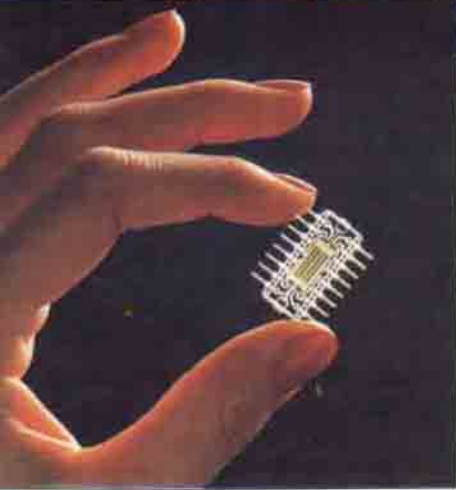


Dayanıklı, sert, hafif, ucuz, çok işlevli...

Polimerler



İnsanoğlu, yüzyıllardır yeni ve geliştirilmiş özellikleri bulunan malzemelerin hayali ve özlemi içindedir. Bu malzemelerin, çelikten daha hafif ve dayanıklı olması; gerektiğinde bakırdan çok daha iyi iletkenlik göstermesi beklenmektedir. Yirminci yüzyılın sonlarına yaklaştığımız bugünlerde, böyle "harika" bir malzemenin pek de ütopya olmadığı, halen uygulanan bazı örneklerden anlaşılmaktadır. Bu "harika" malzeme, polimerlerden oluşmaktadır.

Güneri Akovalı
ODTÜ Kimya Bölümü

DOGAYA dikkatlice bakıldığında, polimere dayalı malzemelerin doğa tarafından da tercih edildiği ve "el üstünde" tutulduğu görülecektir. Bu konuda verilebilecek birçok örnek arasında insan vücut yapısını oluşturan proteinlerin yanında doğada bolca yer alan selüloz ilk akla gelen örnekler arsında. Doğada, yaşamın başlangıcından beri yer almakta olan bu "doğal polimer" örneklerinin tanımlanmaları ve yapısal olarak anlaşılmasının yanı sıra benzerlerinin "sentetik olarak" üretilmeye başlanması, ancak 1800'lü yıllarda mümkün olabilmiştir. Bugün, ağırlıklı olarak polimerleri kullanmakta olan uzay veya elektronik sanayiinin baş-

lica varolma nedeni, şüphesiz bu "harika malzeme" dir. En yaygın olarak kullanılan ve yakın çevremizde tanıdığımız örneklerinin yanı sıra, polimer malzemenin çeşitli ve çok değişik kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlara, plastik, lastik veya kauçuk olarak çeşitli isimler veriyoruz.

Plastik Çağı

İnsanoğlunun; taş, tunç ve demir çağını yaşamından yüzyıllar sonra "yüksek teknoloji" çağına girdiği bilinmektedir. Özellikle 1800'lü yıllarda başlayan ve alabildiğine hızla gelişen bu yeni dönemle birlikte yaşamımıza giren yepyeni maddeler

arasında plastikler, önemli bir yer tutmaktadır.1980 yılında, hacimce üretilen ve tüketilen plastik miktarının toplam metal üretim ve kullanımından fazla olduğunun anlaşılması ile, plastiklerin hayatımıza ne denli karıştığı kolaylıkla anlaşılmaktadır. Bu nedenle, bir çok bilim adamı gibi bizim de çağımıza "plastik çağı" demek; pek yanlış olmayacaktır.

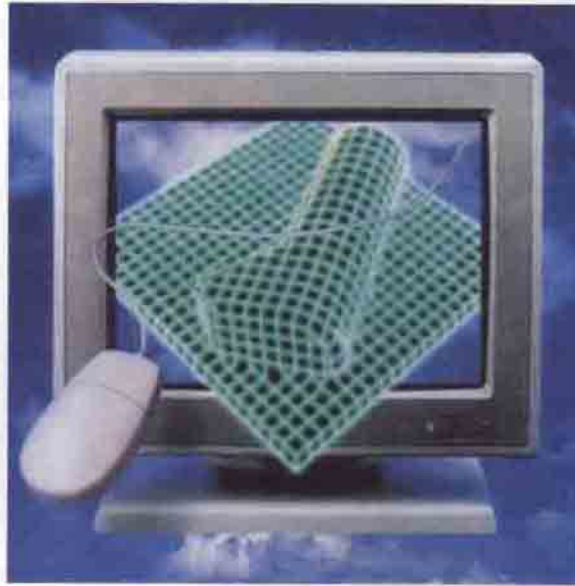
Yunanca "plastikos" yani "biçim vermek"ten türeyen plastik sözcüğü, bir anlamda "elle yoğrulabilen, istenen biçimi alabilen madde" demek. Ansiklopedik anlamı ile plastik; ilgili cerrahi uygulamalarda, topografya ve güzel sanatlar başta olmak üzere birçok alanda sıklıkla kullanılan bir sözcük. Ayrıca günlük hayatımızda kullandığımız "su bidonu" veya "poşet" gibi çeşitli malzemelere de, yine kısaca "plastik" diyoruz. Bu yazının amacı, malzeme olarak tanımlanan plastikleri ve bunların ana yapı taşları olan polimerleri kısaca tanıtmak olacaktır.

Plastikler, Polimerler

Plastikler, modern yaşamın vazgeçemediğimiz temel maddelerinden biridir. Plastik ansiklopedisi, "içinde dolgu maddesi, boya ve diğer çeşitli katkıları bulunan polimer malzemenin, kalıplanıp işlenmiş, kullanıma hazır şeklini" plastik olarak tanımlar. Anlaşılacağı üzere, plastiklerin ana yapı taşları; yukarıda da belirtildiği gibi, polimerlerdir ve bir plastik malzemenin temel özelliklerinin büyük ölçüde içindeki polimerlerce saptanacağını düşünmek yanlış olmayacaktır. Bir plastik malzemenin ne kadar yumuşak veya sert olacağı, mekanik özellikleri, dayanımı gibi birçok unsuru, şüphesiz malzemeyi oluşturan polimerler sınırlandırır. Böylece, yaşamımızın hemen her safhasında, çeşitli nedenlerle kullandığımız plastiklerle, bir anlamda polimerleri de bolca kullanmakta olduğumuz anlaşılıyor.

