

MAKROMOLEKÜL DÜNYASI

Dr. A. Bedii Erdemir¹

1. GİRİŞ

Bu yazıda güdülen amaç, polimer sanayinde çalışan teknik personelin ve öğrencilerin makromoleküllerle, namı diğer polimerlerle tanışmasını sağlamak ve onları bir nebze polimer dilinden anlar hale getirmektir. Bu uzun ve büyük moleküller, gizemlerine ışık tutacak çok farklı açılardan sınıflandırılabilirler. Polimerler, birbirleri ile eş ya da benzemez olan molekül gruplarının ya bir bağlaç ile ya da doğrudan birbirlerine eklemlenmeleri ile meydana gelmiş zincir vari oluşumlardır.

Tek bir zincirin moleküler mimarisi, onun kimyasal ve fiziki özelliklerini belirlediği gibi eş ya da benzerleri ile oluşturduğu arap saçı misali birbirine dolaşmış kütlelerinin farklı tür deformasyonlara olan tepkileri ile o cisim meydana getiren zincirlerin dizilişlerini yani nihai morfolojisi belirler. Bu nihai morfoloji de o cismin mekanik özelliklerini belirler.

2. POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMALARI

Hidrokarbon "tuğlalardan" inşa edilen polimerleri diğer vasıflarını konu etmeden tabii ve sentetik olarak ayırmak ilk adım olmalıdır.

Tabii polimerler selüloz ve proteinden meydana gelirler. Çevremizi saran tüm yeşillikler selüloz esaslıdır. Pamuk, keten, kenevir ve daha birçok lif kaynağı tabii bir polimer olan selülozdan, amaca yönelik bir mimari ile yaratılmıştır. Diğer tabii polimer olan protein ise tabiatta etimiz, saçımız, derimiz, tırnağımız, koyundaki yün, ipek böceğinin katılmış salyası, soya fasulyesinin ve daha birçok tohumun içinde bulunan proteinler olarak karşımıza çıkarlar. Bunlar peptidlerle birbirine bağlanarak bir tren katarını andıran amino asitlerdir. Polipeptid genel adıdır, helikal konfigürasyonundan dolayı alfa heliks olarak adlandırıldığı olur. Aslında yapı bu kadar basit değildir. Üç helis yapı birarada büyük bir helis meydana getirler. Yün lifinin

¹ Tekstil Mühendisi, Polimer Fizikçisi, A. B. Erdemir AR-GE ve Mühendislik Hizmetleri - be@fibre-eng.com

moleküler yapısının tanımında bu sistem "coiled coil" olarak adlandırılır.

Bu iki doğal polimer, nemden etkilenirler. Bünyelerinde bulunan hidrojen bağları nem varlığında koptuğu için yapılarının gereği mekanik özellikleri önemli farklılık gösterirler. Mesela protein polimerinin helikal yapısındaki hatfeleri birbirine bağlayan hidrojen bağları nem varlığında kopar ve serbest kalan helis beklenebileceği gibi bir yay gibi süner ve bırakıldığında eski fiziki formuna döner. Kaslarımız sürekli nemli olduklarından vücut hareketlerini sınırlamaz ve hep elastik davranırlar. Pamuk ya da diğer selülozik yapılarda ise selüloz hücreleri büyüyen bir tüp şeklinde gelişirler. Büyüme sırasında selüloz makromolekülleri de aynı proteinde olduğu gibi helikal bir yapı oluşturur. Ancak birbiri üstünde konsentrik formda oluşan ardışık helislerin gelişme yönleri terstir. Biri Z yönünde gelişirken bir sonraki S yönünde gelişir. Yani helikal yapılar oluşurken biri sağdan diğeri soldan dönerek yükselirler. Yapı, canlılığını yitirince de oluşan tüp içindeki sıvı buharlaşır ve tüp çökerek yassı bir hal alır. Bu yassılığın bulunduğu düzlem sabit değildir. Islandığında hidrojen bağları koparak helis yapının serbest kalmasını sağlar. Ancak gerilim uygulandığında ardışık ters yönde bulunan helisler birbirini sıkarak elastik davranışı limitler ve protein molekülünün tersine bu yapı ıslanınca gerilimin oluşturduğu sıkılık sayesinde kopma kuvveti artar. Kopma uzaması da kuru duruma göre az da olsa yükselmiştir. Bu davranışın günlük hayatta faydası selüloz esaslı gemi halatlarını limana bağlanmış gemilerde ıslak tutulması ile elde edilir.

Sentetik polimerler ise tabiatta bulunmamakla beraber hidrokarbon kaynaklarından elde edilen hammaddelerin polimerize edilerek, yani kimyasal reaksiyon ile sentezlenerek (meydana getirilerek) zincir haline dönüştürülmesi ile oluşur. Örnek olarak polyester ailesi, poliamid ailesi, polipropilenler, akrilikler, polietilen ailesi gösterilebilir. Bu ailelerin bazıları mesela polyesterler ve poliamidler aynı polipeptid de denen protein molekülünde olduğu gibi bağlaçlarla anılırlar. Polyester demek esterlerle bağlanan tren katarını ifade eder. Hangi polyester olduğunda katarda bulunan vagonların isimleri ile belirlenir. Mesela PET olarak bilinen en meşhur polyesterin esas adı polietilentereftalattır! Yani ardışık dizilmiş etilen ve tefitalat vagonları ester bağları ile birbirlerine takılmışlardır! Keza Naylon ticari adı ile bilinen poliamidlerde amid bağları ile birbirine tutturulmuş altı karbonlu kaprolaktam molekülüleri söz

konusu ise polimere Naylon 6, eğer önceki örnekte olduğu gibi iki ayrı cins vagon kullanıldıysa o vagonlara göre adlandırılırlar. En meşhuru Naylon altı altıdır. Atmış altı diye okunmaz zira bu rakamlar farklı moleküller de olsalar her ikisi de altışar karbon atomu bulduran adipik asit ve heksametilendiamin artıklarının varlığına işaret ederler.

