

PLASTİĞİN YENİ BOYUTU

Likid-kristal polimerler, gelecekte elektronik ve materyal bilimine yeni bir çehre kazandıracak gibi...

George ATTARD ve Corrie IMRIE

Son 50 yıldır hayatımıza giren plastikler, hayatımızı büyük ölçüde değiştirdi. Plastikler, metal ve odun gibi insanların eskiden beri kullandıkları maddelerin yerini alarak tıp, elektronik ve optik gibi alanlarda birçok gelişmeye yardımcı oldular. Gelecekte ise, likid-kristal plastikler çeşitli teknoloji alanlarında çok daha büyük öneme sahip olacaklar gibi. Araştırmacıların daha yeni yeni geliştirdikleri bu maddeler, müthiş mekanik ve elektriksel özelliklere sahiptir.

Plastik, genellikle (her zaman değil) karbon atomu iskeletinin oluşturduğu bir zincir üzerinde tekrarlı molekül ünitelerinden oluşur. Bunlar, "Polimer" olarak adlandırılırlar. Meselâ, politen veya polietilen, polimerizasyon adı verilen, bir uçtan bir uca birçok eten (C_2H_4) molekülünün birleşmesiyle oluşur. Polimerler, kimyasal yapılarına bağlı olarak çok büyük bir çeşitliliğe sahiptirler. Meselâ bazı poliimidler (karbon ve hidrojen atomu yanında nitrogen atomu da içeren maddeler) $300^{\circ}C$ 'nin üzerinde katı halde kalabilen sert plastikler oluşturabilirler. Bazı polisiloksanlar ise (silikon, oksijen ve hidrojen içerirler) $200^{\circ}C$ 'de katı, $-20^{\circ}C$ 'nin altında yumuşak halde dirlir.

Diğer maddeler gibi, polimerler de genellikle belirli sıcaklıklar üzerinde sıvı hale geçerler. Ama katı fazdan sıvı faza geçiş genellikle oldukça kompleksdir. Çünkü polimerler, değişik tipte birçok sıvı fazı oluşturabilirler. Bazı plastiklerde moleküller, kristalde olduğu gibi düzenli sıralar oluştururlar. Bazıları ise pişmiş bir spagettiye benzeyen, karmakarışık yumaklar halindedirler. Bu tip düzensiz yapıları "Şekilsiz camsı yapı" adı verilir. Camsı katların önemli bir özelliği ise, moleküllerinin ya hiç ya da çok az hareket etmesidir. Bu camsı katlara bir örnek, oda sıcaklığında katı halde bulunan ve perspex olarak bilinen polimetilmetakrilat. Perspex belli bir sıcaklık üzerinde ısıtıldığında, yumuşar ve viskoz sıvı haline dönüşür. Sıvı fazda, polimer moleküllerinin düzeni hâlâ karmaşıktır; ama daha hareketlidirler ve birbirleri arasında kayabilirler. Bazı durumlarda polimerler, likid-kristal fazları oluşturabilirler. Bu durumda, moleküller pozisyonlarını kaybederler, ama yönlerini korurlar. Likid-kristal oluşturmak için, polimer molekülleri katı bir yapıya gereksinim gösterirler. Böylece birbirlerine göre belirli bir yön tayinine sahip olurlar.

Likid-kristaller, bildiğimiz kristallerin tüm fazları gösterirler. Likid-kristal polimerleri katılaştıkla-



Likid-kristallerden elde edilen aramid fibrilleri çelikten daha sağlamdır.

rında, likid-kristal yapısı aynen buz gibi sertleşir. Bu gibi özellikler likid-kristalleri, bilinen şekilsiz camsı plastiklerden ayırır; yüksek gerilime direnci, elektro-optik davranışlar, v.b.

