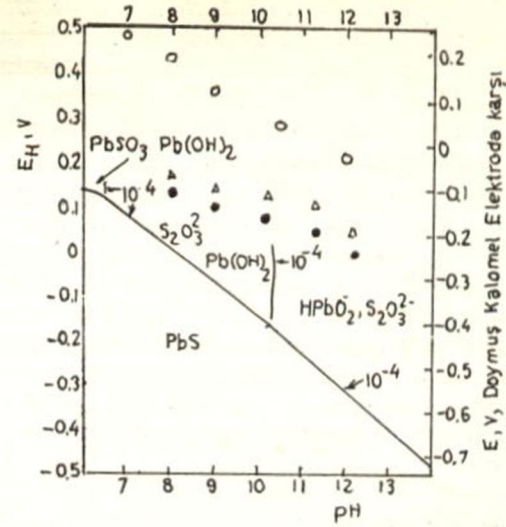
$$0.015 \log (\text{HPbO}_2^-) + 0.007 \log (\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$$



ŞEKİL 3. Galen elektrodunun havalı ve oksijenli ortamdaki potansiyelleri

Şekil 4. deki denge doğrularının çizilmesinde, potansiyele etkisi olan iyonların aktiviteleri 10^{-4}M olarak alınmıştır. Diagramda bazik kurşun tiosulfat çok dar bir alanda görülmektedir. Pratik deneyler ^{7,8} ise bu tuzun bazik ortamda teşekkül ettiğini ve daha geniş bir alanda stabil olduğunu belirtmektedir. Aradaki fark şüphesiz, bazik tuzun serbest enerjisi olarak hesaplara alınan kurşun tiosulfat ile kurşun hidroksitin serbest enerjileri toplamının durumu doğru olarak yansıtmamasından ileri gelmektedir. Ayrıca, galen minarali (diğer doğal sülfürler gibi) yarı iletken ve tam stoikiometrik değildir. Bu yüzden, diagramdaki redoks doğruları galenin n veya p tipinde oluşuna göre, bir miktar aşağı veya yukarıya kayacaktır.

Şekil 4. de platin ve galenin havalı ve oksijenli ortamlardaki deneysel potansiyelleri de gösterilmiştir. Oksijenin etkisi platinin verdiği potansiyellerle pratik olarak üst sınırlıdır. Galenin oksitlenme hızı ise meyilli doğrulardan başlayarak yukarıya doğru gittikçe artar.



ŞEKİL 4. Galen-Oksijen-Su sisteminin potansiyel pH diyagramı

○ Havalandırılmış çözeltide Platin

● Havalandırılmış çözeltide Galen

△ Oksijenlendirilmiş çözeltide Galen

Galenin ksantatlı çözeltide elektrod potansiyeli ve hidrofil - hidrofob özelliğinin dönüşümü

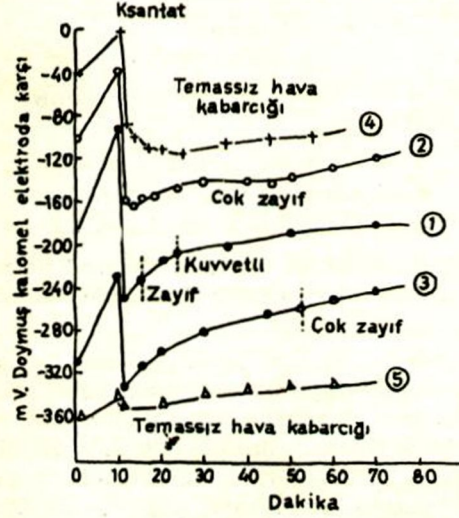
Çeşitli ortamlarda, devamlı olarak bir hava kabarcığına yapışma testi uygulanan galen elektrodunun, ksantat ilâve edildikten sonra, potansiyelinin nasıl değiştiği, Şekil 5 de gösterilmiştir. 1 Nolu eğri havalı ortamda ve pH 8.1 deki deneye aittir. Burada, galenin potansiyeli 10 dakikalık bir havalandırma sırasında -185 den -85 mV'a yükselmiştir.

Bu yükseliş sırasında galenin yüzeyine oksijen adsorblanmakta ve teşekkül eden oksidasyon ürünleri ($\text{Pb}(\text{OH})_2$, PbS_2O_3) yüzeyden çözeltiye dağılmaktadır. Çözeltiye ksantat (10^{-3}M) ilâve edilince potansiyel -248 mV'a birden düşmektedir. Bu düşmeyi de, ksantat iyonlarının katalitik olarak diksantojene dönüşerek adsorblanan oksijenin indirgendiği ve yüzeydeki kurşun hidroksit veya tiosulfat gibi oksidasyon ürünlerini bozarak kurşun ksantat şeklinde dağıtıldığını kabul etmekle aydınlatabiliriz. Bundan sonraki havalandırmada ise potansiyel yavaş yavaş yükselmekte ve -230 mV da hava kabarcığı galenin yüzeyine zayıf bir yapışma (temas) ve -212 mV'da da kuvvetli bir temas göstermektedir. Bu eğri bize ksantatlı ortamda galenin, hidrofob olması için potansiyelinin belirli bir seviyenin üstüne çıkması gerektiğini göstermiştir.

2 Nolu eğri, aynı çözeltinin hava yerine oksijenle karıştırılması ile yapılan deneyi göstermektedir. Burada potansiyellerin çok yüksek olması, galenin hidrofob olmasına ters etki

yapmıştır. Diğer taraftan 3 Nolu eğri ise azotlu ortamda, alçak potansiyellerdeki durumun da olumsuz olduğunu göstermektedir. (Azotun içerisindeki çok az miktardaki oksijenin etkisi 50 dakikalık bir karıştırma sonunda, çok zayıf bir temas sağlayabilmiştir.).

4 Nolu eğri, 10^{-4} M. potasyum kromat ihtiva eden çözelti ile yapılan benzer bir deneyde oksitleyici kromat iyonlarının etkisi ile elde olunan yüksek potansiyellerde temasın tamamen kaybolduğunu göstermektedir. 5 Nolu eğri ise pH 6-6.5 arasında, 1.2×10^{-3} M. sodyum sülfat ve 1.8×10^{-3} M demir (II) sülfat ihtiva eden redükleyici ortamın verdiği alçak potansiyellerde de durumun aynı olduğunu göstermektedir.

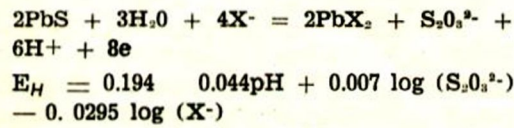


ŞEKİL 5. Galen elektrodu potansiyellerinin ve hava kabarcığına yapışma özelliğinin havalı (1) oksijenli (2), azotlu (3) ksantat çözeltisinde (pH 8.1) zamanla değişimi ve K_2CrO_4 'nin oksitleyici etkisi (4) ve $Na_2CO_3-FeSO_4$ karışımının redükleyici etkisi (5).

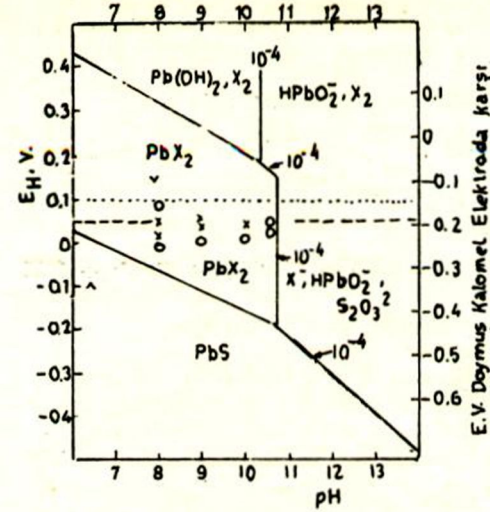
Çeşitli pH larda tekrarlanan deneyler, bize temas için olumlu potansiyellerin benzer ölçüde sınırlı olduğunu göstermiştir. Yüksek pH'larda olumlu potansiyellere ulaşmak ve teması sağlamak için daha uzun süre hava ile karıştırmak gerekmektedir. Sonuçlar, Şekil 6. da galen-ksantat-oksijen sistemine ait E_H — pH diagramında görülmektedir.

Galen — Oksijen — Ksantat Sistemi

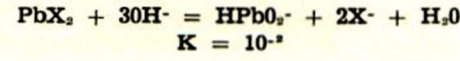
Galen'in ksantat'lı çözeltide oksitlenmesi aşağıdaki reaksiyonlarla belirlenmektedir.



Tiosulfat ve ksantat iyonları konsantrasyonu 10^{-4} M olarak tesbit edilecek olursa bu doğru, beher pH birimi ile 44 mV luk bir eksilme gösterir ve pH 10.7 den sonra kurşun ksantat stabil değildir.