Diğer önemli grup sentetik polimerler onları meydana getiren hidrokarbon moleküllerinin doğrudan birbirlerine eklenmesi ile oluşan, bu anlamda selüloz polimerlerine benzeyen yapılardır. Poliolefinler, politerafloretilen yani Dupont'un verdiği ticari ad ile Teflon olarak bildiğimiz yapışmayan plastik ve PAN kısaltması ile bilinen poliakrilonitril bu grubun en önemli üyelerindedir. En basit türü polietilendir, toplumda yaygın olan bir yanlışın örneği olan Naylon poşet dediğimiz ürünlerdir zira bunlar Naylon (poliamid) değil polietilendir.

Bir de tabiatta polimer olarak var oldukları halde tabii formları değiştirilmiş türler vardır. Bunlar selüloz ve protein ya da türevleridir. Mesela floş olarak bilinen viskos rayon ya da daha yaygın adı ile sunni ipek bir selüloz kaynağının çözülüp saflaştırıldıktan sonra tekrar katılaştırılırken ipek gibi devamlı hale getirilmesi ile elde edilir. Bu sayede orman atığı olan ağaç kabuklarından tekstil hammadesi elde edilmiş olur. Bu durumun varyasyonu olan rejener (tekrar meydana getirilmiş) polimerler vardır. Tabii polimerlerin depolimerize edilip saflaştırıldıktan sonra farklı kimyasal guruplarla tekrar polimer haline getirilmesi ile olur. En yaygın örneği meşhur yapıştırıcı "Uhu"nun da hammadesi olan selüloz asetattır.

Sütün proteininden kasein lifleri soya fasulyesinin proteininden de sentetik yenebilir et yapılmaktadır. Önemli bir başka nokta ise, yaratılışla meydana getirilmiş doğal liflerle aynı polimer molekülleri kullanılarak insan tarafından yapılmış suni lif formlarının moleküler morfolojileri yün ve pamukta olduğu gibi amaca yönelik o muhteşem yapıda değildirler. Tamamen olmasa bile büyük ölçüde kontrolsüz bir moleküler düzenin katılaştırılması ile sağlanmışlardır. Bu nedenle yün ve pamuğun mekanik performansını ve çevresel faktörlere tepkisini veremezler.

Maddenin bilinen üç haline ilaveten düzenli sıvıların varlığı 1880'li yıllarda tabiattaki örneklerinden O Lehman tarafından izole edilmiştir [1]. Bazı böceklerin bünyelerinde ve meşhur kolesterolün moleküler yapısının katı olmadığı halde düzenli olması, bizi bu sınıf maddelerle tanıştırmış-

tır. Elektronik cihazlarımızın opto elektronik donanımları maruz kaldığı elektrik alanına göre opaklaşan dijital göstergeler ya da bulunduğu sıcaklığın diktasına göre düzenli forma geçen termal motivasyonlu dijital göstergeler günlük hayatımızın yaklaşık 45 yıldan beri ayrılmaz parçası olmuşlardır. Özü itibarı ile molekülün düzgün bir çubuk formunda olması, polarize özellik taşıması, termodinamiğin minimum enerji de bulunma emri bu sistemleri sıvı formda bile belli bir moleküler düzende tutmaktadır.

Polimerlerde de düzenli sıvıların olabileceği öngörüsünü 1950 li yılların başında dile getiren Flory'nin sayesinde Dupont, Dr Stephani Kwolek'in çalışmaları ile bu sahaya adım atmıştır [2]. İlk sıvı kristal poliamid yapıyı 1959 yılında oluşturmuşlar ve nihayet 1972 de büyük bir gizlilikle yürüttükleri çalışmayı gün yüzüne çıkararak aromatik esaslı bir Naylor olan poly-parafenilenterephthalamid'i yani Kevları tüm dünyaya tanıtmışlardır. Konsantre sülfürik asit içinde düzenli yapı oluşturan bu sisteme lyotropic terimi uygun görülmüştür. 20 yıllık çalışmanın ürünü 39 yıldır çok büyük bir kar marjı ile kilosu 35 Amerikan Dolarından tüm dünyaya satılmaktadır.

1962 yılında Newyork yakınlarında bulunan Scottia'da, Kantor ve Halub isimli araştırmacılar General Elektrik adına yürüttükleri termal stabilitesi yüksek plastik malzeme arayışı çalışmalarında tereftalik asit ile hidrokinonu reaksiyona sokarak üretecekleri plastikte aromatik sistemlerin yüksek termal stabilitesinden istifade etmeyi amaçlamışlardır [3]. Ancak berrak bir polimere ulaşamadıkları gibi yeterli molekül ağırlığına da çıkaramadıkları için oluşan kırılğan malzeme ile sonuçlanan çalışmayı başarısızlık nedeni ile sonlandırmışlardır. Aslında tesadüfen sıvı kristal sistemi üretmişler ama literatürü yeteri kadar iyi taramamış olmaları nedeni ile ya da Dupont'un ketumluğu sayesinde olsa gerek bu önemli buluşu fark edememişlerdir. Ergimiş halde düzenli sıvı veren sistemler bilahare termotropik olarak adlandırılmışlardır ki bu verilen örnek bir aromatik polyester türüdür.

