

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**4-DESİLOKSİBİFENİL-4'-KARBOKSİLİK ASİT SIVI KRİSTALİNİN
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE POLİMERDE
DAĞITILMIŞ SIVI KRİSTAL KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI**

EMİNE ÖZTÜRK

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ÖZLEM CANKURTARAN**

İSTANBUL, 2014

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**4-DESİLOKSİBİFENİL-4'-KARBOKSİLİK ASİT SIVI KRİSTALİNİN
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE POLİMERDE
DAĞITILMIŞ SIVI KRİSTAL KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI**

Emine ÖZTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 11.08.2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL

İstanbul Teknik Üniversitesi



ÖNSÖZ

Her koşulda desteğini esirgemeyen; bilgisi, tecrübesi ve samimiyetiyle beni doğru alana yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN' a, tüm sorularımı sabırla yanıtlayan ve tezin her aşamasında emek gösteren hocam Yrd. Doç. Dr. Fatih ÇAKAR' a, sıvı kristali sentezleyen ve her zaman yardımcı olan Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN' a, Yrd. Doç. Dr. Hale OCAK' a ve Arş. Gör. Gürkan KARANLIK' a, polimerde dağıtılmış sıvı kristal hazırlanmasında desteğini esirgemeyen Öğr. Gör. Serap MUTLU YANIÇ' e, tez çalışmam boyunca her türlü yardım ve fedakârlığı sağlayan sayın Prof. Dr. Ayfer SARAÇ' a, manevi desteğini eksik etmeyen ve beni her daim cesaretlendiren aileme, arkadaşlarıma ve özellikle kardeşim Nevzat ÖZTÜRK' e çok teşekkür ederim.

Ağustos, 2014

Emine ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vii
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	3
1.3 Hipotez	3
BÖLÜM 2	
SIVI KRİSTALLER.....	5
2.1 Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgi.....	5
2.2 Sıvı Kristallerle İlgili Kullanılan Terimler	7
2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	8
2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristaller.....	9
2.3.1.1 Nematik Fazlar	10
2.3.1.2 Simektik Fazlar	11
2.4 Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları	13
2.5 Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu	14
2.5.1 Polarizasyon Mikroskobu (PM) ile Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu. 14	
2.5.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu.....	16

BÖLÜM 3

KROMATOĞRAFI	19
3.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi	19
3.2 Kromatografi Yöntemleri	20
3.2.1 Gaz Kromatografisi Yöntemi	20
3.2.2 Ters Gaz Kromatografisi Yöntemi	21
3.2.2.1 Ters Gaz Kromatografisi Yöntemi ile Termodinamik Etkileşimlerin Belirlenmesi	24

BÖLÜM 4

POLİMERLER.....	26
4.1 Giriş	26
4.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	26
4.3 Polimerlerin Genel Özellikleri	27
4.4 Moleküller Arası Düzen	28
4.4.1 Amorf Yapı	28
4.4.2 Kristalin Yapı	29
4.4.3 Yarı-Kristal Yapı	29
4.5 Polimerlerde Ergime ve Camsı Geçiş Sıcaklıkları	31
4.6 Polimerlerin Uygulaması	32

BÖLÜM 5

POLİMERDE DAĞITILMIŞ SIVI KRİSTALLER	34
5.1 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristallerin Genel Özellikleri	34
5.2 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristallerin Hazırlanma Yöntemleri	36
5.2.1 Polimerizasyon Etkisi ile Faz Ayrımı (PIPS)	37
5.2.2 Termal Etki ile Faz Ayrımı (TIPS)	37
5.2.3 Çözücü Etkisi ile Faz Ayrımı (SIPS)	37
5.3 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları	38

BÖLÜM 6

DENEYSEL ÇALIŞMALAR	40
6.1 Ters Gaz Kromatografisi	40
6.1.1 Kullanılan Kimyasallar	40
6.1.2 Kullanılan Cihazlar	40
6.1.2.1 Gaz Kromatografisi	40
6.1.2.1.1 Taşıyıcı Gaz	41
6.1.2.1.2 Örnek Girişi	42
6.1.2.1.3 Kolon	42
6.1.2.1.3.1 Kolon İçinin Hazırlanması	43
6.1.2.1.4 Dedektör	43
6.1.2.2 Polarizasyon Mikroskobu	44
6.1.2.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	44