Çevremize dikkatlice bakalım: üzerinde oturduğumuz koltuk (büyük olasılıkla yapay deriden yapılmıştır ve PVC-Polivinilklorür- polimerlerini içerir), koltuğun içindeki sünger dolgu (poliüretan polimerleri), ayacağımızın al-

tındaki halı (akrilik), camdaki perdeler (poliester), gözlük kılıfı (selüloz asetat) gibi örnekler hep polimerlerden oluşmaktadır. Bu örnekleri, alabildiğine artırmak mümkündür. Petrole dayalı olarak ve insanoğlunun ürettiği bu "sentetik polimer"lerin dışında; canlılar doğasının da, yukarıda belirtildiği gibi, "doğal polimerlere" dayandığını hatırlamak yerinde olacaktır. Dolayısı ile polimerlerin egemenliği, bizzat vücudumuzdan başlayarak (yumuşak dokular, saçlar, gibi) geniş bir alana yayılmaktadır. Günümüzde, doğal ve yapay olarak toplam 30 000 civarında değişik polimer türü olduğu bilinmektedir. Biz, yakın çevremizde bunlardan ancak 5 veya 10 tanesi ile etkileşme içindeyiz



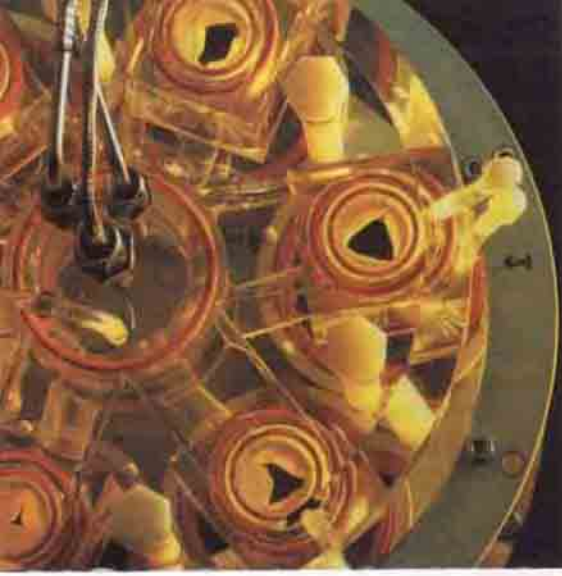
ve polietilen, PVC, PET, poliester, naylon, teflon... isimleri bize bu açıdan hiç yabancı gelmeyecektir. Yukarıda sıraladığımız altı örnek için, bir seri farklı kullanım yerleri aklımıza gelmekte. Örneğin poşet için PVC veya teflon değil, polietileni kullanıyoruz. Suni deri yapımında polietilen değil, PVC ideal olarak kullanılmakta. Perdelik kumaş veya şişe olarak kullanımda ise polietilen aklımıza dahi gelmiyor, poliesterleri kullanıyoruz. Mutfaklarımızda yağ kullanmadan biftek veya yumurta pişirmek istediğimizde ise, yüzey özellikleri nedeni ile yapışmayan "teflon tava"lar kullanıyoruz. Sıralanan altı farklı polimerin, birbirinden farklı olan çeşitli uygulama ve kullanım yerleri bulunuyor. Kullanım sınırlarını ve değişik malzeme özelliklerini ise, her birini oluşturan polimerlerin farklılığı belirliyor. Bu so-

nuca, bilinen 30 000 farklı polimer molekülünün mevcudiyeti eklenirse; kullanım yerleri ve özellikleri farklı ne kadar büyük bir "polimer ailesinin" bulunduğu ve bunların ne kadar geniş bir "özellik yelpazesine" sahip oldukları anlaşılacaktır. Bu kadar zengin bir özellikler yelpazesine, başka hiç bir malzemedede rastlanmamaktadır.

Polimer Nedir?

Polimer kelimesi, Yunanca "polimeros", yani "çok parçalı, çok bireyli" anlamındadır. Polimerler, tekrarlanır birimlerden oluşan büyük moleküller içerirler. Büyük moleküller, bu sistemlere diğerlerinden farklı birçok üstün özellik kazandırabilmektedir. Bilinen diğer malzemelerde, sistemleri oluşturan molekül veya atomlar çok daha küçük boyutlarda bulunurlar. Polimerlerde ise, bu bireylerin birbirlerine sağlam bağlarla bağlanarak uzun ve büyük moleküller oluşturmaları söz konusudur. Bu polimer molekülleri, normal molekül boyutlarından büyük olmalarına karşın yine de ışığın dalga boyundan çok küçük olduğundan, gözlenemezler. Molekül boyutları ile ilgili bir örnek verelim.Çapı, 2.5×10^{-10} m olan bir demir atomu düşünelim. Bu atomu bir nokta ile gösterelim. Aynı ölçekte, (nokta = 2.5×10^{-3} m) bir teflon molekülünü dikkate alırsak bunun büyüklüğü 127 m olacaktır. Bu dev polimer moleküllerinin oluşturduğu plastikler ise; kullanım kolaylıkları, ucuzluk ve dayanımları, kolay işlenebilme gibi özellikleri nedeni ile kağıt, karton, cam, demir, pamuk gibi ürünlerin yerini almakta, ayrıca enerji, sulama, ulaşım gibi çeşitli projelerde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Polimer moleküllerine has uzun zincir yapısı nedeniyle, polimer malzemelerin yoğunlukları, bilinen diğer malzemelere kıyasla, küçüktür. Bu nedenle plastiklerde yoğunluk değerleri, genellikle $0.9 - 1.4 \text{ g/cm}^3$ sınırlıdır. Polimer zincirine ağır elementler (örneğin, F; Florür) eklenmesi halinde ise, yoğunluk bir miktar artabilir (politetrafloro etilen polimer moleküllerinden oluşan Teflon için bu değer 2.2 dir.).



Oysa metallerde yoğunluk değerleri çok daha yüksektir (bakır için 8.9; çelikte 7.6 iken en hafif metal olarak bilinen alüminyumda 2.7 g/cm³). Bu ise, alüminyuma kıyasla, PVC (polivinilklorür) malzemenin (yoğunluk: 1.38) iki kat daha hafif olması demektir. Polietilen ile kıyaslandığında (yoğunluk: 0.91

- 0.96), bu oranın, daha da büyük olması beklenecektir. Plastik malzemelerde yoğunluğun az olması, hacim bazında düşünüldüğünde, önemli üstünlükler sağlamaktadır. Bu nedenle, ağırlığın kritik olduğu bütün sektörlerde olduğu gibi, örneğin uzay ve otomotiv sanayilerinde de plastik malzeme vazgeçilemez bir eleman olarak kullanılmaktadır. Her kilogram ağırlık azalmasının yakıt sarfiyatında önemli düşümlere yol açtığı bilinen bu sektörlerden, örneğin otomotiv için, 1975'li yıllarda ortalama ağırlıkların 900 kg'dan 1985'lerde 760 kg ve 1992'de ise 720 kg değerlerine inmesi; şüphesiz plastik malzeme kullanımının artması ile mümkün olmuştur. Yakın gelecekte, plastik malzeme

kullanımının daha da artması ile, otomobillerde ek bir 100 kg daha hafifleme hedeflendiğini belirtmek gerekir. Otomobillerde özellikle iç aksam ağırlıklı olmak üzere; gövde, motor-transmisyon elektrik ve kontrol ile şasi gibi yerlerde uygulanan plastiklerin toplam uygulama miktarı, günümüzde otomobil ağırlığının %10'unu geçmiştir. Plastiklerin bu özelliğinden yararlanarak otomobillerin motor bloklarının da plastikten yapılması fikrinin, yüksek ısılara dayanımlı polimer malzeme geliştirilmesi ile yakın gelecekte gerçekleşmesi olasıdır ve nitekim bu konuda bir yarış otomobilinde yapılan uygulama, kısa süreli kullanımlar için olağanüstü üstünlükler sağlamış bulunmaktadır. Hafiflik ve dayanım, aynı şekilde, uçaklarda büyük önem taşımaktadır. Karbon elyaf ile pekiştirilmiş kompozit polimer yapılar, uçak gövdesinin çeşitli