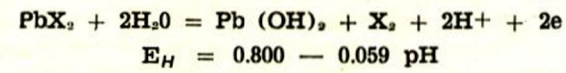


ŞEKİL 6. Galen - Ksantat - Oksijen sistemi
X-Kuvvetli hava kabarcığı teması
O-Zayıf hava kabarcığı teması
v-Potasyum kromatın oksitleme depresyonu
n-Sodyum sülfat - Demir (II) sülfat karışımının redükleme depresyonu
Ksantat (10^{-3} M) - Diksanjojen (Doymuş)
Galen - Diksanjojen sistemi 10^{-3} M ksantat iyonu ile dengesi

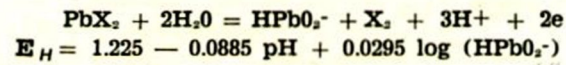


Kritik pH'nin bu denkleme göre hesaplanmasında plombit ve ksantat iyonları 10^{-4} M olarak alınmıştır. Eğer ksantat iyonu deneylerdeki gibi 10^{-3} M olur ise dengedeki plombit

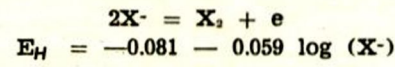
Kurşun ksantat'ın oksitlenme yolu ile bozulması.



ve pH 10.3' den 10.7'ye kadar olan dar bir alanda

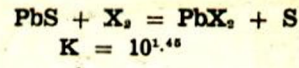


Ksantat iyonlarının diksanjojen'e oksitlenmesi ise pH'ya bağıntılı değildir.

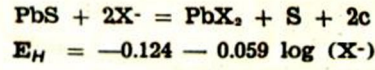


Bu diagramda, hava kabarcığına temasın kuvvetli olduğu potansiyeller ise, galenin dik-

santojen ile denge halinde bulunduğu potansiyele denk düşmektedir.



Bu dengenin potansiyeli



denkleme göre, ksantat iyonu konsantrasyonu 10^{-5}M olduğu zaman ($E_H = 0.053 \text{ V}$) şekilde kırık yatay doğru olarak çizilmiştir.

$\text{X}_2 + 2\text{e} = 2\text{X}^-$ denkleminde ise bu denge diksantojen'in, doymuş çözeltisine kıyasla $10^{-1.45}$ veya doymuş çözeltinin konsantrasyonu 10^{-5}M olarak kabul¹⁰ edildiğinde, $10^{-5.45}\text{M}$ konsantrasyonuna uyar.

Şekil 6 ile şekil 4 kıyaslanacak olursa, galen'in ksantatsız çözeltilerdeki potansiyellerine, ksantatlı ortamda erişildiğinde hava kabarcığına temasın azalması veya yok olması haline de bir cevap bulmak mümkün olmaktadır. Şöyle ki, bu potansiyellerde, kurşun sülfürün oksijenle doğrudan doğruya birleşerek kurşun tiosulfat veya kurşun hidroksit gibi yüzeyde hidrofilliği artıran birleşiklerin de teşekkül edebileceği açıkça belirlenmektedir. Böyle tıpkı evvelden okside olmuş galenin flotasyonunda olduğu gibi veya anglezit (PbSO_4)'in ksantat ile flote edememesi gibi bir olay karşısındaki açıklamayı bu hal için de uygulayabiliriz.

«Oksitlenme ürünlerinin yüzeyde teşekkülü ile, yüzey hidratasyonu (su adsorblama gücü) artmakta ve teşekkül eden kurşun ksantat'ın ve diksantojen'in bu yüzeye yapışması önlenmektedir. Potasyum kromatlı ortamda ise, redoks sonucu teşekkül eden kurşun kromat ve krom (III) hidroksit, bu yönde daha da etkili olmaktadır.»

Diğer taraftan sodyum sülfid'in demir (II) sulfat yardımı ile verdiği potansiyel, galeni reaksiyon hudutları altında bırakmaktadır.

S O N U Ç L A R :

1. Galen'e hava kabarcığının yapışması için, bu mineralin ksantatlı çözeltide belirli bir potansiyele erişmesi gerekmektedir.

2. Kritik pH'nın üstünde, potansiyel yükselse dahi hidrofob yüzey teşekkül etmemektedir.

3. Flotasyon için olumlu pH larda potansiyelin hava yerine oksijen kullanılarak yükseltilmesi sonucu hava kabarcığının galen'e yapışma niteliği zayıflamakta ve bu potansiyel potasyum kromat ile biraz daha yükseltildiğinde hidrofob özellik kaybolmaktadır.

4. Olumlu pH'larda, potansiyelin, hava yerine azot kullanılarak veya sodyum sülfid gibi indirgeyicilerle düşürülmesi de yüzeyin hidrofil olmasını sağladığından, flotasyon için olumlu potansiyeller sınırlı kalmaktadır.

5. Böylece, kritik pH'lar ve potansiyellerle sınırlı bir alan ortaya çıkmaktadır, ve potansiyel - pH diagramında, galen-diksantojen denge doğrusu da bu alanın üzerine düşmektedir.

6. Galenin flotasyonunu veya depresyonunu sağlayan çeşitli reaksiyonlar, hazırlanan termodinamik denge diagramları yardımı ile açıklığa kavuşmaktadır.

REFERANSLAR :

1. Plaksin I. N. and Shafiev, R. Sh. Trans. Inst. Min. Metall. 72, 1962-63, 715-22.
2. Leja, J., Little, L. H., and Poling, B. W. Trans. Instn. Min. Metall. 72, 1962-63, 414-23.
3. Tolun, R. and Kitchener, J. A. Trans. Instn. Min. Metall. 72, 1963-64, 313-22.
4. Toperi, D. and Tolun, R. Trans. Instn. Min. Metall. December, 1969, C.
5. Reuter, B. and Stein, R. Z. Elektrochem. 61, 1956, 440-454.
6. Poling G. W. Thesis, University of Alberta, Edmonton Alberta, 1963, 71.
7. Eadington, P. and Prosser, A. P. Trans. Instn. Min. Metall. 78, 1969, C 74.
8. Mellgren, O. AIME Trans. Soc. Min. Eng., March 1966, 45-60.
9. Sato, M. Economic Geology 55, 1960, 1202-1231.
10. Kakovsky, I. A. and Arashkevich, V. M. VIII International Mineral Processing Congress, Leningrad, 1968, 5-8.

Marshall



BOYA ve VERNİK SANAYİİ A. Ş.

**Güvenebileceğiniz en iyi Kaliteleriyle
Emrinizde ve Hizmetinizdedir**

- BİLUMUM VERNİKLERİ
- SENTETİK ve SANAYİ BOYALARI
- P.V.A TUTKAL ve BOYA BİNDER'LERİ

VAZİHANE Kabataş Meclisi Meb'usan Cad. No. 147 Tütün Han Kat 2

TELEFON : 44 11 05 - 4 470 04 - 49 10 39

Fabrika : Topkapı Maltepesi Litros yolu No. 7-9 İstanbul

TELEFON : 21 22 71 - 21 22 72



TEKSTİL SANAYİİ İÇİN SENTETİK REÇİNELER

Tercüme eden : Ergun AKKİRPİK

Kimya Y. Mühendisi

In diesem Artikel werfen wir einen Augenblick auf Cellulose, Cellulosefasern und veredlungsmöglichkeiten und einige Kunstharze, die in der Textilindustrie eine wichtige Rolle spielen.

Cellulosefasern ist seit langerer Zeit von der Menschen benutzt worden. Man hatte aber keine Methoden um diese Fasern zu veredeln.

Vor kurzer Zeit werden die Möglichkeiten gefunden und einige Kunstharze beginnen zum Veredlungsverfahren zu verwenden.

Başlangıç :

Son yirmi yıl içerisinde tekstil sanayii birçok temel değişiklikler geçirmiştir. Önceleri esas ham madde olarak kullanılan pamuk gibi tabii lifler, poliamid, poliester, poliakril liflerinin inkişafı ile eski durumlarından uzaklaşmışlardır. Pamuk her ne kadar cild solunumuna uygun olmak gibi bazı hassalara sahipse de, onun yeni maddelerle rekabet edebilmesi için uygun olmayan diğer özelliklerinin düzeltilmesi icap ediyordu. Bugün uygun sentetik reçinelerin kullanılmasıyla bu duruma erişilmiştir. Bu arada kimya sanayii de uzun zaman kapanmayacak bir araştırma sahası bulmuştur.

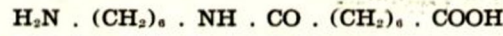
Esas mesele pamuk ve rejenere sellüloz'un pozitif özelliklerini bozmadan, sentetik liflerin sağlamlık, buruşmazlık v.s. gibi özelliklerine sahip yeni bir sellüloz'ik lif meydana getirmektir.

Sellüloz'un ıslahı konusunda bugün bu duruma erişilmemiş olsaydı tabii lifler sentetik liflerle hiç bir zaman rekabet edemiyecikti.