6.2 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristal Kompozitin Hazırlanması	44
6.2.1 Kullanılan Kimyasallar	44
6.2.1.1 Poli(metil metakrilat) (PMMA).....	45
6.2.2 Yöntem.....	46
BÖLÜM 7	
SONUÇ VE ÖNERİLER	47
7.1 Ters Gaz Kromatografisi Sonuçları	47
7.1.1 Mesomorfik Özellikler.....	47
7.1.2 DSKA Sıvı Kristalinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK ile İncelenmesi	52
7.2 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristallerin Sonuçları	62
KAYNAKLAR	66
ÖZGEÇMİŞ	71

SİMGE LİSTESİ

B_{11}	Çözücünün ideallikten sapmasının buhar fazı düzeltmesi olarak kullanılan ikinci virial katsayı
$\Delta \bar{H}_1^\infty$	Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları
$\Delta \bar{H}_s$	Çözücünün kısmi molar sorpsiyon ısısı
$\Delta \bar{H}_v$	Karışma molar buharlaşma ısısı
J	Basınç düzeltme faktörü
M_1	Çözücünün molekül ağırlığı
P_1^0	Çözücünün buhar basıncı
R	İdeal gaz sabiti
t_A	Hava için alıkonma zamanı
t_R	Çözücü için alıkonma zamanı
T	°C cinsinden sıcaklık
V^*	Karakteristik hacim
V_1^0	Çözücünün molar hacmi
V_E^0	Spesifik alıkonma hacmi
V_{2r}	Sıvı kristalin indirgenmiş hacmi
w	Kolona doldurulan sıvı kristalin toplam kütlesi
α_2	Sıvı kristalin termal genleşme katsayısı
$\bar{X}_{12}$	Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametresi
χ	Sıvı kristal-çözücü etkileşim parametresi
χ_{12}^∞	Flory-Huggins etkileşim parametresi
χ_{12}^*	Sıvı kristal-çözücü hal denklemi etkileşim parametresi
Ω_1^∞	Sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı

KISALTMA LİSTESİ

B	Benzen
D	Dekan
DD	Dodekan
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DSKA	4-Desiloksibifenil-4'-karboksilik asit
EA	Etil asetat
EB	Etil benzen
FID	Alev iyonlaştırmalı dedektör
GK	Gaz kromatografisi
Iso	İzotropik
iBA	İzobutil asetat
iBAI	İzobutil alkol
iPB	İzopropil benzen
K	Kristal
K1	Kristal1
K2	Kristal2
KB	Klorbenzen
LC	Sıvı kristal
LCD	Sıvı kristal ekran
nBA	n-butil asetat
nBAI	n-butil alkol
nPB	n-propil benzen
N*	Kiral nematik faz
N	Nonan
O	Oktan
OCB	Oktil oksi siyano bipentil
PA	Poliamit
PC	Polikarbonat
PDLC	Polimerde dağıtılmış sıvı kristal kompozit
PIPS	Polimerizasyon etkisi ile faz ayrımı
PE	Polietilen
PM	Polarizasyon mikroskobu
PP	Polipropilen

PTPE	Poli(tetrafloro etilen)
PVA	Polivinil alkol
PVC	Polivinil klorür
SIPS	Çözücü etkisi ile faz ayrımı
Sm	Simektik faz
SmC*	Simektik C
tBA	ter-butil asetat
TCD	Termal iletkenlik dedektörü
TD	Tridekan
TGK	Ters gaz kromatografisi
T _g	Camsı geçiş sıcaklığı
TIPS	Termal etki ile faz ayrımı
T _m	Sıvı kristalin erime sıcaklığı
UD	Undekan