Polimerik Biyomateryaller

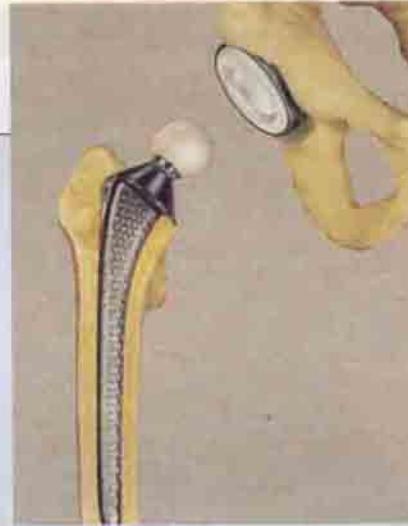
Vasif Hasirci
ODTÜ Biyoloji Bölümü

Hastalıklar ve sakatlanmalar insan vücuduna hep zarar vermiş, tıp ise bu süreçlere tanı koyma, tedavi etme ve hatta baştan engelleme yolunda çaba göstermiştir. Ancak yine de vücudun bazı kısımlarının şekil ve işlevlerini kaybetmelerine engel olunamamış, bu nedenle de bu olumsuzlukları giderme çabaları tarih boyunca hep sürmüştür.

Bu alanda somut gelişmeler ancak 1960'lardan itibaren, malzemelerde, üretim teknolojilerinde ve ameliyat tekniklerinde kritik bir düzeyin üzerine çıkılması ile sağlanmış ve biyomaterial adı verilen biyomedikal amaçlı malzemeler günlük yaşamımızda yerlerini almışlardır. Bugün bu malzemelerin kullanımını dünya piyasalarında 10 milyar doların üstünde bir ticaret hacmine ulaştırmıştır.

Biyomedikal malzemelerin taşınmaları gereken ilk özellik biyouyumluluktur (biocompatibility), yani vücutta doğrudan veya dolaylı yolla temas etmesi gereken bu malzemeler, toksik ve kanser yapıcı olmamalı, alerjiye yol açmamalıdır. Kanla doğrudan temas eden yapay damar, kalp kapakçığı, kalp, kateter, böbrek ve kalp-akciğer makineleri gibi kullanımlarda kanın pıhtılaşmamasına yönelik özellikler de biyouyumluluğa ek olarak biyomateryallerden beklenir. Biyomateryaller, ayrıca, vücutta bulunmamalı (ancak, belli kullanımlar bozunurluğu özellikle gerektirir) ve fiziksel özellikler açısından (yoğunluk, esneklik, sertlik vb.) yerine geçeceği ya da işlevini üstleneceği dokuya benzer olmalıdır.

Biyomateryal olarak kullanılacak malzeme tipleri metaller, seramikler, doğal malzemeler (canlılardan elde edilen organ, doku parçaları ya da kolajen, selüloz gibi maddeler), sentetik polimerler ve



bu dört gruba ait maddelerden birden fazlasının bir arada kullanılmasıyla oluşturulan kompozitlerdir. Vücutun büyük bir yüzdesinin su olduğu ve dokuların oldukça esnek (viskoelastik) bir yapıya sahip oldukları, buna karşılık metal ve seramiklerin esnek olmadıkları, sert oldukları ve özellikle yoğunluklarının suya göre çok yüksek olduğu hatırlanırsa bu malzemelerin yoğunluk biyomateryal kullanımları için iyi bir seçenek oluşturmadığı görülür. Buna karşılık sentetik polimerler yoğunluklarının dokunun değerine çok yakın olması yanında, içinde çok su tutabilen ancak mekanik gücü çok düşük hidrofilik polimerler (hidrojeller) ile hiç su tutmayan, yük kaldırmaya uygun, yüksek yoğunluklu polimerler arasında geniş bir özellikler spektrumu sunabilmektedirler. Ayrıca polimerlerin bir çok değişik kimyasal kompozisyon ve biçimde yapılabilmesi, çok değişik kaynaklardan elde edilebilmeleri (petrokimya ürünü, mikrobiyolojik kökenli, canlı dokusu kökenli), üretim teknolojisinin çok gelişmiş olması, çok sayıda ve çok karmaşık tasarımların kolaylıkla gerçekleştirilebilmesi bunların yapay doku, organ veya cihazların yapımında tercih edilmesine yol açar.

Biyomateryallerin kullanım yerleri tüm vücut dışında, kısmen vücut dışında, ya da tamamen vücut içinde olabilir.

Örneğin yapay kalp, kalp kapakçığı, kalp des-

tek araçları, göğüs ve diş implantları, katarakt için intra oküler lensler, damatlar, omuz, kalça, eklem protezleri, bazı uzun süreli ilaç salım sistemleri (özellikle doğum kontrol amaçlı), eklem protezlerinin ya da dikilmeye uygun olmayan dokuların tedavilerinde kullanılan biyolojik yapıştırıcılar tamamen vücut içinde kalan ve normalde bir daha çıkarılması planlanmamış biyomateryal tiplerindedir.

Kalp-akciğer cihazında, hemodiyaliz sistemlerinde kullanılan polimerik membran ve kateterler, karkütler ile vücut içi bilgi toplama (sıcaklık, pH, glikoz miktarı vb.) yönelik bazı biyosensörler ise vücut içi ile dışı arasında uzanmaktadır.

Kontakt lensler, yapay deri, derinin dış yüzeyinden vücut içine uzun sürelerle ve sabit düzeyde ilaç salınan kontrollü ilaç salım sistemleri (nitrogliserin gibi kalp ilaçları, skopolamin gibi mide bulantısı ilaçları), göz kapağı içine yerleştirilen ilaç salım sistemleri (glakom için atropin) ya da kozmetik amaçlı yapay doku malzemeleri tamamen vücut dışı kalan polimerik biyomateryalleri oluştururlar.