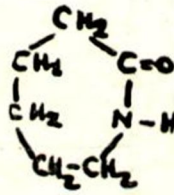
Sentetik Lifler :

Sentetik liflerin kristal yapısından doğan karakteri, şeklini muhafaza edebilmesidir. Bu yapı ayrı ayrı makro moleküllerin yanyana gelmesi ve yan kuvvetler tesiriyle kuvvetlice bağlanmalarından doğmuştur. Aşağıda bu sentetik liflerin kimyasal yapısı umumi bilgi verme bakımından kısaca anlatılmıştır.

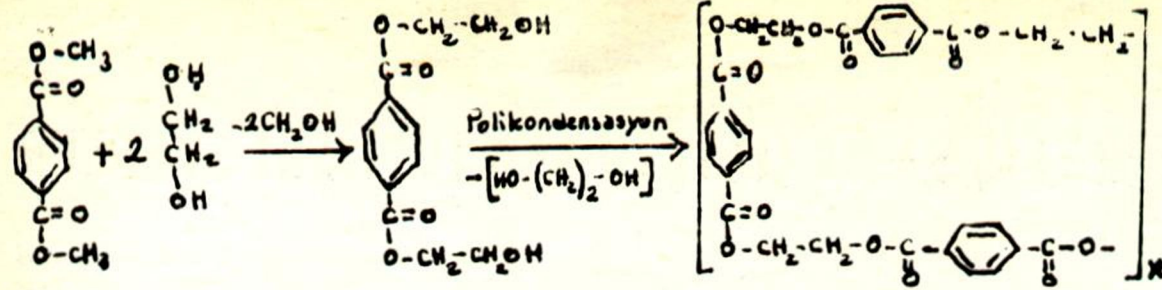
Nylon, Perlon, Rilsan adlarıyla tanınan poliamid lifleri aminoasitler veya bir diaminin asid amidiyle bir dikarboksilli asidin polikondensasyonundan meydana gelir. Nylon (poliamid 6,6) heksametilendiamin ile adipin asidin polikondensasyonu ile meydana gelir. (6,6) sayıları ana grupta kaç tane karbon atomunun bulunduğunu gösterir.



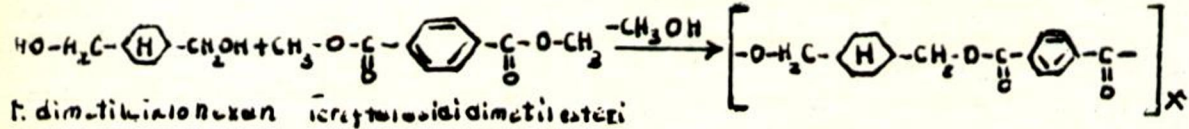
Buna benzer olarak Perlon'u (Poliamid 6) gösterebiliriz. Çikloheksanonoksimden kaprolaktam teşekkül eder ve bunun da polimerizasyona uğratılmasıyla Perlon meydana gelir.



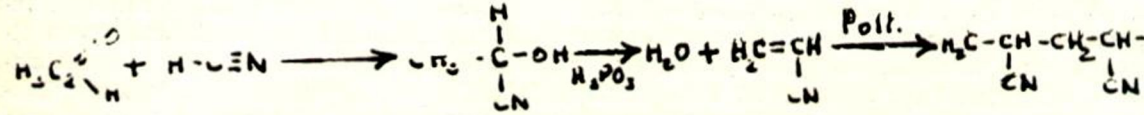
Daha başka bir sınıf Poliester lifleridir ki bunlar ticarete Diolen, Trevira, Terylen, Dakron olarak tanınır. Bu sınıf tereftalasidi dimetil esterinin glikol ile reaksiyona sokulması ve meydana gelen yeni ester polimerizasyona uğratılmasıyla elde edilir.



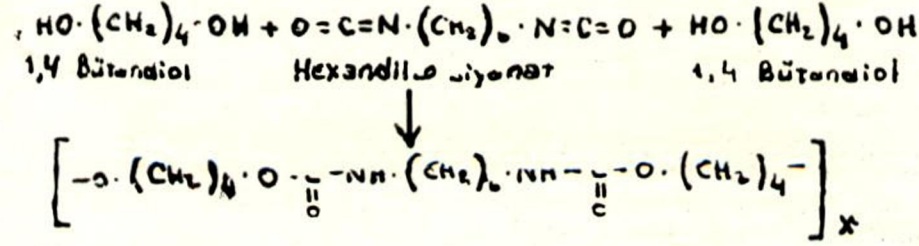
Ticarette Vestan diye bilinen diğer bir polimer madde de tereftal asidi dimetil esteri ile paradimetilolçikloheksan'ın polikondensasyonundan meydana gelir.



Diğer bir sınıfta poliakril nitril lifleridir. Dralon, redon, orlon adlarıyla tanınan bu sınıf asetaldehid ve siyanür asidinden meydana gelen ürünün dehidrate edilmesi ve sonunda polimerizasyona uğratılmasıyla elde edilir.



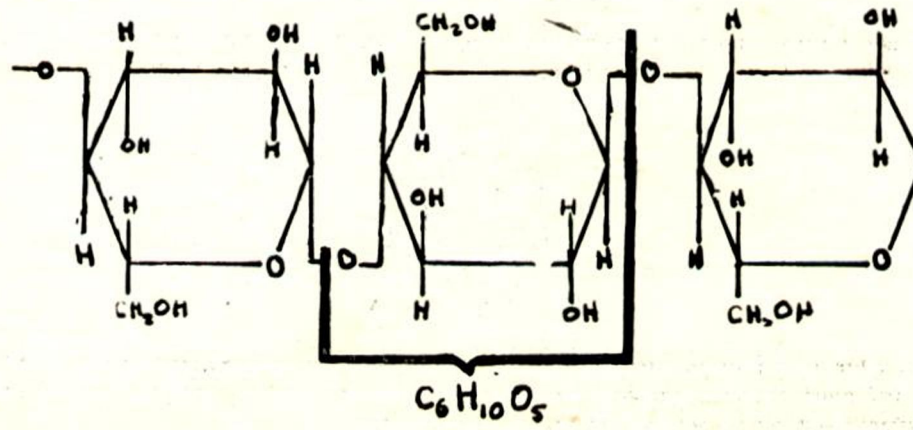
Diğer sentetik lifli maddeler burada izah edilmeyecektir. Yalnız son zamanlarda çok önem kazanan ve ticarete Dorlon, Perlon U diye bilinen Poliüretanları göstereceğiz. Bunlar Glikoller ile Disosiyanatlardan elde edilirler.



Sellüloz Lifi :

İlmî araştırmalar ve analizler neticesi görülmüştür ki sellüloz % 44,4 karbon, % 6,2 hidrojen, % 49,4 oksijenden ibarettir. Bu neticeye göre sellüloz için şu kapalı formülü verebiliriz. (C₆H₁₀O₅)

Yapılan araştırmalar neticesi görülmüştür ki sellülozun esas yapı taşları glikoz molekülleri-dur. Glikoz için aşağıdaki açık formülü verebiliriz.



Sellüloz için mühim olan lifleri meydana getiren glikoz moleküllerinin sayısıdır. Bu da lifin polimerizasyon derecesini gösterir. Bu, lifin menşesine göre farklı olup ilk defa Hermann-Staudiger tarafından tayin edilmiştir. Bunu DP (durchschnittspolymerisationsgrad) harfleriyle kısaca gösterebiliriz. Aşağıda değişik menşeli sellüloz liflerinin glikoz birimi gösterilmiştir.

Lif cinsi	Glikoz birimi
Pamuk	1000 - 6000
Keten	2500 - 9200
Viskoz ameliyesinden sonra rejenere sellüloz	200 - 800
Asetat ameliyesinden sonra	200 - 300

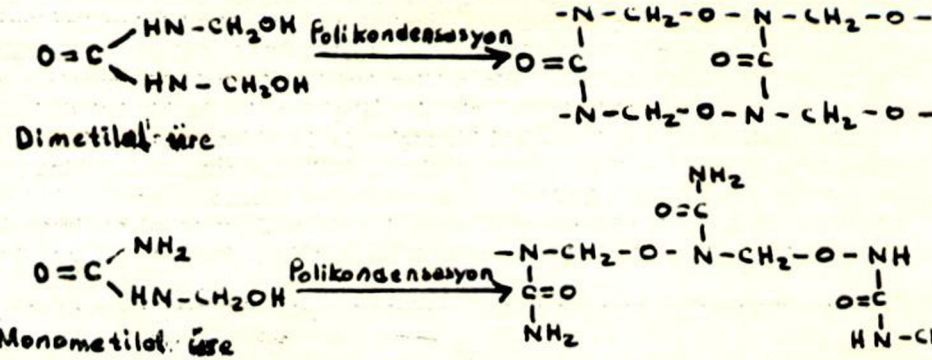
Yalnız başına DP sayısı tabii sellüloz lifinin kıymetini anlatmaya yetmez. Fiziki özellikleri, lifi teşkil eden makro moleküllerin morfolojik yapısı, kristal ve amorf kısımların oranı da önemlidir. Sellülozun yapı elemanı olan glikoz, aşağı yukarı 10 Å° uzunluğundadır. Esas bir sellüloz lifinin de uzunluğu aşağı yukarı 500 - 3000 Å° arasındadır. Amorf kısımların ise uzunluğu 5 - 150 Å° olabilir. Sellülozun ihtiva ettiği her glikoz molekülü 3 tane (OH) grubuna maliktir. Alkol karakterli bu gruplar dolayısıyla sellüloz çeşitli reaksiyonlara girebilir. Kimyagerler bu noktadan faydalanıp sellüloza uygun şekiller verebilmektedirler.