1972 yılında Dupont henüz Kevlar buluşunu lanse etmeden önce bir konferansta Eastman Kodak araştırmacısı Jerome Jakson Jr PET yapısına ko-polimerizasyonla eklenen aromatik yapının PET mekanik değerlerini dört kat

artırdığını bildirmiştir [4]. Kodak'ın ürettiği röntgen filimlerinin yapıldığı PET taşıyıcı zeminin daha yüksek sıcaklıklarda banyo edilerek acil durumlarda dakikalar içinde doktorlara röntgen filmi sağlayabilmek için termal stabiliteyi artırmayı hedefledikleri çalışmada polimer bünyesindeki aromatik yapı oranını artırarak bu sonuca ulaşmışlardır. Tesadüfi olarak termotropik sıvı kristal sistemlere bu ikinci rastlama olmuştur.

Tecrübesine binaen Dupont konunun esasını kavramış ve bu sahada hızlıca çalışarak bulabildiği tüm termotropik sistemleri patenlemiştir. Diğer polimer devleri de bu sayede buluşun farkına vararak büyük çalışmalar yapmışlardır.

Ancak intizamı mükemmel makromolekül düzeni kurulduğunda ergime sıcaklığının termal stabilitenin üstüne çıkması en büyük problem olmuştur. Ergime sıcaklığının düşürülmesi için ideal çubuk formundan ödün verilerek moleküllerin zigzaklı ya da tekrar ünite boylarının uyumsuzluğu sağlanmış ve ergime sıcaklığı proses edilmeleri mümkün kılacak seviyelere indirilebilmiştir. Ancak moleküler düzenin bozulması, ulaşılan mekanik özellikleri de azaltmış ve termotropik sistemler "lyotropic" sistemlerin şahı Kevlar'ı tahtından indirememiştir. Eğer başarılı olabilseydi polyesterlerin nemden ve UV den etkilenmemeleri sayesinde her ikisinden de menfi etkilenen Kevların pabucu dama atılırdı.

Termotropik sistemlerin bu olumsuzluğunun yanı sıra molekül ağırlığının yükseltilmesi sahasında da sorunları vardır. Bu satırların yazarının yaptığı çalışmalar neticesinde belirlediği kristalizasyonun engellenmesine dayalı prensip çerçevesinde termotropik sistemlere ait tüm olumsuzlukların giderilebileceği bir kopolimerik system Vectra ticari adı ile piyasaya sürülmüş ve halen bazı uygulamalarda kullanılmaktadır. Kevlar ile yaklaşık aynı mekanik özelliklerdedir ama nem, UV ve kesilmeye olan direnç konularında çok önemli ölçüde Kevlardan üstündür.

Kristal forma girmeleri lineer yapılarının dallanma ya da iri yan grupları ile zora sokulmuş olan yüksek molekül ağırlıklı poliolefinler, uygulanan ardışık sündürme ve dinlendirme prosesi ile çok yüksek oranda yönlendirilmiş morfolojilere ulaştırılabilmişlerdir.² Kevlar düzeyinde

² Buradan anlaşılacak en önemli husus; eğer poliolefinlerin lineer yapıları dalsız, budaksız olsaydı, karbondan karbona üç boyutlu tetrahedral bağların yerine düz hat sağlayabilecek iki boyutlu düzlemsel bağ yapıları olsaydı bu moleküller kristal yapabilirler ve bu nedenlerle süper çekim mümkün olmaz ve yüksek oranda eksele yönlendirilebilmeleri hayal olurdu zira kristal yapılar moleküler mobiliteyi ergimedikleri süre tam olarak engellerler. Ergidiklerinde de zaten ortada işlenecek bir lif formu kalmayacaktır. Yani kristal yapıda olmamış olmaları bu süper çekim imkanını vermiştir.

mekanik performans gösterebilen bu lifler çok düşük sıcaklıklarda bile kristal yapı sahibi olmadıkları için gerilim altında akabilmektedirler. Ancak oda sıcaklığı şartlarında kullanılabilmeleri ve üretimleri sırasında lif bünyesinde fibrilasyon oluşmuş olması uygulanma sahalarını daraltan başlıca sorunlarıdır.

İnsanoğlu hayal gücü sayesinde sentetik polimerler sahasında çok sayıda buluşa imza atmıştır. Anılan süper polimerlerin mekanik performansı, çelik kopma kuvvetinin beş katına kadar çıkmıştır.

3. POLİMERİK YAPILAR

Polimerlerden meydana gelmiş nesnelere mekanik davranışları dahil tüm özellikleri moleküllerinin kimyasal yapısı ve fiziki konumlandırılmalarından kaynaklanır. Tabii polimerler çok enteresan ve zor görevler yüklenmişlerdir. Bu görevleri moleküllerinin kimyasal tasarımları ve moleküler dizilişlerinin (morfolojilerinin) sağladığı özelliklerle yerine getirirler. Bu tasarımlar ve dizilişler yaratılış yolu ile gerçekleştirilirler ve DNA şifrelerinde tüm esasları mevcuttur.

Öteyandan sentetik polimerler istenilen görevi yerine getirsün diye çeşitli kimyasallarla tasarlanırlar ve çeşitli proses teknikleri ile gerekli fiziki formu, yani morfolojiyi alabilsin diye geliştirilmiş makinelerde üretilirler. Çoğu zaman gördüğümüz devasa sistemler çok küçük, gözü bırakın elektron mikroskobu ile dahi görülemeyen nanometrikölçülerde olan polimer moleküllerine özellik kazandırılırlar. Bu aslında, cesamet farkına rağmen mümkündür; zira polimer molekülleri birbirlerini etkiler ve kendilerine has davranışlar gösterirler. İşte bu davranış farklarını anlayan insanoğlu polimer molekülü manipülasyonu (yönlendirme) metodlarını keşfetmiştir.