Biyomedikal amaçlı polimerlerin genellikle biyolojik ortamda bozunmadan kalmaları istenirse de bazı uygulamalar bunun dışında kalır. Kalça protezinin eklem bölgesinde, seramik ve metal kısımların birbirine zarar vermesini önlemek ve sürtünmeyi azaltmak amacıyla kullanılan polimerin biçim ve yapısını hastanın kalan yaşamı boyunca koruması istenir. Beri yandan kırık tedavisi amacıyla kullanılan polimerden yapılmış bir vidanın kırık tedavi olduğunda ya da vücutta uzun süreyle ilaç (kan pıhtılaşmaması için heparin, doğum kontrolü için hormon vb.) salınması amacıyla yerleştirilen kontrollü ilaç salım sistemlerinin içerdikleri aktif madde boşalıp işlevleri sona erdiğinde kalan boş polimerik maddenin vücuttan çıkarılması gerekmemesi için vücutta yerleştirildiği noktada kendiliğinden parçalanması tercih edilir. Bu nedenle de kalça protezinde vücutta parçalanmayan, yüksek yoğunluklu polietilen kullanılırken diğer örneklerde poliakrid, poliglaktid, polihidroksibütirik asit gibi vücutta bozunun

yerlerinde ve iç akşamda giderek artan oranlarda kullanılmaktadır. Hafif ve dayanımlı kompozit polimer malzeme uygulaması, gayet kritik noktalarda (örneğin helikopter pervanelerinde) dahi halen başarı ile yapılmaktadır. Bir uçağın işletme masraflarının %55'inin yakıt giderleri olduğu bilinmektedir. Son 30 yılda uçaklarla yolcu taşıma kapasitesi ve uçağı havalandırma gücünün yaklaşık 6 kat arttığı; bunun ise uçak motor ağırlıklarını 2-3 kat büyüttüğü düşünülürse; yakın gelecekte kaldırma gücü/ağırlık oranının, askeri jet uçaklar için planlanan 10:1, 2000 yılına kadar ise 15:1 oranının ticari uçaklar için de düşünölmeye başlanacağı anlaşılr. Boeing 747'yi, 2000 yılına kadar yeni mo-



delleri ile değıştirmek için üzerinde çalışılan "trans century subsonic transport" projesinde yeni uçaklarda %40 hafiflik esas alınmaktadır. Günümüzde ileri polimer kompozit malzemeler kullanılarak, uçak ağırlığından ortalama %25-30 kazanım mümkündür. Çelikten daha dayanımlı ve titanyumdan daha sert, hafif ve ayrıca sıcaklıkla genleşme derecesi az olabilen; sestem hızlı (örneğin Mach 3.5) uçaklarda problem yaratan yüksek yüzey sıcaklıklarından iyi izolasyon sağlamaları ile polimer kompozit kullanımı büyük avantajlar sağlamaktadır.

Polimer endüstrisinin dinamik yapıda olmasında bir diğere önemli etken de, ekonomik açıdan düşünöldüğünde şüphesiz, birim hacim bazında düşün-



Darbe dayanımlı sağlam plastik kask'lar. Bazı türleri kurşun geçirmiyor.



"Enerji", Reebok tarafından geliştirilen ve özel yapısı ile %30 daha kolay kullanılan bir "koşu ayakkabısı"

(ancak bozunma ürünleri toksik olmayan) polimerler seçilir.

Polimerlerin bunca çeşitli amaca hizmet verebilecek zenginliklerinin yanında içerdikleri bir olumsuzluğu da belirtmeden geçmemek gerekir. Bozunmamaları (vücut ortamının etkisiyle, sıcaklık ve pH nedeniyle, vb) için yapılmış olan kimyasallar yanında üretim sırasında içlerinde kalabilen bazı reaksiyon başlatıcı ürünleri ve polimerik ürünlerin üretim kolaylıklarını için eklenen bazı maddeler zaman içinde vücut ortamına sızma potansiyeli taşırlar. Bu nedenle biyomedikal polimerler ve onlardan yapılan cihaz ve sistemler biyoyumulluklarını belirlemek amacıyla in situ, in vitro, in vivo ve klinik deneme protokollerine uygun olarak çok zorlayıcı koşullarda denenmektedirler.

Bazı Önemli Polimerik Biyomateryaller

Kardiyovasküler Alan

Pacemaker, kalp kapakçığı, kateter, yapay damar, intraaortik balon, yapay kalp, kalp destek cihazları

Tek Kullanımlık Malzemeler

Kan toplama torbaları, kateterler, torbalar

Oftalmolojik Kullanımlar

Günlük yumuşak kontakt lensler; uzun süreli yumuşak kontakt lensler; bir kullanımlık (disposable) yumuşak kontakt lensler; sert kontakt lensler; sert ve gaz geçirgen kontakt lensler; intraoküler (katarakt) lensler.

İlaç Salım Sistemleri

Doğum kontrol hormonları; kalp hastalıkları ilaçları; glaukoma karşı ilaçlar; antihistaminikler; analjesikler; anemi için demir.

Yapay Yumuşak Doku

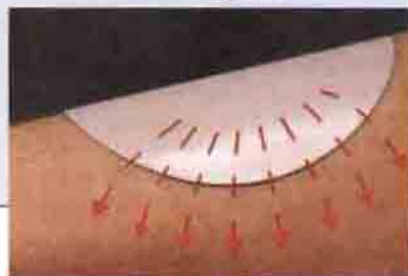
Deri ve yara örtüleri; göğüs protezleri; kozmetik amaçlı yanak, kulak gibi yumuşak dokular; tendon ve ligament.

Sert Doku Protezleri

Kalça protezleri; diz, omuz, bilek, dirsek, parmak eklemi protezleri.

Bazı Biyomedikal Polimerlerin Kullanımları

Polimer Tipi	Kullanım Alanları
Silikonlar	Yumuşak doku (göğüs, yanak, vb.), kan ve sıvı borular, kalp destek cihazları, implant kaplamaları, yarı geçirgen ve yumuşak kontakt lensler, kontrollü ilaç salımı
Polietilen	Eklemeler
Polimetil metakrilat	Sert kontakt lensler, intraoküler lensler, diş dolguları, kemik yapıştırıcılar
Polivinil klorür	Tıbbi borular, sıvı ve kan torbaları
Polietilen tereftalat	Kan damarları, kalp kapakçık halkası örtüsü
Polüüretanlar	Kalp destek cihazları, kanla temas yüzeyleri
Polikarbonat	Yarı geçirgen sert kontakt lensler, yapay kalp bölmeleri
Polihidroksietyl merakrilat	Yumuşak kontakt lensler, yank örtüleri, bioelektrodlar, kontrollü ilaç salımı
Polivinil piroolidon	Kan hacmini artırıcı, yumuşak kontakt lensler
Polisiyano akrilatlar	Yumuşak ve sert doku yapıştırıcıları
Selüloz Türevleri	Yarı geçirgen kontakt lensler, membranlar, kontrollü ilaç salımı



nöldüğünde, polimer üretimi için kullanılması gerekli enerji miktarıdır. Metal malzemeler için gerekli enerji ile plastik üretimi için gereken değerler arasında önemli farklar vardır ve bu değerler, plastikler lehine 2 ila 5 kez daha azdır.