Likid-kristal polimerleri oluşturmanın iki yolu vardır (Likid-kristal polimerleri genellikle "ana zincir polimerleri" olarak adlandırılırlar). Ana zincir polimerleri aromatik asit ve aminler gibi yapıların birleştirilmesiyle oluşturulabilirler (Aromatik denmesinin nedeni karbon atomlarına tek ve çift bağlarla bağlanmış karbon atomları içermelerindedir). Bunlar katı yapılardır ve uzun katı çubuklar oluştururlar. Ana zincir polimerleri ayrıca gevşek zincirlere bifenil grupları gibi kısa katı yapılar eklenmesiyle de oluşturulabilir. Bunlar "Yan zincir polimerleri" olarak adlandırılırlar. Almanya'daki Mainz Üniversitesi'nde Helmut Rinsdorf ve arkadaşları ana zincir ve yan zincir polimerlerinin karışımı bir likid-kristal yapısı oluştururlar. Şekil 1 bazı yapıları göstermektedir.

En iyi bilinen ana zincir likid-kristal polimerleri aromatik poliamidlerdir. Ve genel olarak aramidler olarak bilinirler. Du Pont'daki bir araştırma grubu bunları 1960'ların sonlarında keşfettiler. Aramidlerdeki polimer moleküllerinin uzun katı çubuklar gibi olması nedeniyle aralarındaki kuvvet oldukça fazladır. Gerçekte zincirler arasındaki çekim o kadar fazladır ki, ısı aralarındaki bu sıkı bağı koparamaz. Aramidler ısıtıldıklarında erimezler; ama oldukça yüksek sıcaklıklarda yapıları bozulur. Bu demektir ki, katı fazı ısıtarak veya sıvı fazı soğutarak likid-kristal fazları elde edilemez.

Fakat uygun çözümler bu intermoleküler kuvvetleri bozabilir. Poliamidlerin çözgeni konsantre sülfirik asittir. Uygun konsantrasyonlarda bu çözgen, intermoleküler kuvvetleri bir likid-kristal fazı oluşturabilecek ölçüde zayıflatır. Bu özellikle Du Pont'un aramidleri kullanışlı hale getirmesinin en önemli se-



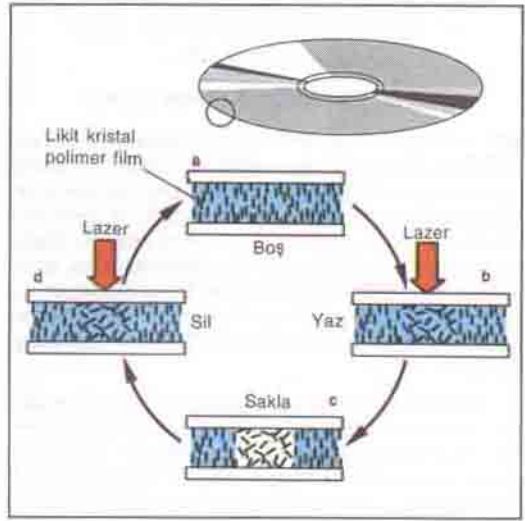
Geleceğin ulaşım araçları: Bu araçların şasilerinden dış kaportalarına kadar çok büyük bir kısmında plastik kullanılmıştır.

bebeydi. Likid-kristal fazdan fibriller oluşturulur ve daha sonra sülfirik asit temizlenir. Fibriller, katı uzun polimer zincirleri özelliklerini muhafaza ederler. Bu yapılar çelikten daha da sağlamdır. Du Pont bu materyali "Kevlar" adıyla piyasaya sundu. Kevlar, yavaş yavaş, çelik tellerin yerini almakta, uçak ve araba gövdesi yapımında, kurşun geçirmez yelekler, vb. yapımında kullanılmaktadır.