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Moleküllerin a) katı b) sıvı c) sıvı kristal fazlarında ortalama dizilişi	6
Şekil 2. 2 Yönelimsel düzen vektörü ve yönelimsel düzen	7
Şekil 2. 3 Sıvı kristallerin sınıflandırılması	8
Şekil 2. 4 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı	9
Şekil 2. 5 Kalamitik bir sıvı kristal	9
Şekil 2. 6 Gliserin yüzeyinde sıvı nematik kristal film	11
Şekil 2. 7 Nematik fazın kristal film moleküler düzenlenmesi	11
Şekil 2. 8 Simektik mesofazların moleküler düzenlenmesi	12
Şekil 2. 9 Simektik sıvı kristaller	12
Şekil 2. 10 Sıvı kristalle oluşturulan ekran paneli.....	13
Şekil 2. 11 Elektrik alan uygulandığında sıvı kristalin kutuplu gösterilişi.....	13
Şekil 2. 12 Polarizasyon mikroskopunun genel görünümü.....	15
Şekil 2. 13 Örnek bir DSC termogramı	17
Şekil 2. 14 Oktal oksi siyano bipentil maddesinin DSC termogramı	18
Şekil 3. 1 Kromatografi yöntemleri	20
Şekil 3. 2 Gaz kromatografi cihazının temel bileşenleri (Skoog vd. [34]).....	21
Şekil 3. 3 Kromatogram.....	23
Şekil 4. 1 Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer moleküllerini oluşturması.....	26
Şekil 4. 2 Yarı-kristal bir polimer yapısı için ilk öne sürülen iki fazlı misel modeli. Polimer zincirleri ya kristal ya da amorf bölgede bulunabilir (Saçak [45])	29
Şekil 4. 3 Yarı-kristal bir polimer için öne sürülen saçaklı misel modeli. Koyu gösterilen polimer zincirinde olduğu gibi herhangi bir polimer zinciri kristal ve amorf bölgelere katkıda bulunabilir (Saçak [45])	30
Şekil 4. 4 Spherulite yapı (Saçak [45])	30
Şekil 4. 5 Amorf, yarı kristalin ve kristalin maddelerin sıcaklık ile özgül hacimlerindeki değişim (Saçak [45])	31
Şekil 5. 1 Elektriksel alan kaldırıldığında ve elektriksel alan altında damlacıkların yönlenmesi [49].....	35
Şekil 5. 2 OFF konumundaki ışık dağılımı ve ON konumundaki hizalanma [50]	36
Şekil 5. 3 PDLC hazırlama metotlarında kullanılan polimer çeşitleri	38
Şekil 6. 1 Hewlett-Packard 6890 N model, gaz kromatografi cihazı.....	41
Şekil 6. 2 Metil metakrilat monomeri kimyasal yapısı	45
Şekil 6. 3 Poli(metil metakrilat)' ın kimyasal yapısı	45

Şekil 7. 1 Sıvı kristalin molekül yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları	47
Şekil 7. 2 DSKA' nın 1. ısıtmada DSC termogramı	48
Şekil 7. 3 DSKA' nın 1. soğutmada DSC termogramı	49
Şekil 7. 4 DSKA' nın 2. ısıtmada DSC termogramı	50
Şekil 7. 5 DSKA' nın 2. soğutmada DSC termogramı	51
Şekil 7. 6 PM' de soğutma sırasında 240°C' de Simektik mesofaz tekstürü	51
Şekil 7. 7 DSKA üzerinde nBA, iBA, tBA çözücülerinin alıkonma diyagramı.....	54
Şekil 7. 8 DSKA için TD, DD, UD, D, N, O' nun spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$), mutlak sıcaklığın tersi (1/T) ile değişimi	56
Şekil 7. 9 DSKA için nPB, iPB, EB, KB' nin spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$), mutlak sıcaklığın tersi (1/T) ile değişimi	56
Şekil 7. 10 DSKA için nBA, iBA' nın spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$), mutlak sıcaklığın tersi (1/T) ile değişimi	57
Şekil 7. 11 Isıtmada DSKA (a) ve %20'lik PDLC (b)'nin DSC termogramları.....	63
Şekil 7. 12 Soğutmada DSKA (a) ve %20'lik PDLC (b)'nin DSC termogramları	63
Şekil 7. 13 Soğutma sırasında 221°C'deki SmC mesofaz tekstürü	64
Şekil 7. 14 Soğutma sırasında a) 219°C' de b) 206°C' de c) 185°C' de d) 165°C' de SmC mesofaz tekstürleri	65