Sellülozun Mükemmelleştirilmesi :

Mevzubahis olan mükemmelleştirme ameliyelerinde sellüloz lifinin kimyasal modifikasyonu tekstil sanayii için ilgi çekici bir mevzudur. Bu iş için tabii ve rejenere sellülozun yapısına tekstil ameliyeleri için pozitif tesiri olacak şekilde ilâveler yapıp çeşitli modifikasyonlar ortaya çıkarılmaktadır. Burada esas gaye pamuğun, yün ve diğer sentetik liflere göre daha kuvvetli olan buruşma meylini ortadan kaldırmaktır. Şeklini muhafazadaki bu eksikliği moleküler üstü yapıda ev liflerinin su muhteviyatında aramak lazımdır. Şu kat'ı olarak bilinmektedir ki, çok iyi kurutulmuş sellüloz liflerinin buruşmaya meyli çok azdır.

Dolgu Reçineleri :

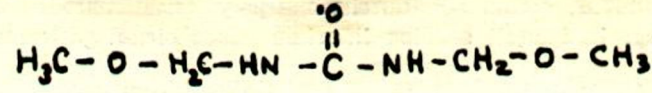
Buruşmazlık için pratikte kullanılan reçineler Üre-Formaldehid ve Melamin-Formaldehid reçineleridir. Bunlar eskiden beri bilinen lineer reçinelerdir. Burada mevzubahis olan reçine sellülozun amorf kısımlarına doldurulduktan sonra polimerizasyonla bir makro molekül meydana getirilerek iki kopuk uç arasında irtibat temin edilir. Bu grup için tipik örnekler Di - ve Monometilolüredir.



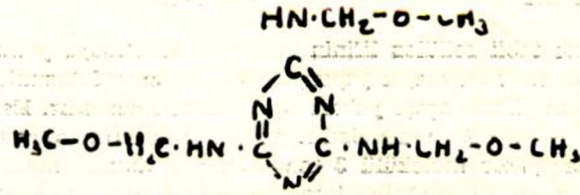
Bu reçineler Üre ve Formaldehidin kondenzasyonundan meydana gelirler. İyi bir neticeye bu iki reçinenin karışımı ile ulaşılır. Bu iş için alınması gereken molar oran 1 mol Üre'ye 1,6 - 1,8 mol Formaldehid'tir.

Sellüloz liflerinin çok sık olduğu zamanlarda ancak çok küçük moleküllerin lifler arasına girmesi kabildir. Böyle durumlarda bu reçinelerin bir ön kondenzasyona uğratılmış şekilleri önemli rol oynarlar. Buna reaksiyonun ilk kademesinde kesilmesiyle ulaşılır. Böyle Dimetilol üre monomer durumdan itibaren fazla bir kondenzasyona uğratılmaz. Bu arada tekstil ürününün suya dayanıklılığı arzu edilirse, bu tip reçinenin lif içlerine girmesine ve orada kuruma ve polimerizasyon yolu ile büyük bir molekül meydana getirmesine dikkat etmek lazımdır. Kuvvetli bir ön kondenzasyona uğratılmış Dimetilolüre reçinesi büyüklüğü dolayısıyla yalnız yüzeysel olarak tesir eder. Bu da ilk kontrolde isteneni vermiş intibahı verir.

Depolama esnasında bu ön kondenzasyona uğratılmış maddelerden bir eter bileşiğinin meydana geldiğini unutmamak lazımdır.

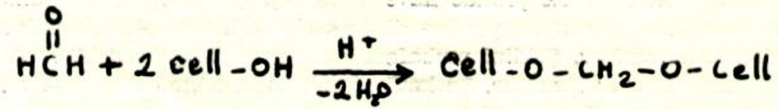


Tipik bir ağ yapıcı olmamasına rağmen melamin reçinelerini de zikretmek gerekir. Trimetilolmelamin ve onun eteri olan trimetoksimetil melamin azot atomuna bağlı aktif (H) atomu dolayısıyla tercihan kendi arasında ağ şebekesi yapar. Haksametilmelamin ve onun eteri ise doğrudan doğruya sellüloza tesir ederek onunla birleşirler.



Trimetoksimetil melamin

Bu dolgu reçinelerinin ağ yapıcı özellikleri yanında kuruma ve kondenzasyon esnasında kullanılan asit katalizatörler tesiriyle ayrılacak Formaldehidin de sellüloze tesir edebileceğini unutmamak gerekir.

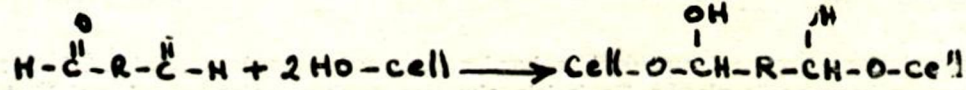


Reçinesiz hazırlama :

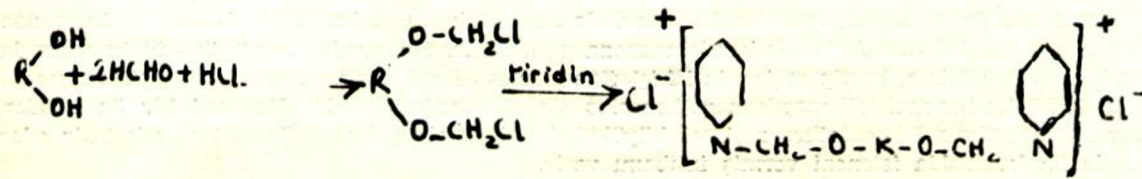
Bu tip bileşikler azot atomu ihtiva etmeyen fakat aktif fonksiyonel gruplar dolayısıyla sellülozdaki (OH) gruplarıyla birleşebilen maddelerdir. Bu maddeler Aldehidler, Poliklormetileter, Klorhidrinler, Divinilsulfonlar ve bunların türevleri olabilirler. Bütün bu bileşikler sellüloz ile bir dieter vermek üzere birleşirler. (Sell-O-R-O-Sell) Bu bağlanma asit veya katev katalizatörler tesiri ile çeşitli şekillerde olur.

Aldehidler ve onların en basit temsilcisi olan Formaldehid'in sellüloz ile bağ yaptığı çok eskiden beri bilinmekteydi. Fakat kokularının çok keskin oluşu dolayısıyla hiç bir vakit memnuniyetle kullanılmamıştır. Burada Formaldehidin polimerizasyon ürünleri, meselâ: Polioksimetilendimetileter ($\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{O})_x-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$) veya polioksimetilendiasetat ($\text{CH}_3\text{OOCCH}_2(\text{CH}_2\text{O})_x-\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$) tercihen kullanılabilir. Bunlar yüksek temperaturda asitler tesiriyle formaldehid meydana getirirlerki bu da sellüloz ile birleşir. Bugün için önemli olan bu bileşikler yine keskin kokuludurlar. Bu sebepten bugün polioksi metilen (POM) bileşikler bir reçine ile kombine edilerek kullanılmaktadırlar. Bilhassa Dimetilolpropilenüre (DMPÜ) veya oksipropilenüre ile yapılan kombinasyonlarda 1 kısım (POM) ile 2 kısım (DMPÜ) çok kullanılmaktadır. Böylece elde edilen reçine bir çok pozitif özelliklere sahiptir. Meselâ: iyi bir buruşmazlık verir, liflerin mukavemetini azaltmaz, kokusu yoktur ve aynı zamanda klor'a karşı dayanıklı olmayan POM bileşikler bu suretle bir mukavemet kazanır.