Ne yazık ki, konsantre sülfirik asit geniş bir kullanım alanı yönünden pek çekici olmayan bir maddedir. Kimya araştırmacıları, intermoleküler kuvvetleri fazla güçlü olmayan, yeni likid-kristaller oluşturmaya çalışıyorlar. Yeni likid-kristaller, basitçe katı polimerleri eritmeyle likid-kristal fazları oluşturmaya uygun, eriyebilir maddeler olacaklar. Bunun bir yolu, uzun çubuk şeklindeki polimerlerden kıvrımlı atom grupları oluşturmaktır. Her bir kıvrımın ortalama yoğunlukları elverişli olduğunda bu maddelerin kaynama noktaları likid kristal fazları oluşturabilecek kadar (meselâ 300°C nin altına) düşürülebilir. Bu ve buna benzer tasarım çalışmaları sonucu endüstriyel kimyacılar çeşitli çözeltilerde çözünemeyen bazı likid-kristal polimerleri ürettiler. Bu maddeler, çok sağlam, kolayca eğilip bükülebilir, ısıtıldığında çok az veya hiç genişlemeyen maddelerdir. Bunlara ek olarak bu maddeler aşınmaya oldukça dayanıklıdır. Kolayca yanmazlar ve iyi yalıtıkcıdır.

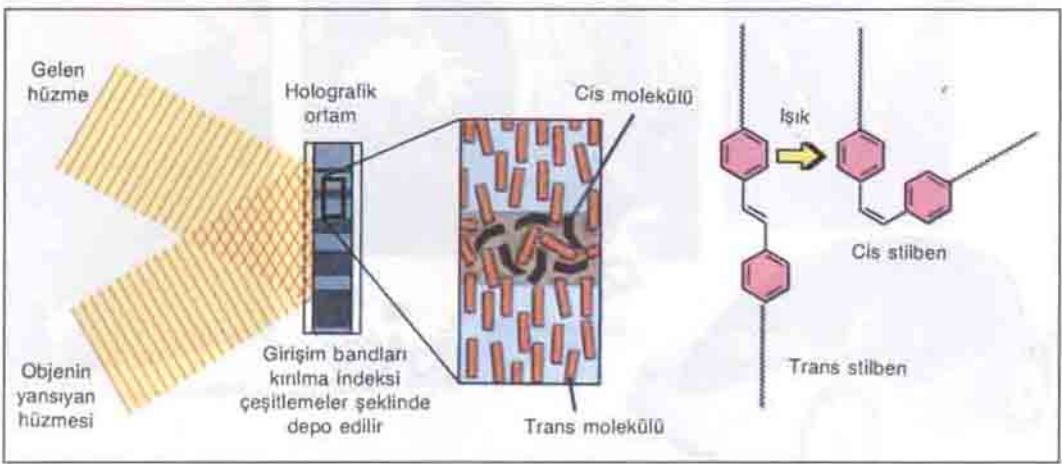
Ticari olarak uygun, eriyebilir likid-kristal ana zincir polimerlere bir örnek ise Hoechst-Celanese firması tarafından Vektra ismi altında satılan poliesterdir.

2. Likid-kristal polimerleri, silinebilir kompakt diskler için idealdir. Bir elektrik alan, noktacıları, parlak bir film elde etmek için düzenler. (a) Bir lazer daha sonra filmi eritir ve noktacılar düzenlenmelerini kaybederler. (b) Ve bilgiyi depolayan, saydam olmayan alanlara dönüşürler. (c) Bunlar daha sonra lazerin elektrik alanla beraber çalıştırılmasıyla silinirler. (d) Disk yeniden kayda hazırdır.



Vektra gibi plastikler bazı kompleks parçaların yapımında kullanılabilirler. Meselâ metal alaşımlarıyla oldukça fazla işlem ve incelik gerektiren, araçların yakıt-enjeksiyon sistemlerinde olduğu gibi. Eriyebilir likid-kristal polimerleri elde etmenin diğer bir yolu da katı aromatik boşlukların arasına gevşek segmentler ekleyerek polimerin ana zincirini daha az katı hale dönüştürmektir. Bu ara maddeler karbon, silikon veya oksijen atomları içeren (siloksanlar) zincirler olabilir. Yapılan çalışmalarda, siloksan içeren polimerlerin ana zincir likid-kristallerinden daha düşük erime noktasına sahip oldukları görülmüştür.