Plastik malzeme kullanmanın hemen akla gelebilen diğere bazı üstünlükleri arasında, polimerlerin elektriksel yalıtkan olmaları da sayılabilir. Elektrik tellerinin etrafında yalıtkan kılıf veya elektrik düğmelerinde doğrudan yalıtkan olarak kullandığımız polimer malzemesiz bir elektronik sanayi acaba mümkün olabilir miydi? Günümüzde polimerlerin belirtilen yalıtkan/antimanyetik özelliklerinden yararlanarak çok çeşitli ve değışik uygulamalar yapılmaktadır. Bu uygulamalarda, çok küçük boyutlardan (mikroçip) büyük boyutlara kadar (polimerlerin antimanyetik özelliklerinden yararlanarak İngiliz donanması için hazırlanan mayın tarayıcı gemi gövdeleri gibi), çeşitli örnekler de bulunmaktadır.

Fotonik (Photonics), elektronığın paraleli olan, "bilgi depolama, üretme, nakletme ve haberleşme amacı ile" elektronların yerine fotonların kullanıldığı bir bilim dalıdır ve bu konuda da yeni bazı polimerik aktif sistemler başarı ile kullanılmaya başlanmıştır. Hoechst şirketi, florpolimer/akrilik esaslı olarak geliştirdiğı ve "infolit" adını verdiği yeni bir polimer optik elyafı piyasaya sürmek üzeredir. Özellikle haberleşme ve bilgisayar sektörlerinde hafifliği yanında



çok küçük oranda enerji kaybına yol açtığı için geleceğin, "polimer optik elyaf" yoğun bir dönem olması beklenmelidir.

Basınca hassas, basınca maruz kaldığında bu basıncın değeri ile orantılı elektrik akımı üretebilen sistemler (Piezoelektrik sistemler), son yıllara kadar sadece seramik malzemeler kullanılarak yapılabiliyordu. Seramiklerin kırılabilirliği ve şekillendirmedeki problemler nedeni ile yeni bir arayışa giren araştırmacılar, bazı polimer sistemlerinin piezoelektrik özelliklerini iyi bir şekilde taşıdıklarını bulmuşlar ve bu yeni uygulama alanı ile polimer malzemeleri; "dokunma ile hissedebilen yapay deri" geliştirerek bunların "robot"larda uygulanmasına başlamışlardır.

Sıvı kristalleri, özellikle "optoelektronik" uygulamalarında yaygın

olarak kullanıyoruz. Bu bilimsel ve pratik olarak sayısız önemli özellikleri bulunan sistemleri, polimerleri kullanarak yapmak mümkün. Polimer sıvı kristaller ise, yüksek modüllü özel mühendislik plastikleri ve elyafı olarak ilgi çekiyor. Polimerik sıvı kristallerin, yine optoelektronik ve "display" amaçlı kullanımlarının daha etkin şekilde yapılması da olası.

1995 yılında yapılması planlanan 64 MB DRAM'larda gayet küçük (0.5 mikron = 5×10^{-4} mm) bilgisayar çip'leri (yongaları) nin kullanılması planlanıyor. Bu boyutlarda çip imali ve elektronik entegre devrelerinin yapılabilmesi, ancak özel polimer fotorezist malzemelerin kullanılması ile mümkün olabilecektir.

Polimer malzemelerin tıptaki uygulamaları da epey yaygındır ve artmaktadır. Vücut dokuları ile uyum sağlayabilen bazı tür polimerler, yapay organ olarak geliş-

tirilmektedir. Örneğin "Jarvik serisi" yapay kalplerin yanısıra, ameliyat yapıpıştırıcıları/iplikleri, çeşitli protezler, kozmetik ve diyaliz sistemlerindeki ve "kontrollü ilaç salımı" ile ilgili uygulamaları ile polimerlerin, bu alanda da rakipsiz olduğu vurgulanmaktadır.

Polimer malzemelerin elektrik, ısı ve sese yalıtkan olması avantajı çeşitli uygulamalarda geniş ölçüde kullanılmakta iken; polimerleri tam tersine "elektrikçe iletken" hale getirmek de mümkündür. Kısaca "iletken polimerler" olarak tanımlanan ve son yıllarda hızla gelişmeye başlayan bu sistemlerle, en iyi iletken olarak bilinen "bakır"

dan çok daha iyi bir şekilde elektrik akımı iletilebilmektedir.

Hafif, çok etkin bir şekilde elektrik iletebilen ve dayanımlı bir polimer malzeme... İşte geleceğin yeni ve ileri polimer malzemelerinden bir diğeri!



Elektronikte Polimerler

Yusuf Yağcı
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bugünkü modern yaşamı gerçekten "modern" hale dönüştüren kimyasal ürünlerden en önemlisi polimerlerdir. Londra Royal Kimya Derneği Başkanı Lord Todd'a "kimyanın bilime, topluma bugüne kadar yaptığı en büyük katkı nedir?" diye sorulduğunda verdiği yanıt:

Günlük yaşamımıza en önemli etkiyi yapan polimerizasyonun geliştirilmesi, belki de kimyanın sağladığı en büyük katkıdır diye düşünüyorum. Dünya, yapay elyaf, plastik elastomerler, vs. olmasaydı çok farklı bir yerde olurdu. Elektronikte bile, elektrik yalıtımı (insulation) olmadan ne yapabirdiniz. İşte yine polimerlere geliyorsunuz, olmuştur. Gerçekten de polimerler, birçok alanda olduğu gibi elektronikte de yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Evimizdeki birçok elektronik eşyanın en önemli teknolojik yönünü polimerlerin yer aldığı entegre devreler (integrated circuits) oluşturmaktadır. Mikroçipler, dopantların silikon veya galyum arsenid gibi maddeler üzerinde yayılması ya da iyon yüklemesiyle üretilir ve transistör, diod, veya kapasitörleri oluşturur. Daha sonra alüminyum ve alaşımları gibi iletken yollarla birbirine bağlanır. Bu yolların binlercesinin yer aldığı çoklu yapıdaki geniş boyutlu entegre devreler (very large scale integrated circuits) (VLSI) bir pul büyüklüğünden kü-

çüktür. 1970'li yılların başında silikon plakaların elektronik mikro devrelerde kullanılmak üzere geliştirilmesiyle, her yıl bir çip üzerindeki devre ve bir sayısı ikiye katlanmıştır. Bunun da doğrudan elektronik eşyanın örneğin bilgisayarın performansına ve gücüne yansımaları her yıl piyasaya sürülen yeni cihazlarla gözlemekteyiz.