Nedir bu farklar? Polimerlerin akmaya olan dirençleri (reolojik dirençleri), deformasyon sonrası toparlanmaları ya da toparlanamamaları, kristalize olabilmeleri ya da olamamaları, bu ve diğer özelliklerini sıcaklık seviyesine ve molekül uzunluğuna göre az, molekülün lineer olup olmamasına göre, çok veya hiç göstermemeleri proses parametrelerinden bazılarıdır. Molekül özelliklerinden en önemlilerinden birtanesi de konformer olarak bilinen moleküler yapılarıdır. Bunlara Türkçe olarak konumlandırıcı demek doğru olacaktır. Konumlandırıcılar bir polimer molekülünün po-

limer kütlesi içinde konfigürasyon olarak adlandırılan formunu dikte ettirir. Kısacası konfigürasyon kütle içindeki tek molekülün fiziki şeklini ifade eder. Bu düzenin tamamına da polimer morfolojisi genel adı verilmiştir.

Polimer moleküllerinin deformasyona olan tepkilerini polimer molekülünün mimarisi etkilemektedir. Yeni bir başlık altında polimer zincirinin mimarisini ve bu mimarinin polimer kütlelerine sağladığı özellikleri incelemek gerekir.

Zincirlerin en basit hali lineer yapılardır. Bünyelerinde bulunan bilahare bahsedilecek olan konumlandırıcı moleküler bağlar sayesinde belli bir esnekliği olan bu tür zincirler, seyreltik çözeltilerde rast gele formdadırlar; bu hallerine "random coil" tabiri uygun görülmüştür. Esneklik elastikiyet anlamında ele alınmamalıdır. Konumlandırıcılar düz bir hatta zincir oluşmasını çoğu zaman tetrahedral ya da benzeri yön değiştirici yapılar nedeni ile engellerler. Naylonlar, polyesterler ve akrilikler bu yapılara örnektir. Aslında ergimiş halde de bu lineer yapılar komşu moleküllerin etkileri ile olabildğince rastgele form alırlar. Bazı lineer zincirler ise konumlandırıcılarının para konfigürasyonunda (yani giriş ve çıkış bağlarının aynı doğru üstünde olması) nedeni ile esnek değillerdir. Bilakis çubuğumsu yapıdadırlar. Söz konusu moleküler birimlerin (merlerin) uzunlukları enlerinden misli misli fazladır. Bu tür lineer sistemler yukarıda bahsedilen sıvı kristal yapıların esasını teşkil ederler.

Lineer moleküllerin bazılarında ister esnek yapıda ister çubuğumsu yapıda olsunlar zincirler üstünde dallanmalar oluşmuş olabilir. Bu tür sistemler akma deformasyonu altında çok farklı davranışlar göstereceklerdir. Polietilenler bu tür polimerlere iyi bir örnek teşkil ederler. Alçak yoğunlukta olan türlerinde dallanma yoğunluğu fazladır.

Bir başka sınıf polimerlerde ise tüm eşya tek bir molekül olabilir. Bakalitler ya da mobilya sektörünün göz bebeği polyester cilalar bu sınıfa örnektir. Üç boyutlu yapılardır, hiç bir surette kristal yapı oluşturamazlar, ısı ile veyahut bir çözücü ile sıvılaştırılmazlar çünkü koca kütle tek bir moleküldür.

4. POLİMERLERİN TERMODİNAMİK KURALLARI ÇERÇEVESİNDE DAVRANIŞLARI

Zinciri meydana getiren öğelerin (merlerin) cesametleri, geometrileri, polimerin molekül ağırlığı terimi ile ifade

edilen toplam uzunluğu, lineer olup olmadıkları ve polarizasyonları, polimer zincirinin davranışlarını belirlerler. Deformasyona bu nedenle farklı tepkiler verirler. Bizde bu farklı tepkilerin nedenlerini anlamaya ve incelemeye çalışalım.

Öncelikle termodinamik yasalar manzumesini bir kural koyucu olarak inceleyelim. Tabiatta bulunan her türlü biyolojik, kimyasal, fiziki, mekanik ve adını henüz bilmediğimiz her türlü enerji aktarımı içeren olayı termodinamik kurallar denetler. Tüm olaylar bu kurallara göre işlemek zorundadır. Eğer bu kurallar olmasaydı tabiat var olamazdı. Nedir bu kurallar? İlki, kainatta var olan madde ve enerji miktarı sabittir. Yani azalmaz ya da çoğalmaz. Sadece biri ötekine dönüşebilir ve enerji formları aralarında takas olurlar.