Yan zincir polimerleri, ana zincir polimerlerinden daha değişik özelliklere sahiptirler. Normal bildiğimiz plastikler gibi daha esnekler ve şu anki teknoloji kullanılarak kolayca ince film ya da daha başka formlara dönüştürülebilirler. Almanya'dan Heino Finkelmann ve meslektaşları ve Moskova'dan Valeri Shibaev ve arkadaşları, 1970'lerin sonlarında ilk yan zincir polimerlerini yaptılar. Yapısal olarak ele alırsak, likid-kristal yan zincir polimerleri polistiren veya polimetilmetakrilat (perspex) gibi normal plastiklerin türevlerine benzerler. Meselâ polimetilmetakrilat'taki metil (CH₃) grupları çubuk şeklindeki bir üniteye bağlı 4-5 karbon atomundan oluşan bir yapıya değiştirilerek likid-kristal polimetilmetakrilat elde edilebilir. Bu katı çubukların moleküle eklenmesi likid-kristal fazı oluşmasını sağlar. Sonuçta elde edilen likid-kristal materyal oluşturduğu plastiğe benzer özellikler gösterir. Çünkü ana yapı değişmemiştir. Aynen perspex gibi yeni materyal oda sıcaklığında camı



3. Likid-kristaller holografik görüntüler depolayabilirler. Bir objeden yansıtılan iki lazer hüzmesi, likid-kristal filmi üzerinde bir girişim bantı oluşturur. Bunun aydınlatılmış kısımları kırılma indekslerini değiştirerek, kimyasal yapılarını değiştirirler. Bu objenin imajı bir kırınım kafesi olarak kodlanır ve gösterildiğinde üç boyutlu bir yalancı görüntü elde edilir."

katı özelliğe sahiptir. Birçok bakımdan bu polimerler küçük moleküllerden yapılan bildiğimiz likid-kristallere benzer davranışlar gösterirler. Meselâ elektrisel alana cevap verirler. Bunun yanında likid-kristal yan zincir polimerlerine önemli farklı karakterler veren önemli farklılıkları da vardır.

Normalde yan zincir likid-kristal ince filmi saydam değildir. Bunun nedeni, çubuk şekilli ünitenin düzenleniş yönünün materyalin tümünde farklı farklı oluşudur. Bazı alanlarda bir yönde, bazılarında farklı bir yönde düzenlenmişlerdir. Alanların değişik yönde düzenlenmesi bulanıklığa yol açan ışığın kırılmasına sebep olur.

Filme elektrik alan uygulanması, zincirlerdeki maddelerde elektrik alanın sebep olduğu bir düzenlenmeye neden olur. Likid-kristal film bu nedenle saydam görünür. Çünkü ışık, artık farklı yöndeki alanlarca kırılmaz. Normal likid-kristaller elektrik alanın kesilmesiyle yine eski durumlarına dönerler. Fakat yan zincir polimerlerinde film, elektrik alanın kesilmesinde saydam kalır. Çünkü zincirler kolayca hareket edememektedirler ve düzenli olarak kalırlar. Yönlenmeleri yeniden eski düzensiz hale sokmanın tek yolu, materyali elektrik alanın olmadığı bir yerde, normal likid haline gelinceye kadar eritmektir. Bu özellik, düzenli bir likid-kristal üzerinde, filmdeki 10 µm uzunluğundaki küçük bölgeleri ısıtılabilen bir lazer kullanarak bilgi kaydetmede kullanılabilir. Bu etki, lazerin dalga boyundaki (genellikle infrarede) absorpsiyon yapan ve polimer zincirine kimyasal olarak eklenen bir boya maddesi ile daha da artırılabilir. Lazer ısıyı artırır ve berrak filmdeki noktacıları eritir. Soğuduklarında ise moleküller düzenlenmeleri bozuk, parlak bir zeminde beyaz görünen noktacılar elde edilir. Polarizerlerden bakıldıklarında, noktacılar, siyah zeminde parlak, yuvarlak noktacılar olarak görünürler. Gerektiğinde ise bilgiler noktacılarla bir elektrik alanı uygulanmasıyla silinir (Şekil 2).