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 2. 1 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı [28].....	10
Çizelge 6. 1 Bazı polimerler için Tg, Tm ve kristallik oranları.....	46
Çizelge 7. 1 n-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA) ve ter-butil asetat (tBA)' ın DSKA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0	52
Çizelge 7. 2 Çalışılan çözücülerin DSKA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0	55
Çizelge 7. 3 DSKA /Çözücü Sistemleri için Flory-Huggins Etkileşim Parametreleri, χ_{12}^∞ .	57
Çizelge 7. 4 DSKA/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Etkileşim Parametreleri, χ_{12}^*	58
Çizelge 7. 5 DSKA/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Etkin Değişim Enerji Parametreleri, $\bar{X}_{12}$	59
Çizelge 7. 6 DSKA /Çözücü Sistemleri için Sonsuz Seyreltiklikteki Ağırlık Kesri Aktivite Katsayıları, Ω_1^∞	60
Çizelge 7. 7 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal / mol), molar buharlaşma $\Delta\bar{H}_v$ (kcal / mol) ve literatürden hesaplanan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{VL}$ (kcal / mol) [53].....	61

**4-DESİLOKSİBİFENİL-4'-KARBOKSİLİK ASİT SIVI KRİSTALİNİN
TERMODİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ VE POLİMERDE
DAĞITILMIŞ SIVI KRİSTAL KOMPOZİTİNİN HAZIRLANMASI**

Emine ÖZTÜRK

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Bu çalışmada, ilk olarak, n-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA) ve ter-butil asetat (tBA) gibi çözücülerin 4-Desiloksibifenil-4'-karboksilik asit (DSKA) sıvı kristalinde alıkonma davranışları 60-270°C sıcaklık aralığında ters gaz kromatografi tekniği ile incelendi. Sıvı kristal-çözücü sistemleri için alıkonma diyagramları elde edildi. Daha sonra sıvı kristalin n-oktan (O), n-nonan (N), n-dekan (D), tridekan (TD), dodekan (DD), undekan (UD), n-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA), n-propil benzen (nPB), izopropil benzen (iPB), etil benzen (EB), klorbenzen (KB) ve toluen (T) ile etkileşimleri 245-270°C sıcaklık aralığında incelendi. Flory-Huggins teorisi sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^{∞} , hal denklemleri teorisi sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^* , etkin değişim enerji parametreleri $\bar{X}_{12}$, çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısı $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$, çözücünün molar buharlaşma ısı $\Delta\bar{H}_v$ ve çözücünün kısmi molar sorpsiyon ısı $\Delta\bar{H}_s$, belirlendi.

İkinci olarak, polimerde dağıtılmış sıvı kristal kompozit filmi (PDLC), DSKA sıvı kristali ve poli(metil metakrilat) polimeri kullanılarak çözücü etkisi ile faz ayrımı metodu ile ağırlıkça bileşimi 20/80 olan poli(metil metakrilat)/DSKA sıvı kristal kompoziti

sentezlendi. DSKA sıvı kristalinin ve PDLC kompozitlerinin mesomorfik özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve polarizasyon mikroskobu (PM) ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristal, Termodinamik etkileşim parametresi, Ters gaz kromatografisi, Poli(metil metakrilat), Polimerde dağıtılmış sıvı kristal kompozitler

ABSTRACT

INVESTIGATION OF THERMODYNAMIC PROPERTIES OF 4-DECYLOXYBIPHENYL-4'-CARBOXYLIC ACID LIQUID CRYSTAL AND PREPERATION OF POLYMER DISPERSED LIQUID CRYSTAL COMPOSITE

Emine ÖZTÜRK

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

In this study, firstly, retention behavior of solvents such as n-butyl acetate (nBA), isobutyl acetate (iBA) and tert-butyl acetate (tBA), on the liquid crystalline material 4-Decyloxybiphenyl-4'-carboxylic acid (DSKA) was studied between 60°C and 270°C by inverse gas chromatography technique. Retention diagrams were obtained for the studied liquid crystal-solvent systems. Later on, the interactions of liquid crystal with n-octane (O), n-nonane (N), n-decane (D), tridecane (TD), dodecane (DD), undecane (UD), n-butyl acetate (nBA), isobutyl acetate (iBA), n-propyl benzene (nPB), isopropyl benzene (iPB), ethyl benzene (EB), chloro benzene (KB) and toluene (T) between 245°C and 270°C were examined.