Basitçe ele alacak olursak uzayda yol alan bir kütle sahip olduğu enerji ile hareket ettiği yönde sonsuza kadar -bir çarpışma yaşamaz ise- devam eder. Yani bu enerji bir başka şekle dönmedikçe bu durum devam eder. Bu kütle miktarı ve hızı sahip olduğu enerji seviyesini belirler. Keza eksen etrafında dönen bir cisim için de durum aynıdır. Bir yere gitmez ama durumu etkileyen yani enerji transferini gerektiren bir olay yaşanmaz ise bu durum da sonsuza kadar devam eder. Terside mümkündür. Hareketsiz olan bir kütle ona enerji transfer eden bir olay yaşamadıkça bu şekilde kalır. Ama bu onun enerjisinin sıfır olduğu anlamı taşımaz. Sonuçta madde ve enerjisi bir olay yaşamadıkça sabit kalır. Olay yaşarsa başka formlara transfer olurlar. Sonuçta hareketli de olsa hareketsiz de olsa madde kararlı formlarda kalmayı tercih eder. Ya düzgün doğrusal harekette, ya dönme hareketinde, ya da hareketsiz formu tercih eder. Aslında hareket var ve bu hareketin enerjisi etraf ile etkileşim sonucu transfer oluyorsa mekanik enerji bakımından sukut haline ulaşıp kararlılık bulunacaktır. Yani minimum enerji seviyesi kararlıdır. Minimum enerji seviyesi de tüm sistemlerde olduğu gibi polimerler için ulaşılması gerekli en önemli hedefdir, tabiatın emridir.

Bu düşünceyi atomlara ve moleküllere uyguladığımız zaman prensipte aynı olan kuralların, kainat ve tabiata nasıl hakim olduğu ve düzeni nasıl koruduğu anlaşılacaktır; zira bir düzene sevk olmasaydı kaotik bir ortam oluşur ve dizginlenemeyen enerji hiç bir düzene ve dönüşüme izin veremezdi.

Madde, katı, sıvı ve gaz hallerinde farklı moleküler hareket yaşar. Katı molekülleri çok küçük genlikte fakat yüksek frekansta titreşirler, sıvı halde daha serbesttirler ve titreşim genlikleri daha büyük fakat frekansları daha düşüktür. Maddeyi sıvı tutan sıcaklık seviyesi artırırsa moleküler serbestlik de daha çok artacaktır. Polimerler için söz konusu olamaz ama gaz fazında olan molekül ya da atom çok daha serbesttir, çok büyük genlikte fakat düşük frekansta titreşirler. Bu sayede buldukları kapalı hacmin her noktasında aynı basıncı sağlarlar.

Söz konusu maddenin polimer molekülü olduğunu ve sıvı formda olduğunu düşünelim. Bu yılanvari kıvranan ve her kısmı farklı hareket eden (titreşen) uzun zincirin komşuları ile kuracağı enteresan etkileşimler olacaktır. Mesela birinin artı yüklü segmanı diğerinin eksi yüküne denk gelirse oluşacak olan çekim (Van Der Waal Kuvveti), bu iki molekülü beraber hareket etme eğilimine itecektir. Kütle büyüyeceği için yer darlığı ve her ikisinin de aslında daha büyük bedeninin segmanları (parçaları) olması sayesinde hareketleri kısıtlanacaktır. İşte size akmaya olacak olan direncin (viskositenin) başlangıç noktası.

Devam edelim, polimerimizi sıvı tutan sıcaklığı biraz artırırsak bu kısıtlama (reolojik direnç) azalacaktır zira moleküler hareket genliği yükselecek hareket serbestliği artacaktır. Ya da aynı şartlarda molekül uzunluğu artırırsa akmaya olan direnç artacaktır; zira bu sefer uzunluktan dolayı etkileşime girecek toplam segman uzunlukları da daha fazla olacak, yani kısıtlayıcı unsur çoğalacaktır. Bu engellemeye bir de zincir uzunluğunun yol açacağı, komşu moleküllerin birbirlerine fiziki dolanmasını ve bu dolanmışlık şartlarında oluşacak zayıf da olsa Van Der Waal çekimleri hesaba katarsak polimerlerin "viskosite" dünyasını anlamaya başlamış oluruz.

Peki, termodinamik bunun neresinde dersiniz konuyu daha da açmış oluruz. Öncelikle bu sıvı polimerik sistemin molekülleri, titreşerek komşuları ile segman bazında çekim ve itme bölgeleri oluşturur ve yavaşça da olsa pozisyon değiştirerek itilme ve çekme noktalarını birbirlerini çekecek hale getirip enerjilerini azaltırlar. Bir araya gelmeleri ve yaklaşmaları neticesinde sahip oldukları kinetik enerji ısı olarak çevreye deşarj olarak polimerik sistemi terk eder. Zira artık daha kısa mesafede daha yüksek frekansta titreşecektir. Aslında sistem dinamik olduğu için çevre ile etkileşerek enerji transferi yapacak

ve bünyesinde minimum enerji bulunacak kararlı forma inecektir. Moleküler hareketin azalması neticesinde fazla gelen enerji moleküler kütlelerin ısısını artırır ki ısı farkından dolayı çevreye enerji aksın. Henüz polimeri sıvı tutan ısı hala orada. Bu ısı da çevrenin daha soğuk olması sayesinde kaybolur.

Sonuçta birbirleri ile oldukça sıkı ve kuvvetli bağ kurmuş olan moleküler kütle artık akamayacak kadar çok yüksek viskoziteye ulaşmıştır. Katı gibidir ama henüz katı değildir. Sadece akamayacak kadar çok yüksek viskoziteli bir sıvı vardır. Bu durumda olan polimerlere amorf polimerler deriz. Molekülleri arasında tesis olmuş kuvvetler de 2. kuvvetlerdir. Bu kütleleri tekrar ısıtırsak belli bir sıcaklıkta bu 2. kuvvetler açılır ve moleküler sistemde segmental hareketlilik başlar. Bu noktaya camsı geçiş sıcaklığı ya da "T_g" diyoruz!