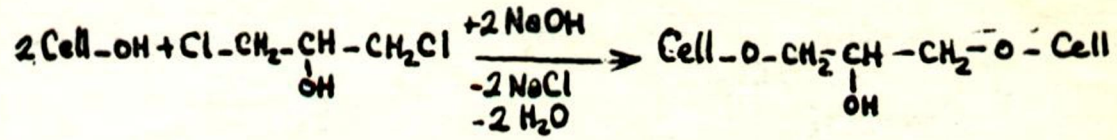
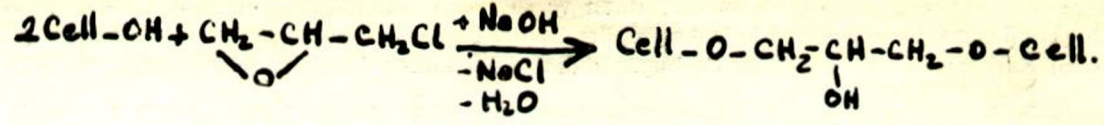
Dialdehidler, meselâ: Gliksal ve Glutaraldehid formaldehid gibi sellüloza tesir ederler.



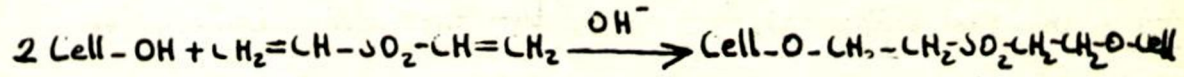
Poliklormetileter, çok değerli alkollerle formaldehid ve klorür asidinden elde edilir. Bunun pirdin ile muamelesinden meydana gelen bileşik sellülozun özelliklerini düzeltmek bakımından iyi neticeler verirler.



Sellüloz klorhidrinlerle kuvvetli kalevi ortamda birleşir. Aynı zamanda epiklorhidrin, epoksidler, diepoksidler de sellüloz ile kuvvetli kalevi ortamda birleşirler.

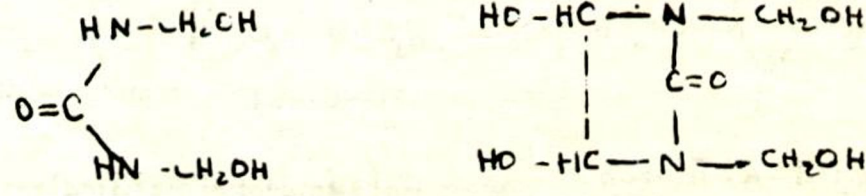


Bunlardan başka yine kalevi ortamda Divinilsulfon da sellüloz ile birleşebilir.

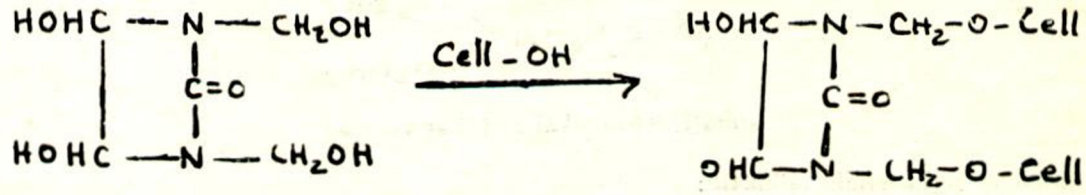


N-Metilol bileşikleri, Reaktant reçineleri:

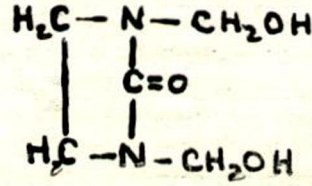
Bugün tekstil sanayinde en mühim rolü bu sınıftaki bileşikler oynamaktadırlar. Azot havi Reaktant reçineleri deyince akla Üre ve Tioüre'nin metilol bileşikleri ile bunların türevleri olan triazin bileşikleri gelmelidir. Burada reaksiyon kabiliyeti olan (H) atomuna metilen veya metilol grupları sokulur. Misal olarak bir dolgu reçinesi (DMÜ) ile bir reaktant reçinesini Dimetiloldihid-roksietilenüre'yi (DMDHEÜ) mukayese edelim.



(DMÜ) de azot atomuna bağlı (H) atomları dolayısıyla müsait şartlarda polimerizasyon neticesi bir ağ şebekesi meydana gelebilir. Halbuki bu ihtimal (DMDHEÜ) de yoktur. Bu bakımdan asidik ortamda yalnız Sellülozun (OH) gruplarıyla kondenzasyona girebilirler.



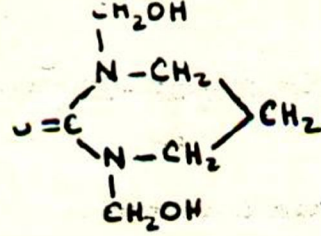
(DMDHEÜ) nin aksine (DMEÜ) taktirinde yan reaksiyon olarak moleküller arası bir ağ şebekesi meydana gelebilir. Bu maddenin hidrolize karşı dayanıksız olması dolayısıyla asidik ortamda Formaldehid ve kısmen etilen ayrılır. Meydana gelen Monometiloletilenüre ise temperatür tesiri ile kendi arasında bir ağ şebekesi meydana getirir. Bu arada formaldehid sellüloz ile birleşir. Bu şekilde hazırlanmış bir kumaşa bu olay yıkama esnasında negatif olarak tesir eder. Bu sebepten (DMDHEÜ), (DMEÜ) ye nisbeten daha büyük önem taşır.



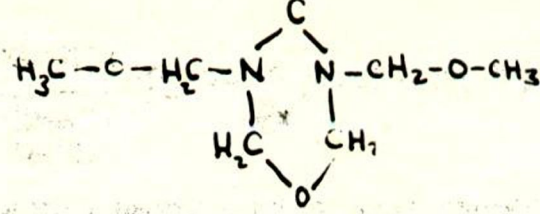
Sarartma tesiri çok az olduğu için ütü istemeyen gömleklik kumaşlarda bu reçine çok kullanılmaktadır. Lâtin memleketlerinde ve U.S.A. da çamaşırlar kısmen klor havi yıkama maddeleriyle yıkanır. N-metilol bileşiği esaslı reçineler az veya çok klor tutma meylindedirler. Bu da N-mo-

lekül klor meselâ kloramin şeklinde olabilir. Bu klor muayyen tesirlerle meselâ, kuruma ile, HCl şeklinde açığa çıkar. Böylece kumaş sarardığı gibi dayanıklılığın da çok şey kaybeder.

Bugün en çok tanınan, en az klor tutan ve sarartma yapmayan N-metilol bileşikler Dimetilolpropilenüre ve Dimetil-5-hidroksipropilenüredir. Bunlardan başka çok az klor tutan ve yüksek tesirli Karbamat esaslı maddeler de bugün daimî ütülü kumaş imalinde iyi bir isme maliktir.

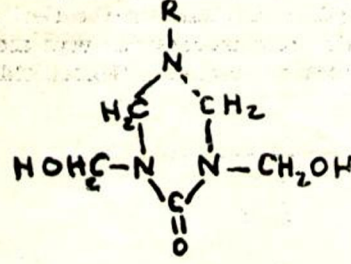


Dimetilolpropilen üre

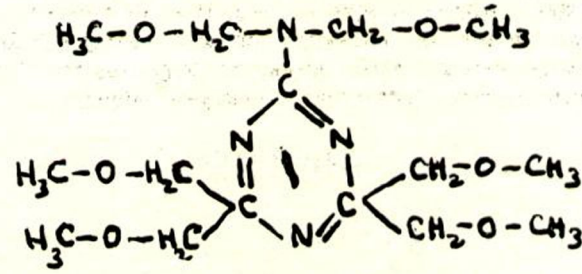


Dimetilol-Uron-Dimetileter

Daha başka bir sınıf Triazin reçineleridir ki bunlarında klor tutma özellikleri çok azdır. Aynı zamanda bu reçineler tersier azot atomunun bazikliği sebebiyle serbest hale geçen ve liflere zarar veren HCl'i yakalar. Bunun için bu sınıftaki reçineler klor tutan reçineler ile kombine edilirler.

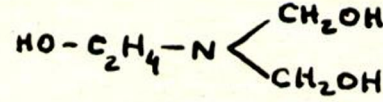


Dimetil-R-Triazon



Heksametoksimetilmelamin

Yüksek tesirli, hidrolize karşı dayanıklı ve yıkamaya karşı mukavim bir reçine olan Dimetilol-Uron-Dimetileter bilhassa renkli kumaşların imalatında tercih edilir.



Dimetilolhidroksietyl karbamat

Reaktant reçinelerinin tatbikatı :

Esas olarak reaktant reçineleri asidik katalizatörlerle sellülozik liflerin ıslahında kullanılır. Katalizatör olarak organik asidler, (aset asid, şarap asidi, limon asidi, süt asidi) kullanılabilir. Bunlardan başka bazı tuzlar (amonyum, alkil amonyum ve metal tuzları) kullanılmaktadır.

Metilol bileşiğinin bir tuz muvacehesinde sellülozik lif ile ağ şebekesi yapabilmeleri için en iyisi 150°C'ta çalışılmalıdır. Bu türlü yapılan ameliyeye kuru bağlama denir. Bunun aksi olarak asidler muvacehesinde ve oda temperatüründe yapılan ameliyeye ıslak bağlama denir. Bu takdirde sellülozik lifler uzun saatler ıslak durumda tutulurlar. Bu iki sınıf arasında bir de rutubetli bağlama sınıfı vardır. Bu takdirde liflerin rutubeti bütün rutubetin % 6 - 50'sine kadar düşürülür. Katalizatör olarak burada tercihan higroskopik sülfat asidi ve organik asidler ehemmiyetlidir.