Entegre devrelerin yeri ve şeklinin belirlendiği modeller (pattern) fotorezist denen bir teknolojik işlemle sağlanır. Fotorezist, ışık etkisiyle kimyasal ve fiziksel özelliklerinin değiştiği ve yapısında ışığa duyarlı maddeleri, bağlayıcıları içeren polimerler ve polimerik sistemlerdir. Önce fotoduyarlı polimer silikon yüzey üzerine döner kaplama (spin coating) yöntemiyle kaplanır. Vakumda kurutulmuş katı film örneği özel bir ışık kaynağı ile belirli bir dalga boyunda bir maske yardımıyla modele uygun şekilde belirli bölgeleri ışınlandırılır. Polimerin ve fotoduyarlı maddenin yapısına bağlı olarak ışık polimer zincirlerinin bölünmesine, parçalanmasına ya da birbiriyle bağlanmasıyla bir ağ yapısının (network) oluşumuna neden olur. Her iki durumda da polimerin ışınlanan bölgelerinin ilk konuma göre özellikleri değişmiştir. Örneğin, ışınlanan bölgelerin belirli çözücülerdeki çözünürlükleri değişmiştir. Daha önce çözünen polimer çözünmez hale (negatif fotorezist) veya daha önce çözünmeyen polimer çözünür veya farklı bir çözücüde çözünen hale (pozitif fotorezist) dönüşür. Böylelikle negatif veya pozitif fotorezist oluşuma göre ışınlandırılan veya ışınlandırılmayan bölgeleri bir çözücüden geçir-

me işlemiyle (development) sistemden uzaklaştırmak mümkündür. Daha sonra aşındırma (etching) işlemiyle polimer kaplı olmayan yüzeylere istenen görüntü aktarılır

(image transfer). Fotorezist polimerik yüzeyin ortadan kaldırılmasıyla binlerce devrenin küçük bir alana sığdırılabileceği silikon yüzey ele geçer. Fotorezist sistemlerde polimerin ve kullanılan maddelerin ışığa duyarlılığı, çözücüdeki işlem hızlandırılması, sadece ışık alan bölgelerin etkilenebilmesi, polimerin aşındırma işlemine dayanıklılığının artırılması gibi konularda araştırmalar yoğun bir şekilde özellikle yüksek teknolojiye dayalı firmalarda sürdürülmektedir. Bugün 0.5-2.5 mikron genişliğinde fotorezistler başarıyla elde edilmektedir.

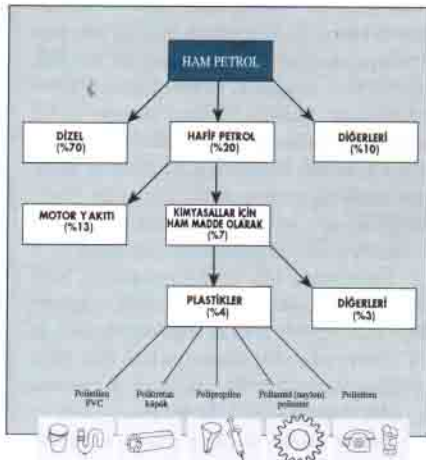
Işınlandırma ile gerçekleşen çözünürlük değişikliğinin kimyasal yönünü en çok kullanılan Novalak Pozitif Rezist üzerinde açıklayalım. Burada kresol - formaldehit kondensasyon polimeri olan novalak reçinesi bağlayıcı polimer, diazo naftokinon sulfonat esteri ise fotoduyarlı madde olarak kullanılır. Işınlandırma ile bu ester katen yapısına dönüşür ve reçine yapısında bulunabilecek su ile reaksiyona girerek bir karboksilik asit türevine dönüşür. Bu madde novalak reçinesinin çözünürlüğünü artırarak ışınlandırılan ve ışınlandırılmayan bölgelerde çözünürlük farklılığına neden olur. Fotorezist teknolojisinde değişik dalga boylarında ışık verebilen ışık kaynakları, lazer kaynaklarının yanısıra elektron yayımı (electron beam) da kullanılmaktadır.

Dünyada ve Bizde Polimer

Dünyada günümüzde yüz milyon ton'un üzerinde bir üretim kapasitesi bulunduğu bilinen polimer endüstrisi bulunmaktadır. Uygulamaların giderek çeşitlenmesi ve gereksinimlerin artması nedeniyle; bu kapasitede devamlı bir artış olmaktadır. Ülkemizde polimer üretimi, dünya üretiminin yaklaşık %1'i kadardır. Bu miktarın yeterli olmaması ve ithale dayalı önemli bir ek polimer girdisinin bulunmasına rağmen polimer tüketimimizin kişi başına olan değerleri, dünyadaki benzer değerlerin çok altındadır (VI. Beş Yıllık Kalkınma Planı ÖİK raporundan alınan sayılarla, bu değerler şöyledir: Ülkemiz: 5.63, Finlandiya: 118, ABD: 72, Japonya: 53, İtalya: 44, İspanya: 29 birim kg dir). Bu kıyaslama ise, 2000'li yıllarda plastik kullanımımızın göreceli olarak en az 5 kat artacağını vurgulamaktadır. Bir diğer anlatımla ülkemiz için yeni olarak başlamaktadır "plastik çağı"... Bütün avantaj ve sınırları ile



birlikte. Plastik kullanmanın sınırları kısmında, çok çeşitlenen "plastik atıklar" konusu ve "gıda ile temastaki plastik kapların zararlı olup olmadığı" konuları bulunacak şüphesiz. Bu konuları etraflı bir şekilde tartışmayı bir başka yazıya bırakırken, günümüzde plastik atıklara

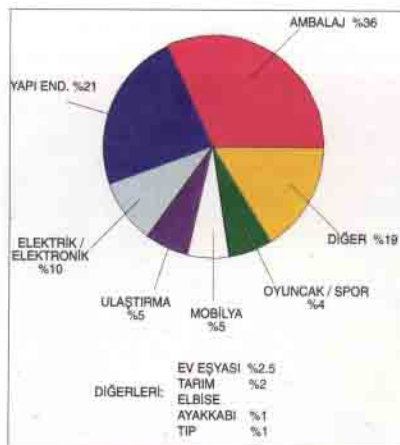


Ham petrol'den plastikler'e geçiş

"içindeki kimyasallar ve enerji değerleri düşünülerek", artık "birer altın madeni" gözü ile bakıldığını kısaca belirtmek gerekir. Plastik atıkların geri kazanımı ve değerlendirilmeleri konusu, halen, araştırma yoğun olarak aktif bir alandır ve büyük ilgi çekmektedir.