Bu özellik, hi-fi piyasasında bilgi saklamak için kullanılan, silinebilen veya kayıt yapılabilen kompakt diskler yapılması yolunda likid-kristal yan zincir polimerlerini ideal yapar. Londra'daki GEC's Hirst araştırma merkezinden Ciaran Mc Ardle ve arkadaşları likid-kristal polimer filmlerinin görünür hiçbir yıpranma göstermeden 10 000 defa yazılıp silinebildiğini gösterdiler. Eskimeye ve bozukluğa sebep olan ana faktör de ışığın boya molekülleri üzerindeki etkisidir. Şimdiki araştırmaların büyük bir kısmı da, infrarede ışığa maksimum absorpsiyon gösterebilen stabil boya maddeleri üretmek ve yazma-silme devrini hızlandırmak üzerinedir.

KENAR ZİNCİR POLİMERLERİNDE BİLGİ

Gene GEC'deki araştırmacılarından biri olan Carolyn Bowry, bilginin arşiv olarak depolanmasında ideal olarak kullanılabilen bir WORM Media (bir defa yaz, birçok defa oku) sistemi geliştirdi. Mikrofişler ve 35 mm slaytlar WORM Media'yı oluşturur. Araştırmacılar, yan zincir likid-kristal polimer filmin, doğal bulanıklıkla ve bunun camı fazdaki saydamlığı arasındaki kontrasta dayanan bir sistem geliştirerek, elektrik alana olan ihtiyacı ortadan kaldırdılar. Polimer, likid-kristal fazın eriyip normal likide dönüştüğü sıcaklığın hemen altında camı özelliği kazanır. Lazer, saydam olmayan filmdeki noktacak veya çizgileri ısıtır. Ve noktacılar erir, parlak likid oluşur. Lazer ışını kesildiğinde noktacılar hızla soğur. Likidin çok koyu olması nedeniyle moleküllerin, bulanık likid-kristalin her yönde düzenlenmiş alanlarına uymaya vakit bulamazlar. Sonuçta noktacılar, parlak camı alanlar olarak kalırlar.

Bu yaklaşım kimyacıların, likid-kristal polimerlerinin özelliklerini spesifik uygulamalarda nasıl iyi bir şekilde kullanılabildiklerini gösterir. Fakat likid-kristal yan zincir polimerleri bunlardan başka daha



Du Pont'un yüksek dirençli kevları, spor ayakkabılarından güneş arabalarına kadar birçok alanda kullanılıyor.

birçok kullanım alanına sahiptir. Bunlar ayrıca holografik görüntülerin saklanması da kullanılabilirler. Bunu Dormstadt'daki Alman Sentetik Materyaller Enstitüsü'nden Joachim Wendorff, Manfred Eich ve Bernd Reck gösterdiler.

Bir hologram, parlak ışığın girişim bandlarından yararlanılarak, ışığın kırınım indeks kafesi şeklinde, bir fotosensitif film üzerinde kaydedilmesiyle elde edilen, gerçek olmayan görüntüdür. Bir başka deyişle fotosensitif filmin kırınım indeksini kontrolüyle elde edilen bandların düzenli sıralanımıdır. Işığın kafes tarafından kırınımı görüntüyü oluşturur.

Kafes görüntüyü elde etmek için bir lazerden gönderilen (tüm dalga boylarına sahip) bir ışık ile aynı lazerin objeden yansıtılan ışınları birleştirilir. Girişim bandları, bir likid-kristal yan zincir polimeri tarafından tutulur. Bu işlem, stilben gibi ışığa duyarlı moleküllerin yan zincir olarak kullanılmasıyla sağlanır, Stilben cis ve trans stilben (Şekli 3) olmak üzere 2 formda bulunur. Trans form çubuk şeklindedir ve likid-kristal fazının oluşmasına yardımcıdır. Cis formu ise eğiktir ve düzenlenmeyi bozar. Materyalin üzerine düşen ışık trans stilben'i cis stilben'e çevirir. Bu materyalin kırılma indeksini yeni bir girişim bandı oluşturacak şekilde kırar. Bu yolla üretilen hologramlar çok berrak ve fotografik emülsiyonlar gibi çeşitli işlemler gerektirmezler. Depolanın bilginin okunması için daha fazla değişikliklere ihtiyaç yoktur.