Moleküler kütlelerin zincirleri düzenli yapılar ve kristal yapma kabiliyetine sahiplerse ve uzun süre segmental hareketlilik varsa, zincirler doğru pozüsyonlara yavaşça ulaşır ve kristal bir yapı oluşturmaya başlarlar. Tesis edilen kuvvetler artık 1. kuvvetlerdir çok daha fazla ısı dışarı çıkarılır ve polimer artık bir katı, yani kristaldir. Maddenin en kararlı yani kristal haline ulaşılmış olur. Bu enerji seviyesi en minimum seviyedir. Eritilebilmesi için 1. kuvvetlerin haricen verilecek ısı ile ortadan kaldırılması gerekir.

Termodinamik, maddenin tüm davranışlarını her zaman bu izah çerçevesinde yürütür.

5. POLİMERLERİN DEFORMASYONA TEPKİLERİ

Polimerleri şekillendirebilmek için, onları sıvı formundalar larken akıtırız. Akış sırasında uzun polimer zincirleri çeşitli şekillerde deforme olurlar. Bu deformasyonların yol açtığı moleküler pozisyonlar (konfigürasyonlar) bize istediğimizi verir. Her zaman tam olarak istediğimizi alamazsak da tatminkar derecede gerekli mekanik performansı yakalarız.

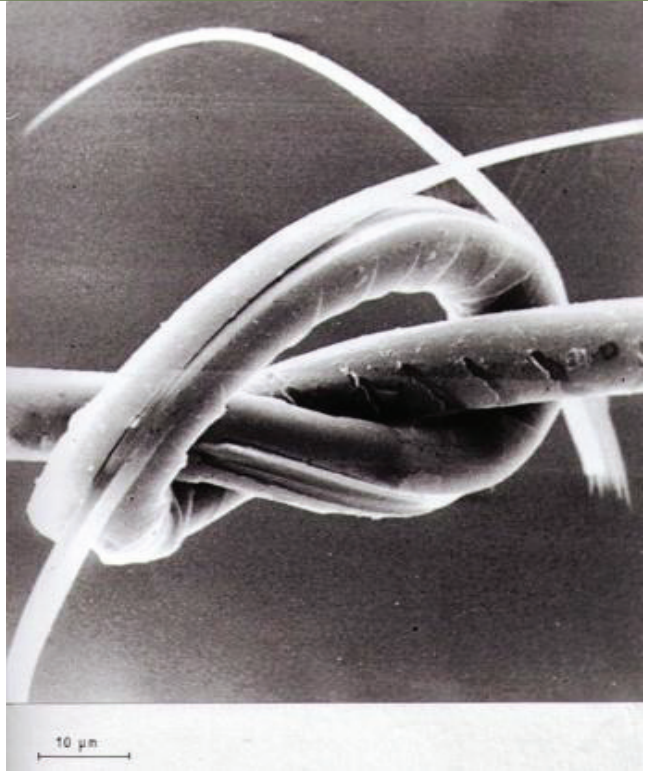
Esasen iki tür deformasyon modeli vardır. Sünme (extensional elongation) ve yuvarlanma (shear) tepkileri olarak sınıflandırılan bu deformasyon modelleri, insan yapımı polimerlerin faydalı eşyalara dönüştürülmesinde oluşması istenen yapının belirleyicileridir. Bu tarz sınıflandırmanın dışında kalan kauçuk moleküllerinin deformasyona olan enteresan tepkileri bölüm sonunda kısaca ele alınacaktır.

Deformasyona olan tepkileri ile nihai ürün bünyesinde meydana gelmiş moleküler morfolojiler, polimerin katılaşması ile muhafaza edilirler. Eğer polimer kısmen kristalize olan bir tür ise, bu eşyanın ömrü uzun olur. Sıcaklık, nem ve UV gibi çevresel faktörlerden etkileniyorsa zamanla eşya deforme olur, kırılır ya da neredeyse tamamen un ufak olup bozulur. Ömrü uzatmak ve albenisini artırmak için çeşitli minaraller ve pigmentler eklenerek ürün daha cazip kılınır.

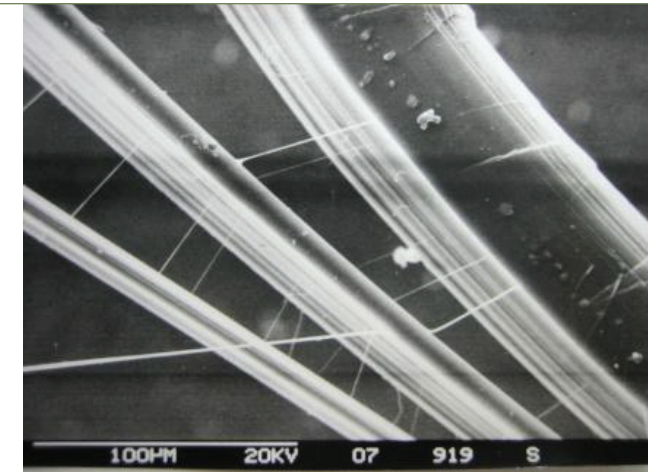
Sünme deformasyonu: Gittikçe hızlanarak akan polimer kütlelerinin akış yönünde polimer zincirlerini paralel hale getirmesi ile sonuçlanır. Filament üretiminin esası, sünme deformasyonuna dayanır. Gittikçe hızlandığı için akan malzeme incir, yani polimer sünerek incir ve onu sıvı tutan ısı bu arada uygulanan soğutucu hava akımı ile kaybolunca sünme durur ve paralellik kalıcı hale gelir. Teorik izah bu olsa da işin gerçeği donmaya rağmen sünme sırasında oluşan stresin bahsettiği moleküler paralellik, donma ile stresin son bulması yüzünden mikro saniyeler gibi çok kısa bir an içinde önemli ölçüde kaybolur. Bu aslında termodinamik kuralları manzumesinde tabiatın diktesidir. Yapılan büyük araştırmalarla çok büyük sündürme stresi sağlayan yüksek hız sarım sistemlerine rağmen sorun çözülememiştir. Esasen tabiatın istemediği şeyi yapamayacağımızın yani onun kuralları içinde olmamızı anladığımızdan konu noktalanmıştır. PET, NYLON ve Poliolefinlerden ergimiş polimerin ekstrüzyonu tekniği ile üretilen liflerin kaderi budur. Bilahare ikinci bir işleme camsı geçiş sıcaklığının üstünde tekrar bir sünmeye tabi tutularak paralellik artırılrsa da ulaşılabilen nihai paralellik potansiyelin yüze onu – on beşi kadardır. Teorik hesaplama ile 5 GPa civarında olması gereken kopma kuvveti, aynı molekül ağırlığında 0.5 – 0.7 GPa civarında gerçekleşmektedir.