Polimer Bilimi ve Teknolojisi

Dünyamızda bugün yüksek bir polimer bilim ve teknolojisi gereksinimi vardır. Son elli yıl içinde bu alanda başlayan ve gözlenen patlama seviyesindeki gelişmeler, bu bilimi belli bir düzeye getirmiştir. Bunda ise, şüphesiz; endüstriden gelen talepler ve üstün bir yaratıcılıkla sürdürülen araştırma/geliştirme (A-G) çabalarında ulaşılan sonuçların önemli payı vardır. 1920'li yıllara kadar nispeten yavaş bir tempo ile gelişen bu sektörde, "polimer" in bir bilim olarak ele alınması, gerekli bilimsel tanım ve beklentilerin belirlenip (A-G) desteklerinin sağlanmasından sonradır ki, gözlenen hızlı sürece girilmiştir. Yeni ve üstün teknolojiler gerektiren, her gün yeni örnek ve uygulamaları bulunan bu sektörde (A-G) yatırımları ve çalışmaları, özellikle büyük önem taşımaktadır. Çok kısa sürede "bir çok misli ile" geri dönebilen ve büyük kâr getirisi olan (A-G) yatırımlarının polimer sektöründe olduğu bilinmektedir. Bunda ise, uygulama ile (A-G) nin iç içe olması ve birbirini doğrudan etkilemesi önemli bir faktör olmaktadır. Polimer çalışmalarında bazen endüstri ve "deneme-sınama" bilimin önüne geçmiş ve bilim bunu daha



Polimer malzemelerin genel kullanım yerleri (Ton olarak kullanılan miktarın %leri olarak)

Astronotların uzay yürüyüşlerinde dayanım, esneklik ve dielektrik özellikleri ile plastik malzemeler kullanılmaktadır.



sonra tanımlamaya çalışmışsa da, (örneğin, sulu emülsiyonlarda ilk polimerleştirme ve ilk teflon yapma şerefi, endüstrininin) bilimsel yaklaşımlar ve araştırma hep "önden" gitmiş ve yol göstermiştir. Yeni uygulamalar, gelişen çağımızın yeni gereksinimlerine cevap verecek üstün özellikleri bulunan polimer sistemlerinin eldesi çabaları ile bu konu, alabildiğine "bilim ve araştırma yoğun" hale gelmiştir. Bu konuda bir bilgi aktarımı yapmak gerekirse, sadece Batı'da 500 civarında periyodik polimer bilim ve teknoloji dergisi çıkmaktadır ve örneğin ABD'de her 15 günde 500-700 yeni "polimer patent" i yayımlanmaktadır.

Ülkemizde, polimer konusunda eğitim ve dünyadaki benzerleri gibi "polimer/plastik mühendisi" veya "polimer bilim ve teknoloji" olarak diploma veren eğitim kurumları bulunmamaktadır. Oysa günümüzde bir Kimyacı veya Kimya Mühendisi kadar, Makine veya Metalurji Mühendisi, İnşaat Mühendisi ve Mimar plastik malzemeyi sıkça kullanmaktadır. Konunun güncelliği ve disiplinler arası olması, bu tür eğitim kurumlarının kuruluşlarını bir ölçüde zorlaştırmaktadır. Ancak ülkemizde bu uzmanlara olan gereksinim de gün geçtikçe artmaktadır.

Bu gereksinime bir ölçüde cevap verebilmek amacı ile, iki sene önce, ODTÜ'nde disiplinler arası bir "Polimer Bilim ve Teknolojisi Yüksek Lisans Programı" başlatılmıştır. Üniversite mezunu tüm teknik elemanlara açık olan bu bölüme, ODTÜ'nün başlıca Kimya - Kimya Mühendisliği - Metalurji Mühendisliği - Mühendislik Bilimleri - Makine Mühendisliği ve Gıda bölümlerinin ilgili öğretim üyeleri katkıda bulunmaktadır. 1995 yılı içinde ilk mezunlarını verecek olan bu bölümde halen, disiplinler arası şekilde koordineli çeşitli özgün Yüksek Lisans araştırma çalışmaları endüstrimizle etkileşmeli olarak yapılmaktadır. Ülkemizde polimer bilimi ve teknolojisi konusunda ilk kez diploma alacak olan mezunlarımızın, gerek bizzat uygulamada ve gerekse (A-G) çalışmalarında etkin katkılarda bulunacaklarına inanıyoruz.

Polimer Kompozitler

Erdal Bayramlı
ODTÜ, Kimya Bölümü

Genel olarak karışmayan iki veya daha fazla katının makroskopik bileşimlerine kompozit malzeme denir. Karışmaz olmaları nedeniyle malzeme içerisinde fazlar arası büyük miktarda içyüzey oluşur. Kompozitlerde kopuşumsuz faza matris adı verilir. Parçalı veya elyaf şeklinde olan kopuşumlu fazlar ise matris içerisinde adacıklar halinde bulunurlar. Metal, seramik ve karbon matrisli kompozitler yaygın kullanım alanları bulmakla birlikte, buradaki inceleme konumuz organik (polimer) matrisli malzemelerdir. Bunlara polimer kompozitler diyoruz. Polimer kompozitleri iki ana kategoride incelemek mümkündür. Bunlar parçacık dolgululu ve sürekli elyaf kompozitlerdir. Özellikle sürekli elyaf içeren kompozitler yüksek performans istenen alanlarda giderek daha çok kullanılmaktadır.

Polimer kompozitlere neden gereksinim vardır? Bu soruyu cevaplamak için kullanılan malzemede ne gibi özellikler istediğimizi bilmemiz gerekir. Malzemede yerine göre sağlamlık, esneklik, hafiflik, çevre şartlarına (nem, güneş ışınları gibi) dayanıklılık, darbe dayanımı, sertlik gibi günlük yaşamda kullanılan terimlerle ifade edilen özellikler yanında daha bilimsel bir dille ısıl büyüme katsayıları, "fatigue" (devamlı tekrarlanan yüklemelerde görülen ani kopuşlar), çatlak ve çatlama oluşumları, çekim, bükülme katsayıları ve benzeri değerlerin uygunluğu aranır. Bütün istenen özellikleri tek bir metal seramik veya polimer malzemede bulmak son derece ender rastlanan bir olaydır. Bu konuda polimer kompozitler özellikle 1950'lerden başlayarak çok önemli bir boşluğu doldurmuşlardır. Bugün yaygın olarak uçak, roket, misil gövdeleri, yüksek kalite spor malzemede, yapay kemik olarak, helikopter rotorları gibi maliyetin pek önemli olmadığı alanlarda kullanıldığı gibi lastik, otomotiv sanayi, beyaz eşya, basınç dayanımlı boru ve deniz araç gövdeleri gibi geniş bir spektrumda işlev görmektedirler.

Polimer kompozitlerin önlenemez yükselişi arkasındaki dayanaklar nelerdir? Öncelikle içerdiği fazların iyi özelliklerini optimize edebilme olanağı sağlamaktadır. Bir malzeme bilimcisi uygun malzemeler kullanarak, uygun geometriler seçerek ve nihayet uygun üretim şekilleri planlayarak üstün ve istenen nitelikte bir malzeme gerçekleştirebilir. Şimdi de, polimer kompozitlerde tarihe, gelişim ve güncel durumu inceleyelim.