Her üç metodun da faydalı ve zararlı yönleri vardır. Kuru bağlama metodunda yüksek bir kuru (*) ve yaş katlanma açısı (**) erişilir. Fakat bu arada Sellülozun mukavemetinde % 25 - 35 kadar bir azalma olur. Yaş metod'ta ise kondenzasyon sellülozun şişirilmiş bir durumunda yapılır ve bu sebepten yüksek bir yaş katlanma açısına varılırsa da kuru katlanma açısı düşüktür. Rutubetli metodta ise artık rutubet neticeye tesir eder. Rutubet çok ise yaş katlanma açısı, az ise kuru katlanma açısı yüksektir. Rutubetin azlığında aynı zamanda sellülozun mukavemetinin azaldığını belirtmeliyiz.

Daimi ütülü kumaşlarda dokumaya Reaktant reçinesi katalizatörsüz olarak emdirilir, kurutulur. Konfeksiyonun (meselâ pantolon) hazırlanmasından sonra kumaş ütülenir ve reçine ile Sellüloz kondenzasyona uğratılır. Bu permatat-pres usulü ile ütü yeri (meselâ pantolon çizgisi) bozulmadan kalır.

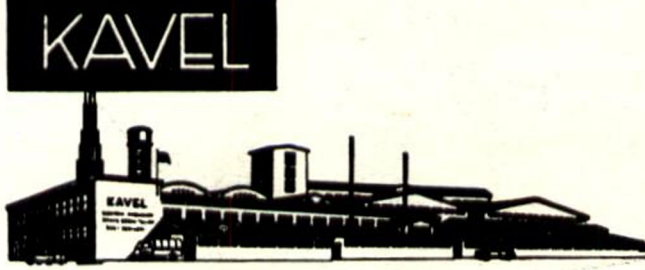
Bu arada katalizatörlere bilhassa dikkat etmek gerektir. Dimetiloldihidroksietilenüre veya metilolüretan asid katalizatörlere ($MgCl_2$, $Zn(NO_3)_2$) karşı lâkayıdır. Fakat dimetilolpropilen-veya dimetiloletilenüre konfeksiyon öncesi yapılan emdirme sonrasında sellüloz ile yavaş yavaş birleşir. Son zamanlarda tamponlanmış veya nötral katalizatör sistemleri kullanılmaya başlanmıştır. Meselâ: İki kısım metal tuzu ile bir kısım sodyum asetat veya 0,5 kısım Triolon B (etilendiamintraasetikasid sodyum tuzu) başarılı neticeler vermiştir. Böylece bu yavaş ve istenmeyen kondenzasyonun önüne geçilmiş olur.

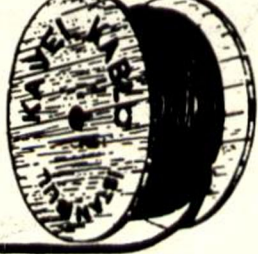
Bu yazımızda sellülozun ıslahı için elimizde mevcut kimyasal bileşiklerden bazıları anlatılmıştır. Uygun olan reçineyi ve ameliyeyi seçerken tabii ve rejenere sellülozun pozitif özelliklerini mümkün olduğu kadar bozmamaya dikkat etmelidir. Bütün bunların yanında tabii lifler, sentetik liflerle kombine edilerek ve basit ıslah ameliyelerine tâbi tutularak daha mükemmel durumlarda karşımıza çıkmaktadırlar.

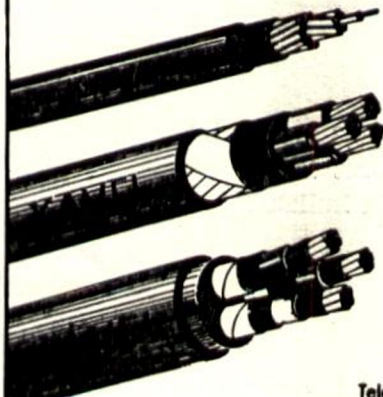
(*) Beckacite Nachrichten 1/1967 von Dietmar Wunderlich'den tercüme edilmiştir.

(*) Kuru katlanma açısı (Trookenknitterwinke) : Kuru vaziyette kumaş katlanır ve bir çizgi meydana getirecek şekilde üstüne bir ağırlık konur. Muayyen bir zaman sonra serbst bırakılan kumaşta meydana gelen açı.

(**) Yağ katlanma açısı (Nassknitterwinkel) : Aynı ameliyenin ıslak kumaşla yapılması neticesi meydana gelen açı.







- **PLASTİK İZOLELİ ELEKTRİK İLETKENLERİ**
- **YERALTI KABLOLARI**
(Yüksek ve alçak gerilim 240 mm² ye kadar)
- **EMAYE BOBİN TELLERİ**
(0.10 mm Ø - 3 mm Ø)
- **SUN'I DERİ ve YER MUŞAMBALARI**

Yeraltı Kablo ve Kablo NK - NKBA'ya nazaran Batın özellikleri belz olan

YVY (NYT) YVMV (NYCY)
YVSV (NYFY) YVMHV (NYCEY)

Kablolarında ve her tip iletkenlerde KAVEL markası standardlara uygunluğun Hadeesi ve üstün kalitenin sembolüdür.

KAVEL KABLO ve ELEKTRİK MALZEMESİ A. Ş.
İSTİNYE - İSTANBUL

Telefon : 63 34 00 - 63 34 01 Telgraf : KAVELKABLO - İstanbul



İHRACATIMIZ :

Ü R E — Granüle şekilde gübre. % 46 - 46,3 nisbetinde azot ve azami % 1 nisbetinde biüret ihtiva eder. Tarımda ve çeşitli sanayi kollarında kullanılmaktadır.



CHIMIMPORT

2, rue Stéfane Karadja, SOFIA (Bulgarie)

Telephone : 88-38-11/15

Télégrammes : CHIMIMPORT—SOFIA

Télex : 522, 557

BLOK VE GRAFT KOPOLİMERLERİN ÖZELLİKLERİ VE UYGULANMA ALANLARI

Yazan : Bilge EKİN

Kimya Y. Mühendisi
MPM Endüstri Şb. Uzmanı

Summary

Block and graft copolymers constitute of two or more polymers blended into one product combining the properties of its constituents. Thus, they can make the synthesizing of materials with very diverse characteristics possible. They are considered in the category of reinforced plastics and the interest in them is certain to grow due to the increasing demand in industry for high-impact plastics and specialty copolymers.

I. GİRİŞ

Polimer kelimesi kısaca, küçük ve basit kimyasal ünitelerin (başka bir deyişle, monomerlerin) tekrar edilmesiyle meydana gelen büyük bir molekülü ifade eder. Bugün, insanlık ve modern teknoloji için çok büyük önem taşıdıkları bir gerçek olan polimerlere tabiatla «biyolojik» ve «non-biyolojik» olmak üzere iki şekilde rastlanır. Hayatın ve zekânın temelini teşkil eden biyolojik polimerler, insan mevcudiyetini devam ettiren gıdanın büyük bir kısmını da sağlarlar. Biyolojik olmayanları ise plâstik, elyaf ve elastomer olarak kullanılan sentetik maddeler ile kauçuk, yün ve selüloz gibi tabii bir şekilde meydana gelmiş polimerleri içine alır. Bunlar da insanların giyim, barınma, ulaştırma, haberleşme ihtiyaçları ve ayrıca modern yaşamın icabettirdiği konforlar için vazgeçilmeyecek unsurlardır. Bu nedenler, polimerlerin insan hayatındaki önemini belirtmekte ve özelliklerinin, uygulanma alanlarının incelenmesindeki faydayı ortaya koymaktadır. Bu yazımıza bilhassa yüksek darbe mukavim malzemeler imalinde kullanılan blok ve graft kopolimerleri konu alacağız.

II. KOPOLİMERİZASYON

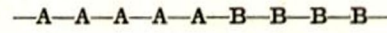
Organik bileşiklerin polimerizasyonu (polimerlerin meydana gelmesi işlemi) yüzyıldan fazla bir zamandanberi bilinmektedir. Bunun

la beraber kopolimerizasyon, yani iki veya daha fazla monomerin beraberce ve aynı anda polimerizasyonu, ancak 1911'lerde bulunmuştur. Kopolimerlerin özellikleri, tek monomerdan meydana gelen homopolimerlerinkinden çok daha faydalıdır. Bu durum, kopolimerlerin polimer teknolojisinde daha yaygın olarak kullanılmasına yol açmıştır. Ayrıca, bir monomeri uzun silsileler halinde ihtiva eden kopolimerlerin sentezi, çok daha farklı özellikler meydana getirdiği için bilhassa ilgi çekici bulunmuştur.