Işık, bilginin depolanmasında olduğu gibi transferinde de kullanılabilir. Optik fiberler, daha fazla bilgiyi daha hızlı bir şekilde iletebildiklerinden bildiğimiz kablo tellerinin yerini hızla alıyorlar. Araştırmacılar, elektrikli kompüterler yerine, ışıkla işleyen cihazlar geliştiriyorlar. Bu yeni teknoloji için lazer gibi yüksek yoğunluktaki ışınlar maruz kaldığında doğrusal olmayan etkileşim gösteren materyallere gereksinim duyuluyor ve doğrusal olmayan optik materyal araştırması için oldukça büyük bir çaba sarfediliyor. Birçok üniversitedeki bölümlerin yanında

Amerika'daki Du Pont, Eastman, Kodak, Hoechst-Celanese, IBM ve 3M, Hollanda'daki Akzo ve Philips, Fransa'daki Thomson CFS ve İngiltere'deki British Aerospace, British Telecom, GEC ve ICI gibi birçok firmalar yedi yıldan fazladır bu çabanın içerisinde. Araştırma ve geliştirilmenin bu alanı, bilgi teknolojisindeki en heyecanlı ve hızlı büyüyen alan.

Doğrusal olmayan materyallerde, gelen bir ışık hüzmesinin titreşen elektrik alanı, cevap olarak, elektron bulutlarının, bir titreşen dipol oluşturacak şekilde hareketine neden olur. Bu aynı özellikler fakat iki kat daha fazla frekanslı, ikinci bir titreşen alan oluşturur. Bunlar harmonikler olarak adlandırılırlar. Bu ikinci alan üçüncü bir harmonik alan oluşturur. Bu böyle devam eder. Normalde de yüksek frekanslı ışıklar görülebilecek kadar büyük değerlerdir. Yüksek yoğunluktaki ışınlar için, elektron bulutları, simetrik ve kolay deforme oluyorsa, üçüncü harmonik belki gözlemlenebilir. Eğer moleküller devamlı dipollere sahipse (moleküldeki elektronların dağılımı büyük ölçüde asimetrikse) ve eğer bu dipoller aynı yönde düzenlenmiş ise, orijinal frekansın iki katı olan ikinci harmonik frekans elde edilir.

Frekans çiftlemesinin bu çeşidi telekomünikasyon alanında oldukça kullanışlı olabilir. İnfrarede yakın ışınlarla, işlemler yapmak için, optik fiberlere gönderilen lazerler oldukça geniş ölçüde kullanıldı. Her nasılsa optik fiberlerde gönderilen bilginin yoğunluğu, ışığın dalga boyu düştükçe artmaktadır. Maalesef, spektrumun görünen ultraviyole kısmından yayılan lazerler, telekomünikasyon alanında kullanmak için pek uygun değiller. Bu nedenle infrarede yakın dalgaboyundaki ışınları, görünür veya ultraviyoleye yakın şekle dönüştüren materyaller daha kullanışlı olacaktır.

Şu anda doğrusal olmayan optikler için lityum niobat gibi inorganik materyaller kullanılmaktadır. Fakat geçen 15 yılda kimyacılar, organik maddelerin daha hızlı ve daha büyük doğrusal olmayan optik ce-

TRAFİK KUMANDA SİSTEMİ İLE DAHA FAZLA CAN GÜVENLİĞİ

"Trafik sıkışıklığı ve 100 metre görüş uzaklığının altındaki yoğun sis, A noktasında zincirleme bir kazaya sebep oldu." Buna benzer bültenler oto radyolarından özellikle ilkbahar ve sonbahar aylarında sık sık duyulur. Artık

böyle trafik haberleri, Siemens'in, sis ve yolun kayganlığı için özel sensorlarla enstale ettiği trafik kumanda sistemi sayesinde en azından bugünkü kadar pek sık duyulmayacak. Bu sistemin ölçüm cihazları trafik hacmini, hava hareketlerini ve yol durumunu tespit eder. Bütün bilgiler bir hesap mer-



kezinde toplanır ve gelen veriler hafızaya alınır. Resimde görüldüğü gibi, bilgisayar da trafiği uygun olan başka bir yöne kaydırarak araç kullananları uyarır. Taşıt sürücüsü, bu söz konusu trafik bilgilerini köprü yol tabelalarındaki gösterge tabloları üzerinden okur.