Liquid crystal-solvent interaction parameters for Flory-Huggins theory χ_{12}^{∞} , and equation of state theory χ_{12}^* , effective exchange energy parameters, $\bar{X}_{12}$, the partial molar heat of mixing at infinite dilution of the solvent $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$, molar heat of vaporization of solvent $\Delta\bar{H}_v$, the partial molar heat of sorption of the solvent $\Delta\bar{H}_s$ were obtained.

Secondly, polymer dispersed liquid crystal (PDLC) composite film in composition 20/80 poly(methyl methacrylate)/DSKA liquid crystal by weight was synthesized by solvent-induced phase separation method using DSKA liquid crystal and poly(methyl methacrylate) (PMMA). The mesomorphic behaviour of DSKA liquid crystal and PDLC composite has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and optical polarizing microscopy (PM).

Key words: Liquid crystal, Thermodynamic interaction parameters, Inverse gas chromatography, Poly(methyl methacrylate), Polymer dispersed liquid crystal composites

1.1 Literatür Özeti

Sıvı kristaller katı kristal hal ile amorf sıvı hal arasında kalan mesomorfik yapıdaki bir ara fazdır. Moleküller katılardaki gibi yönelimlerini korurken, sıvılarda olduğu gibi farklı yerlere hareket edip pozisyonlarını değiştirebilirler. Bu sebepten dolayı sıvı kristal yapılar, sıvı ya da katı olarak nitelendirilemezler (Yorur-Goreci vd. [1]).

1969'da Smidsrod ve Guillet gaz kromatografisinde durucu faz olarak polimer kullanarak polimerlerin incelenmesine katkıda bulunmuşlar ve bu yöneme ters gaz kromatografisi (TGK) denilmiştir (Smidsrod ve Guillet [2]).

Normal gaz kromatografi tekniğinde, enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri bilinen sabit fazla etkileşmesinden ortaya çıkarılır. Polimerler, uçucu olmamaları nedeniyle gaz kromatografi tekniği ile analiz edilemezler. TGK' da ise özellikleri bilinmeyen sabit fazın, özellikleri bilinen enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır (Gray [3], Guillet [4]).

Genellikle polimerlerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan ters gaz kromatografi tekniğinin sıvı kristallere uygulanması son yıllarda başlayan bir çalışmadır. Ters gaz kromatografisi ile sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları belirlenebilmekte ve sıvı kristal-çözücü etkileşimleri konusunda bilgi elde edilebilmektedir (Price ve Shillcock[5], Ammar-Khodja vd. [6]).

Sıvı kristal (LC)/polimer kompozitleri elektrikli kontrol göstergeleri olarak ilk kez 1970'lerde kullanılmıştır. Kapsüllü kolesterik sıvı kristaller, Churchill tarafından

elektiriksel alan ve sıcaklık uygulamalarına bağlı olarak üç farklı faz arasında geçiş yapmaları amacıyla sentezlenmiştir. (Churchill ve Cartmell [7], [8]).

Polimer matrisinde dağıtılmış sıvı kristaller (PDLC) birbiriyle karışmayan sıvı kristal damlacıkları ve polimer bileşenlerinden oluşur. Mikro boyutlu nematik damlacıklar polimer matrisinde dağıtılmıştır. PDLC' ler nematik eğrisel hizalanmış faz olarak bilinirler ve ilk defa Ferguson [9, 10] tarafından polivinil alkolün (PVA) sulu çözeltisine bir nematik sıvı kristalin emülsifiye edilmesiyle hazırlanmıştır. İnce filmler iletken substratın üzerine dökme, kurutma ve cihazı oluşturmak için ikinci bir iletken substratın üstüne eklenmesiyle hazırlanmıştır.

Su bazlı sistemlere (suda çözünebilen polimerden özellikle PVA ile) ilişkin tartışma Drzaic [11] tarafından ortaya konmuştur.