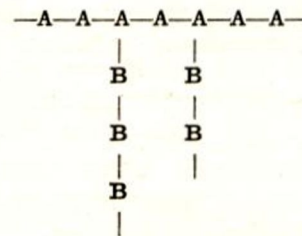
III. BLOK ve GRAFT KOPOLİMERLER

İki monomerin uzun bir silsile halinde birleşmesinden meydana gelen kopolimerlerin zincir tertibi iki türlü olmaktadır. **Blok kopolimerlerde** silsileler (B) birbirini ana polimer zinciri (A) boyunca takibetmektedir. **Graft kopolimerlerde** ise bir monomer silsilesi (B) yan zincirler halinde, ikinci tip monomerin «belkemiği»ne (A), yani ana zincire asılanmakta; başka bir deyişle, «graft» edilmektedir.

Tipik bir blok kopolimer şöyle gösterilebilir:



Graft kopolimerin yapısına ise şu örnek verilebilir:



Bu şekillerde «A» ana zinciri, «B» ise yan zinciri teşkil eden polimerleri göstermektedir.

Modern polimer kimyası, çeşitli özelliklere sahip polimerlerin sentezi işlemlerine yönelmiştir. Blok ve graft kopolimerlerin forması

yon imkânı, diğer kopolimerler üzerinde yapılan araştırmalar sırasında anlaşılmışsa da bu kopolimerlerle ilgili kesif çalışmalara ancak son yıllarda girişilmiştir. Çalışmalar daha ziyade bu kopolimerlerin sentezleri ve mekanik özellikleri üzerinde yapılmış; fiziksel karakteristiklerini esas alan çalışmalar ise sınırlı kalmıştır. Endüstriye faydalı malzeme temini için yapılan sürekli araştırmaların tesiriyle bu sahada süratle ilerlemeler kaydedilmektedir. Mevcut polimerizasyon metotlarıyla zincir büyümesinin ayarlanması ve üniteleri istenilen spatial tertipte olan makromoleküllerin elde edilmesi kolaylıkla sağlanabilmektedir.

Mevzuumuz olan blok ve graft kopolimerler endüstri dilinde takviye edilmiş plâstikler kategorisine girerler. Değişik kimyasal kompozisyonlarda kâfi derecede uzun polimerik silsilelere sahip oldukları için farklı polimerik bileşenlere ait karakteristiklerin bir araya gelmesini sağladıklarından, fabrikasyonları ve kullanılmaları sırasında çok istifade edilen çeşitli özellikler gösterirler. Esas önemleri de, işte bu daha takviye edilmiş karakteristiklerinden dolayıdır. Böylece kauçuğun elâstikiyeti, fenol reçinelerinin ısı mukavemeti, kristal ve amorf yapıların özellikleri ile hidrofilik ve hidrofobik özelliklerin aynı yapıda toplanması mümkün olabilmektedir.

IV. BLOK VE GRAFT KOPOLİMERLERİN ÖZELLİKLERİ

Blok ve graft kopolimerizasyon yoluyla plâstik, sentetik kauçuk ve elyaf gibi yirminci asırda harikalar yaratan maddelerde meydana gelebilecek müsbet değişiklikleri ve kazandırılan ticarî önemi haliz vasıfları kısaca belirtmeye çalışalım:

Polietilen

Çeşitli kullanılış şekilleriyle günlük yaşamımızın vazgeçilmez bir maddesi haline gelen polietilene, iyi bir izolasyon malzemesi olan polivinil karbazol graft edilebilir. Böylece polietilen, dayanıklılık ve darbe mukavemetinin yanı sıra polivinil karbazolün dielektrik özellikleri de kazandırılarak takviye edilebilir ve değişik sahalarda kullanılması mümkün olur.

Aynı şekilde, polietilene graft edilmiş olan vinil piridin de oksijen, azot ve karbondioksit geçirgenliği azalmış olan filmler meydana getirir.

Birbirine benzemeyen iki polimer olan yüksek dansiteli polietilen ve akrilik asit arasında, radyasyon grafting yoluyla uygunluk sağlanmıştır. Böyle bir muameleye tâbi tutulan polietilen, diğer istenilen özelliklerini kay-

betmeksizin adesif (yapıştırıcı) karakteristiklerinde artış gösterir.

Polietilene graft edilen heksafloroaseton yumuşak, esnek, şeffaf, sıcak benzolde çözünen, ayrıca darbe mukavemeti ile boyanma kabiliyeti ve metallere karşı adezyonu polietilene nazaran daha tekâmül etmiş olan bir graft kopolimer meydana getirmektedir.

Naylon

Naylon-polioksietilen graft kopolimerlerinde erime noktası, ikinci derece geçiş sıcaklığı ve lif mukavemetinde fazla bir değişiklik yoktur. Buna rağmen ıslak mukavemet, ana naylonlara kıyasen daha yüksektir.

Naylon 66'nın kısa maleik asit graftlarını sodyum tuzları ve uzun akrilik asit graftlarını kalsiyum tuzları şeklinde ihtiva ettiği hallerde, iletkenlik ve antistatik özelliklerinin yanı sıra nemden ileri gelen buruşmaya karşı dayanıklılık bakımından da bir hayli değişiklikler meydana gelir.

Sellüloz

Sellülozda (viskoz rayon), lifin dış tabakasına glisidil metakrilat graft etmek suretiyle, kristalinitesi değiştirilmeksizin, yıkanmaya daha dayanıklı, fakat ışıktan solma nisbeti daha fazla bir madde elde edilmektedir.

Sellüloza metil metakrilat, metil akrilat, akrilonitril ve stiren gibi polimerlerin graft edilmesi sellülozun çekmeye karşı mukavemetini göze çarpar derecede azaltmaktadır. Buna mukabil termostabilitesi, mikroorganizmalara karşı olan mukavemeti, boyanma kabiliyeti ve adezyon kapasitesi ile grafting derecesine oranla su absorpsiyonu artmaktadır.

Kauçuk

Nitril kauçuğuna graft edilen epoksi reçi neleri, çözücü mukavemeti ile koparma mukavemetini artırmak suretiyle kauçuğun özelliklerini takviye ederler.

Poliizopren (sentetik kauçuk) ile stirenin blok kopolimerinin mukavemet modülü, sertlik, histeresiz, daimi şekil bozulması ve statik kompresyon özellikleri, poliizoprene kıyasla çok yüksektir.

V. BLOK ve GRAFT KOPOLİMERLERİN UYGULANMA ALANLARI

Şimdi, önemli fiziksel özelliklerinden bazılarını sıraladığımız blok ve graft kopolimerlerin belli başlı uygulanma alanlarını örnekler vererek inceleyelim:

a. Tabii kauçuğun takviyesi

Lateks fazında metil metakrilat ile graft edilen tabii kauçuk ve katı kauçuk fazında me-

til metakrilat ile blok kopolimerize olan tabii kauçuğun özellikleri arasında pek az fark bulunur. Her iki madde de belirli bir sertleşme gösterirler; fakat, volkanizatların termoplastik (ısı ve basınç tatbikiyle yumuşama ve yeni şekillere girebilme) karakteristikleri, kalıplardan sıcak çıkarılmalarına mani olur. Graft edilmiş olan malzeme, kırılmaz elektrik fişleri ile prizlerin imalinde kullanılmaktadır ve kolay kırılan termoplastik veya volkanize kauçuklardan yapılanlara nazaran daha fazla avantajlara sahiptir.

Bir tabii kauçuk volkanizatındaki % 10 veya daha fazla blok kopolimerize olmuş bir monomerin mevcudiyeti yüzeyde bakteri gelişmesini önler. Bu istisnai özellik, kasaplarda doğrama ve kesme kütükleri olarak kullanılmasına yol açmıştır.

Stirenle graft edilen tabii kauçuğun, tabii kauçuğu takviye edebilen bir reçine olduğu anlaşılmıştır. 30 kısma kadar graft edilmiş kopolimer ilavesiyle, tabii kauçuğun gerilme direncinde veya elastikiyetinde göze çarpar derecede bir kayıp olmaksızın, sertlik ve elastikiyet modülü artırılabilir.

b. Yüksek darbe mukavemetli polimerler

Polibutadiyen veya bir başka kauçuk ve kauçuğun polistirenle olan bir blok kopolimeri, polistirenle birlikte karıştırıldığı zaman yüksek-darbe özellikleri kazanır.