Belki de insanlık tarihinin ilk polimerik kompoziti M.Ö. 5000'li yıllarda Orta Doğu'da katran ve kamış elyaflar kullanarak kayak inşa edilmesi olmuştur. Buna benzer uygulamalar Hindistan'dan Çin'e kadar birçok yerde eski zamanlardan beri görülmektedir. Modern anlamda kompozitler 1909'da fenol-formaldehit (Bakelit) reçinesinin bulunması ve takip eden yıllarda vinil polimerler, epoksiler, polikarbonat, poliasetal, polisülfon, poliamid (Nylon), polimidler gibi birçok matris oluşturabilecek malzemenin sentezi ve ticari olarak kullanıma başlanması ile ortaya çıkmıştır. Üretilmesi ve kullanım alanları olarak ayrı bir kategori oluşturan parçacık dolgululu polimer kompozitler daha çok genel amaçlı malzemeler

olarak tanımlanabilir. Bu tip malzeme ekstruder veya fişkırtmalı kalıplama yöntemleri ile çabuk ve ucuz imal edilebilir. Kırdırılmış cam elyaf, karbon siyahı, kireç tozu, kil tozları ve benzeri dolgu malzeme bazen kuvvet artışı, sertlik, yanmazlık ve ısı genleşmesini etkileyeceği gibi bazen de maliyet düşürücü bir katkı malzemesi olarak kullanılır. Parçacık dolgululu malzemede performansı etkileyen çok değişik unsurlar vardır. Bunların içinde, parçacık boyutları, boyut dağılımları, yüzey enerjileri (yapışma etkisi nedeniyle), matris hacmine olan oranları, homojen dağılıp dağılmadıkları, eksen oranı (axis ratio) denilen parçacığın iki ana eksen uzunluğunun oranı, üretim sırasında eksenlerin yönelme miktarı, teker teker ve birbirleriyle bağımlı olarak kompozit özelliklerini etkiler. Bu konularda şimdiye kadar yapılan çalışmalar sağlam bir teorik yapı oluşturmuştur. Ancak, bu karşılıklı ilişkiler yumağı bazen en güçlü bilgisayarlar kullanılarak yapılan modellemelerde bile bize ön tahmin yapma imkanı veremeyebilir. Bu tip kompozitlerde, örneğin, katı roket yakıtlarından dolgululu PVC malzemeye kadar geniş bir alanda araştırmalar devam etmektedir.

Sürekli elyaf olarak en yaygın kullanılan malzeme ucuz olması nedeniyle cam elyaftır. Özellikle cam elyaf ile matris arası yapışma gücünü artıran silan bazlı ince film yapan kimyasalların sentezinden sonra kullanım sahaları genişlemiştir. Sanayi donanımlarında, tüketim mallarında, askeri ve havacılık sahasında geniş kullanım alanları bulmuştur. Bizler için daha heyecan verici gelişmeler 1960'lardan itibaren karbon elyaflı kompozitlerin üretimi ile başlamıştır. Karbon elyaf poliakrilonitril (PAN) elyafla piroliz ve çekme sonucu hemen hemen saf ve yönlendirilmiş karbon haline gelmiş şekildedir. Ortalama 7-10 mikrometre çapında, %1-2 uzaması olabilen, 3000°C'ye kadar dayanıklı, çekim mukavemeti çelikten fazla ve hafif (1.8 g/cm³) bir malzemedir. En önemli eksikliği elyaf eksenine dik yöndeki darbelerle dayanıksız olmasıdır. Bu eksiklik elyaf sicimlerini üretim esnasında matris içerisine çapraz ve birbirlerine dik biçimlerde yerleştirilerek, bir anlamda, elyaflı kumaş gibi dokuyarak kapatılmaktadır. Karbon elyaflı polimerik kompozitler çok üstün nitelikleri nedeniyle 2000'li yılların yapısal sahada gözde malzemesi olmaya adaydır.

Kullanılan diğer elyaflar arasında Aramid elyafları sayabiliriz. Bunlar basınç dayanımı isteyen alan-



larda kullanılabilir. Silikon karbür daha çok metal matrislerde kullanılmakla birlikte polimerler için de uygun bir elyaftır. Boron elyaftan daha ucuzdur. Fakat önümüzdeki yıllarda karbon elyafla bu tür malzemeleri ticari anlamda silmesi beklenir.

Şimdiye kadar saydığımız malzemeler polimer kompozitlere kuvvet, çatlak ve "fatigue" önleme, ısı dayanımı, düşük ısıl genleşme gibi özellikler verir. Bütün dolgu veya elyaf malzeme onları birarada tutan, koruyan matrisle epey sağlam bir dayanışma içinde olmalıdır. Matris ile uyuma yüksek performans istemeyen cam elyaflı malzeme için fazla kritik olmayabilir. Cam elyaflar için doymamış poliestere reçineler uygun matrisler oluşturur.

Matrislerin çoğunda çapraz-bağ dediğimiz, pişirme esnasında oluşan, ya bir çift bağın açılarak yandaki polimer zincirine eklenmesi veya değişik fonksiyonel grupların tepkimeye girerek zincirleri birbirlerine bağlaması ile oluşan bir yapı vardır. Bu tip eski fakat hala yaygın kullanılan matrisler arasında fenol-melamin-formaldehit türü reçineleri sayabiliriz.

Karbon elyaf gibi üstün nitelikli malzeme ile daha çok aromatik epoksiler yanında poliimid, bismaleimid gibi ısı dayanımı yüksek ve sert "termoset" tabir edilen çapraz-bağ yapan polimerler kullanılır. Bunlar arasında üretim kolaylığı açısından epoksiler tercih edilir. İmid grupları içeren malzeme ise daha yüksek ısı dayanımı ve sertlik gerektiren alanlarda kullanılır. "Termal" polimerler denilen düz zincir yapıda matris malzemeleri ise üretimde sağladıkları kolaylıklar nedeniyle giderek yaygınlaşmaktadır. Bunlar içinde polieter eterketon (PEEK), polifenilen sülfid (PES) ve polieter imid sayılabilir.

Elyaf dolgululu polimer kompozitlerde üretim teknolojisi zorluğu ve pahalı olması yaygın kullanımını engelleyen unsurların başında gelmektedir. En yaygın kullanılan tekniklerden birisi "pre-preg" denilen reçine emdirilmiş, elyaf kumaş veya şeritlerini çapraz ve dik konumlarda kat kat koyarak istenen kalınlıkta malzeme elde etmek ve otoklav denilen basınçlı ve ısı programlı kaplarda veya pres altında polimerleşme tepkimesini yaparak kompozit üretmektir. Silindirik, küresel yapıda yekpare malzeme ise "filament winding" yöntemi ile bir reçine banyosundan geçen sicim halindeki elyafların bilgisayar yardımı ile dönen bir kalıp üzerine sarılıp yine otoklavda pişirilmesi ile elde edilir. "Polt-rusion" ise, elyaf ile reçinenin bir ekstruder kafasından beraber çekilip şekil verildiği bir yöntemdir.

Önümüzdeki yıllarda uzay ve havacılık başta olmak üzere, robotik ve tıp alanlarında ve gelişen diğer teknolojilerde polimer kompozitlere daha da çok ağırlık verilecektir. Bu amaçla hem daha güçlü ve sağlam elyaflar, hem de daha yüksek ısı dayanımlı, çatlak oluşturmeyen, darbe dayanımı yüksek ve sert polimer matrisler üzerinde çalışmalar dünyada ve ülkemizde devam etmektedir.