Çözelti yolu ile üretilen liflerde incirme, sünmeden ziyade sıvı jetini koagülasyon işlemi sırasında terk eden çözücünün % 80 civarında hacim kaybına yol açması ile olur. Katılaşma öncesi jelleşme aşamasında uygulanan sündürme ki bu banyonun lineer akışa direnci neticesinde çok düşük düzeyde gerçekleşir bir miktar moleküler yönelme sağlanır. Bu da akrilik üretiminde yeterli mekanik performansa ulaşılmasını sağlar.

Söz konusu polimer ister ergimiş halde ister eriyik yani, çözelti halinde olsun, eğer sıvı kristal özellikte ise sünme



Şekil 1. Lyotropik Sistem Ürünü Olan Kevlar Lifinin Çok Yüksek Moleküler Yönlenme Nedeni ile Düğümleme Neticesinde Katmanlara Ayrılarak Tahrip Olması



Şekil 2. Termotropik Bir Polyester Lifinin de Kevlar ile Aynı Sıvı Kristal Esasla Üretilmesi, Onun da Düğümlenme Sırasında Katmanlara Ayrılarak Tahrip Olması Neticesini Doğurur

deformasyonu bütün moleküllerin yönlenmesi ile son bulacaktır. Bu sayede ulaşılan mekanik performans teorik hesapla bulunan değerlere yaklaşmıştır.

Yönlenme farkı klasik yolla üretilmiş lifleri esnek yaparken, sıvı kristal polimerlerden üretilmiş tam yönlenmeli lifleri sert çubuk formundadırlar ve düğümlenemezler;

zira bir ağaç dalı ile aynı olan yapıları düğüm stesine dayanamaz ve aynen düğüm atılan bir ağaç dalı gibi katmanlara ayrılarak parçalanırlar. Bu nedenledir ki uygulamada esneklik gereken yerlerde çok kısıtlı kullanılabilirler. Günümüzün bir çok uygulamasında olduğu gibi genelde epoksi bir matris içinde kompozit yapılara dönüştürülüp kullanılırlar.

Yuvarlanma deformasyonu: Bir kalıba enjekte edilen polimer kütlesi sünme deformasyonuna yer yer uğrasa da, akış sırasında polimer zincirinin bir kısmının diğer kısmından daha hızlı hareket etmesi onun yuvarlanmasına yol açarak farklı bir moleküler morfolojinin oluşmasını sağlar. Enjeksiyonla üretilen plastik eşyaların iç yapıları bu kaderi paylaşır.

Kauçuk davranışı: Tabii kauçuklar kauçuk ağacının bir ürünüdür. Moleküler yapısı kristal meydana getirmesine elverişli değildir. Kauçuk yapılar, tam anlamıyla birbirlerine arap saçı gibi dolaşmış ve herhangi bir tanımlanabilir düzeni olmayan, düzensizlik ölçüsü entropinin tavan yaptığı morfolojik sistemlerdir. Bu sistemlerin günlük hayatımızda doldurulamayacak bir yeri vardır. Otomobilinizin lastiğini ya da daha basiti paket lastiğini düşünün. Bunların elastik davranışı olmasaydı ne yapardık?

Tabii kauçukların kalitesine ulaşamamış olmasına rağmen dünya ihtiyacının önemli bir kısmı daha da ucuz olan sentetik kauçuklarla karşılanmaktadır. Pahalı ve başarılı otomobil lastiklerinde tabii kauçuk nisbeti daha yüksektir ve yol tutuş performansı da o ölçüde daha iyidir.

Kauçuk molekülleri bir gerilime tabi tutulduklarında sünnerler ve onları sündüren enerji sünme sırasında deforme olan atomları birbirine bağlayan konumlandırıcı bağların gerilmesi ile olur. Kauçuk özellik taşımayan moleküllerde konumlandırıcıların parçası oldukları molekülle olan doymuş bağ irtibatları, ki doymuş bağ tek bağ demektir o segmanın dönmesini mümkün kılar. Eğer o bağlantı doymamış yani çift bağ olsaydı dönmeye izin vermeyecekti. Dönmesi mümkün olmayan bağlar stres altında gerilirler ve onları deforme eden enerji bükülen bu bağlarda stoklanır. Deformasyonu sağlayan stres ortadan kalkınca bağ eski konumuna yani açısına dönerek elastik malzemeyi de eski dış görünüşüne ulaştırır. Bu eski hale dönüşümün yakıtı, bağlarda stoklanmış olan enerjidir.