Plastik bir maddedeki en yüksek-darbe özellikleri, % 9 kauçuk ve % 27 graft kopolimer ile % 64 polistiren kompozisyonundan elde edilmiştir. Bu proseste grafting, çözünmüş stiren-butadiyen kauçuğu ihtiva eden stirenin polimerizasyonu sırasında, transfer yoluyla sağlanmıştır.

c. Elyaf

Tekstil endüstrisinde geniş oranda kullanılan poliakrilonitril gibi yeni elyafın birçoğu, boyanma ve iyi boya tutmada ciddi problemler arz etmektedir. Bu problemler, imalatla kullanılması icap eden boya maddesini kolaylıkla kabul edebilecek bir monomerle polimerin grafting veya blok kopolimerizasyona tâbi tutulması sonucunda çözümlenebilir.

Böylece akrilamid, N-vinilpirolidon veya metaakrilonitril monomerleri, boyanma karakteristiklerini tekâmül ettirmek üzere poliakrilonitril ve polipropilene graft edilebilir.

Pamuğun mukavemet, aşınma direnci ve buruşma mukavemeti ile pli tutma gibi fiziksel özelliklerinde arzu edilen gelişmeler, belirli bazı akrilatların veya diğer benzer vinil monomerlerin, gamma irradyasyonu metodu kullanılarak, sellüloz molekülüne graft edilmesi suretiyle sağlanabilir.

d. Yüzey-aktif Maddeler

Blok kopolimerlerin esas yapıları, bu maddelere fevkalâde yüzey-aktif özellikler vermektedir; zira suda çözünür polimerik kısımlar ile yağda çözünür olan diğerleri aynı makromoleküle girebilir. Bu, nihai maddenin her iki fazda da çözünür olduğu mânasına gelmez ve ekseri hallerde de değildir. Yüzey-aktif maddenin etkenliği, yağ ile su arasındaki yüzeyde dağılımına bağlıdır.

Pluronik ve tetronik yüzey-aktif maddelerin etkenlikleri de bu belirli özelliğin bir neticesi olarak ortaya çıkmaktadır.

e. İyon - değişim Membranları

Poliyetilen, polipropilen ve naylon gibi birçok film meydana getiren polimerlere, yüksek enerji irradyasyon teknikleriyle stiren graft edilebilir ve polistiren zincirleri tabii vaziyetlerinde kimyasal olarak iyon - değişim reçinelerine dönüştürülebilir.

f. Film Meydana Getiren Polimerler

Araştırmacılar uzun zamandan beri, grafting teknikleri uygulamak suretiyle polimerlerin film meydana getirme özelliklerini geliştirmeye gayret etmişlerdir. Çalışmalar daha ziyade irradyasyon ve ekstrüzyon tekniklerine ve aynı zamanda film meydana getiren polimerin çapraz bağlanmasına yönelmiştir.

Neticede bazı şirketler, şeffaf blok kopolimerik filmleri, gıda paketlemeleri ve diğer uygulamalar için yaygın bir şekilde satışa arz etmiştir.

VI. SONUÇ

Yukarıda kısaca temas edilen özelliklerinden dolayı, hususi maksatlarda kullanılmak üzere geliştirilen kopolimerlere ve bilhassa yüksek darbeye mukavim malzemelere duyulan ihtiyaç gittikçe artmaktadır. Bundan dolayı, blok ve graft kopolimerlerin, plastik ve kauçuk endüstrilerinde büyük önem kazanan ticari malzemeler olarak geliştirilmesine devam edilecektir.

Ayrıca sellüloz, ipek, gomalak, deri, v.s. gibi tabii maddeleri graftinge tabii tutarak takviye, yani geliştirme imkânı, bu sahadaki birçok araştırmacıları oldukça meşgul etmektedir. Bu konuda, kimyasal metotların tahditleriyle karşılaşmadığı için, radyasyonla (γ — ışınları) sağlanan çözümler en çok baş vurulan metotlar olmaktadır.

Düşük maliyetli yeni monomerlerin üretim imkânları süratle azaldığı için, endüstrinin taleplerini karşılamak üzere mevcut monomerler arasından yeni varyasyonlar aramak zorunluğu ortaya çıkmıştır. Ancak, blok ve graft kopolimerlerin sentezleri de iki kademe-

li bir prosestir. İlk kademe baz polimerin hazırlanmasını, ikincisi ise blok veya graft reaksiyonunu kapsar; böylece üretim maliyeti yükseleir. Bununla beraber blok ve graft kopolimerlerin belirli özellikleri, çoğu kez üretim maliyetinden daha ağır basar ve özel uygulamalarda yer alır. Bu yüzden, blok ve graft ko-

polimerizasyonun önemi ve duyulan ilginin git-tikçe artacağı şüphesizdir.

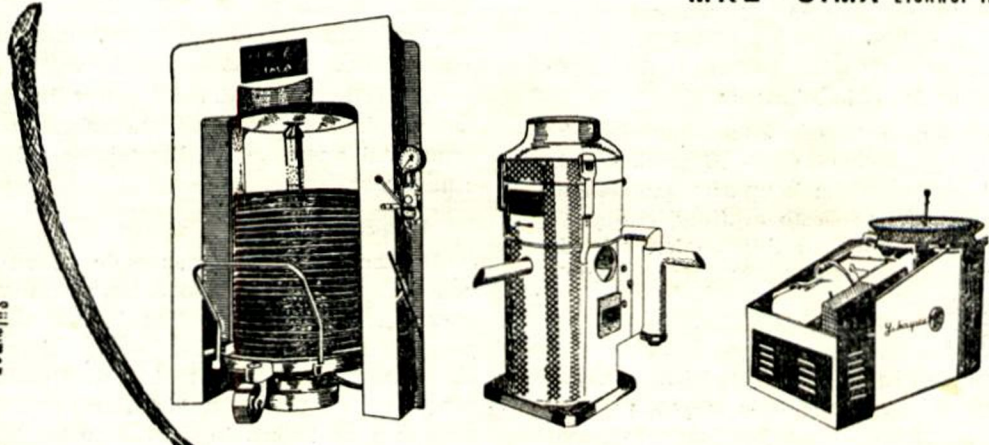
REFERANSLAR

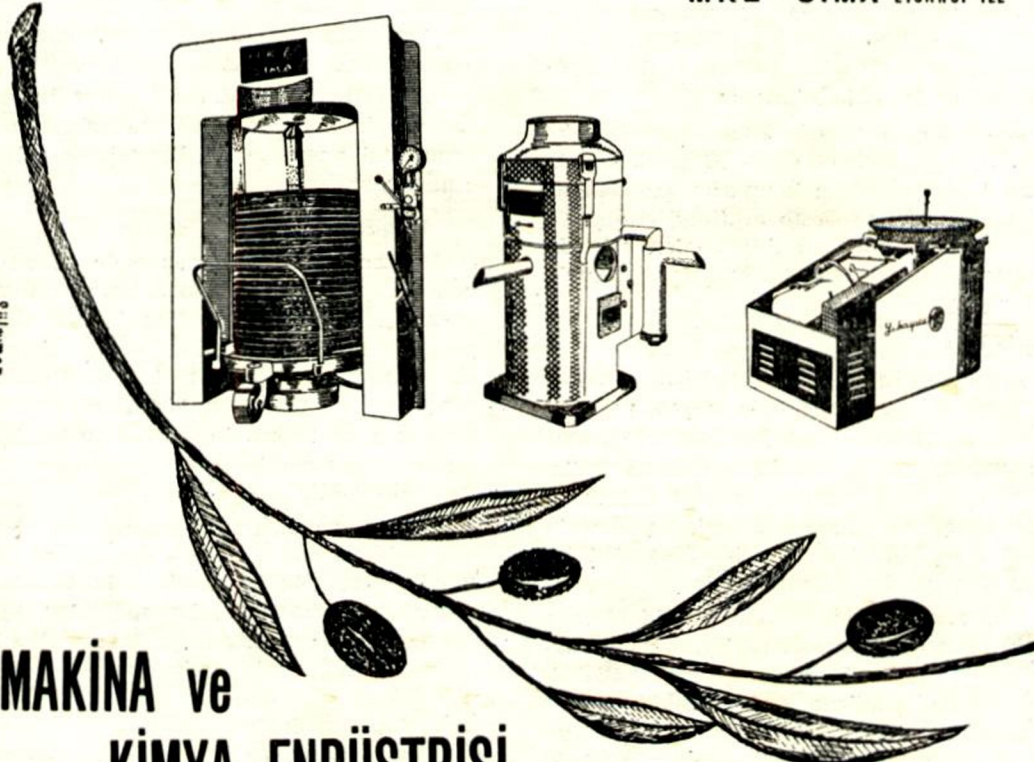
- 1) CERESA, R. J., «Block and Graft Copolymers,» Butterworths Publications Ltd., London, 1962.
- 2) RAO, S. P. and SANTAPPA, M., «Graft and Block Polymers,» J. Scient. Ind. Res., Vol. 26, Feb. 1967.



ZEYTİNYAĞI MAKİNALARI

MKE-SİMA LİSANSI İLE





MAKİNA ve
KİMYA ENDÜSTRİSİ
KURUMU

ANKARA