vaplar oluşturacağını keşfettiler. Doğrusal olmayan organik polimerler daha çekici, çünkü bunlar, kristal bileşikler gibi lazerde kolayca bozunmazlar. Ayrıca, kolayca ince film veya bir optik kompüterin kalbi olacak entegre optik devreleri için ihtiyaç duyulan diğer şekillere dönüştürülebilirler.

Ayrıca, birer likid-kristal olan, doğrusal olmayan polimerler, her yönden çok daha iyidirler. Çünkü doğrusal olmayan etkilerden sorumlu yan zincirlerdeki gruplar, birbirlerine bağlı olarak düzenlenmişlerdir. Bu, doğrusal olmayan cevabı birçok defa artırır. Bu tür polimerlerin kullanımında, yüklerin hepsini kapsayan bir asimetrik dağılım elde etmek için, likid-kristal grupları, düzenli bir hale sokulmalı ve devamlı dipollerin tüm noktaları aynı yönde düzenlenmiş olmalıdır. Yüksek sıcaklıklarda, polimerlere, alternatif bir elektrik veya manyetik alan uygulamak, tüm likid-kristal gruplarını düzenlenmeye sevkeder. Büyük bir doğru akım alanı devamlı moleküllerdeki dipolleri yeniden yönlendirecek ve böylece aynı yönde düzenleneceklerdir. Likid-kristalleri, polimerlerin camsı hale dönüştükleri sıcaklığın altına soğutmak, bu düzenlemeyi kilitlet. Bu olaya kutuplama denir.

Ama pratikte bazı sorunlarla karşılaşılıyor. Birkaç hafta sonra dipollerin düzeni, sırası bozulur. Bu on yıl ve daha fazla kullanılacak bir optik cihaz için uygun bir durum değildir. Araştırmacılar polimerle-

rin üzerine bazı grupları ekleyerek, dipollerin kutuplandıktan sonra, kendi etraflarında eğilip, bükülüp, dönmelerini önleyecek çözümler bulmaya çalışıyorlar.

Dipol düzenlenmesinde kilitlemenin bir başka yolu, polimer zincirlerini kutuplama işleminden sonra karşılıklı olarak birleştirmek. US' deki Northwestern Üniversitesi'nden Tobin Marks'ın non-likid kristaller üzerindeki çalışmaları umut veriyor. Daha büyük bir problem de, kristal polimer filmlerdeki, yan gruptaki yönlendiricilerin düzenlenmesindeki bazı eksikliklerin, ışık hızını, ihmal edilemeyecek ölçüde zayıflatması. Eğer araştırmacılar bu problemi çözmede başarılı olurlarsa, likid-kristal polimerlerine dayalı optik cihazlar, birer gerçek olacak.

Fiziksel özelliklerinin test edilmesindeki yüksek kontrol derecesiyle beraber, likid-kristal polimerlerinde başarılı moleküler organizasyon, polimer bilimi ve teknolojisinde devrime yol açtı. Bu yeni materyaller, bildiğimiz plastiklerle elde edilemeyecek yeni teknolojileri mümkün kılacaktır. Gelecekte elde edeceğimiz yeni şeyler büyük ölçüde bu kompleks ve büyüleyici materyallerin özelliklerine bağlı olacak.

New Scientist 11 Mayıs 1991'den
çev.: Nurullah OKUMUŞ

Ödevimiz uzaktaki pusu şeylerle değil, elimizdeki net gerçeklerle ilgilenmektir.

Thomas Corly