Aslında ağaçtan alınan öz su yani lateks molekülleri, "line-

er random coil" formundadırlar ve sahip oldukları elastik özelliklerini gösterebilmeleri için birbirleri ile vulkanizasyon denen kimyasal bir reaksiyon ile irtibatlandırılırlar. Aksi halde deformasyon ile akarak başka bir noktada su kut sağlarlar yani minimum enerji konumuna giderler.

Vulkanizasyon kükürt ve karbon siyahı ile yapılır. Çift kükürt bağları açılarak kauçuk molekülünün reaksiyon noktalarını birbirlerine bağlarlar. Bu sayede akma oluşamaz ve deforme olan kauçuk eski haline döner. Vulkanizasyon oranı, kauçuğun sertliğini ya da sünebilirliğini belirler. Eğer çok fazla vulkanize edildi ise kauçuk deformasyonu otomobil lastiğinde olduğu gibi oldukça kısıtlıdır. Az vulkanize edildi ise bir paket lastiği gibi neredeyse % 500 civarında süner!

Kauçuk sistemlerin bilinmesinde yarar olan bir başka tepkisi de sünme sırasında olan enerji transferleridir. Kaotik morfolojisi sükut halinde olan kauçuk minimum enerji seviyesi oldukça yüksektir. Sündürüldüğü zaman bünyesinde bağ açılarında stoklanan geri dönme enerjisi dışında, moleküler mesafeler nedeni ile taşıdığı enerjiyi sünme sırasında atomlarının birbirlerine yaklaşması neticesinde termodinamik gereği atılır. Yani sündürülen kauçuk ısınır. Serbest bırakılan ise etraftan az önce attığı enerjiyi emdiği için soğuk hissedilir. Ama eski forma dönüşü sağlayan enerji "recoil" enerjisi bunun dışındadır.

6. ÜRETİM SİSTEMLERİ

Ergimiş bir polimer kütlesi dar bir borudan yüksek basınç sağlayan bir pompa marifeti ile geçirilerek diğer tarafa püskürtülürse neler olabileceğine bir bakalım. Eğer polimer zincirlerimiz lineer ise diğer tarafa çıkan jet fışkırama hızından 150 katı civarında daha yüksek bir hızla çekilerek soğutulursa elimizde molekülleri uzun ekseni yönünde kısmen yönlendirilmiş bir lif oluşacaktır. Bu ham lifi camı geçiş sıcaklığının az üzerinde sündürüp soğutursak yüksek yönlendirilmiş bir lif üretmiş oluruz. Bu lifin kopma kuvvetini üretildiği polimerin zincir uzunluğu yani molekül ağırlığı belirleyecektir. Eğer lineer polimerimiz bir çözelti olarak püskürtüldü ise bu sefer lif oluşumu ve katılma çekim hız farkı ve soğutma ile değil ama çözücünün gücünün kırılması ile olur. Bu da jetin çözücünün seyreleceği bir banyo içine püskürtülmesi ile sağlanır. Katılan lif, püskürtme hızı civarında banyo içinde çekilerek sarıma gönderilir. Çok yavaş bir işlemdir.

Eğer lif oluşturan polimer sıvı kristal özellikteyse, üretim sırasında tüm moleküller akış yönünde paralel hale geleceklerinden, oluşan lif bir ağaç gövdesindeki gibi çok yüksek düzeyde yönlendirilmiş olacaktır.

Üretilen lifin polimeri poliakrilonitril ise, (PAN) ona karbon omurga bahşetmiş olacağından uygun oksidasyon, piroliz ve karbonizasyon aşamalarından geçirilerek karbon lifi üretilir. Halen günümüzün en gözde polimerik matiks takviye malzemesidir.

Polimerimiz bir ekstruder marifeti ile eritildikten sonra kalıplara basılırsa, enjeksiyonla üretilmiş şekilli eşyalara ulaşmış oluruz.

Ya da macun halinde polimer kalıplara preslenip ısıtılırsa, kalıp içinde onu üç boyutlu bir polimerik sisteme ulaştıracak reaksiyonlar oluşarak bakalit ve benzeri termoset ürünler üretilebilir.

Proses teknikleri bunlarla sınırlı değildir. Bir kaç teknik daha vardır ama yazı amacı dışına taşacaklarından onlardan bahsedilmemiştir.

7. SONUÇ

Gelişmesi devam etmekte olan ve artık amaca yönelik polimerlerin tasarlanabildiği ya da nihai ürünün gereken özelliklerine göre pigment ya da minarallerle takviye edilmiş ürünlerin tasarlandığı, kauçuk ya da epoksi polimer matrikslerin yine polimer olan filament formunda takviye elemanları ile kuvvetlendirildiği tümleşik yapıların uygulama amaçlarına yönelik üretilerek çok iddialı mühendislik projelerinde büyük başarı ile kullanıldığı polimer dünyasına hoş geldiniz.

KAYNAKÇA

1. **White, J. L ve Fellers, J. F.** 1978. 'Synthesis, characterization, rheological, and fiber formation studies of p-linked aromatic polyamides', Journal Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium, 33. 137.
2. **Flory, P. J.** 1956. 'Statistical thermodynamics of semi-flexible chain molecules', Proceedings of The Royal Society, London, A234, 73.
3. **Kantor, S. W. ve Holub, F. F.** General Electric, U.S. Patent 3.036.990, 1962.
4. **Jackson Jr., W. J.** 1980. 'Liquid Crystal Polymers. IV. Liquid Crystalline Aromatic Polyesters', British Polymer Journal, Volume 12, p. 154-162.