PDLC' ler, akıllı (değiştirilebilir) pencerelerin ve düz panel ekranların fabrikasyonunda kullanılmıştır. Prensip olarak, bu amaca uygun yeni PDLC formülleri önerilmesine rağmen, PDLC' lere bağlı değiştirilebilir pencerelerin fabrikasyonu son yıllarda çok değişim göstermemiştir. PDLC' lerin yeni formüllerinin yansıtıcı ekranlar için de kullanıldığı rapor edilmiştir [12].

Kumano ve ark. [13] sıcaklığa karşılık olarak kırılma özellikleri ve kırılma indeksinin dalga boyu dağılımındaki değişiklikleri vasıtasıyla tüm görünür bölgeyi kapsayarak yapısal rengini değiştirdikleri PDLC' ye dayalı yeni bir malzeme hazırladı. İyi-kontrol edilebilir gözenek boyutu dağılımına sahip polimer ağı elde edebilmek için faz ayırımı yöntemi ile sentez yaparak basit bir prosedür belirlediler.

PDLC uygulamalarının mikro lens dizilişi ve optik fiber ağı gibi diğer yolları elektro-optik cihazların formülasyonlarına bağlıdır. Xiong ve ark.[14] PDLC mikro küreleri imal etmek için şekli, yüzey pürüzsüzlüğü ve boyutu kontrol edilebilen mikro akışkan sistemi tasarladılar.

PDLC ve holografiiyi birleştiren yeni bir kompozit materyal olan holografik PDLC' ler (HPDLC) de gelecek vaat eden bir PDLC uygulamasıdır [15].

1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmada öncelikle 4-Desiloksibifenil-4'-karboksilik asit (DSKA) sıvı kristalinin fizikokimyasal özelliklerinin ters gaz kromatografi (TGK) metodu ile incelenmesi amaçlanmıştır. Son yıllardaki çalışmalarda ve özellikle grubumuzdaki araştırmalarda sıvı kristaller için alıkonma diyagramlarından faz geçiş sıcaklıkları belirlenmekte ve bu sıcaklıkların üstünde sıvı kristal-çözücü etkileşimleri hakkında bilgiler elde edilebilmektedir [16], [17], [18], [19]. Çalışmada TGK metodu ile DSKA sıvı kristalin çözücülerle olan termodinamik etkileşim parametreleri, değişim parametreleri ve sıcaklık ile çözünürlükte meydana gelen değişimler tespit edilmiştir.

Son yıllarda polimerde dağıtılmış sıvı kristallere materyal bilimi ve nanoteknoloji gibi birçok uygulama alanlarının olmasından dolayı ilgi artmaktadır. Örneğin elektriksel ayarlanabilir ekranlar, akıllı pencerelerde ve hologram filmlerin üretimlerinde PDLC kullanımı önemli yer tutmaktadır. PDLC kompozitler sıvı kristal damlacıklarının polimer matrisi içinde mikro boyutta dağılmasından oluşur. Bu nedenle deneyin ikinci aşamasında sıvı kristalin polimer matrisinde dağılması sağlanmıştır. Hazırlanan PDLC kompozitin diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve polarizasyon mikroskobu (PM) ile karakterizasyonu yapılmış ve fazların görüldüğü sıcaklık bölgeleri belirlenmiştir.

1.3 Hipotez

Ters gaz kromatografisi (TGK) sıvı kristaller dâhil birçok sistemin fizikokimyasal özelliklerini geniş bir alanda araştırmak için kullanılmaktadır. Ölçümler sonsuz seyreltiklikte yapıldığından kullanılan çözücü miktarı diğer metotlara göre çok az olmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar doğru koşullar altında kaydedilen ölçümlerin termodinamik denge bilgilerini tam olarak verebildiğini göstermiştir. TGK yöntemiyle, alıkonma hacminin ölçülmesi, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ve onların çözücünün yapısına, sıcaklığına bağlılığı konusunda sağlıklı bilgiler verir. Bu çalışmada 4-Desiloksibifenil-4'-karboksilik asit (DSKA) sıvı kristalinin termodinamik özellikleri, faz geçiş sıcaklıkları, TGK ile ilk kez çalışıldı ve literatüre kazandırıldı.

DSKA sıvı kristali, çözücü etkisi ile faz ayrımı metodu ile poli(metil metakrilat) (PMMA) matrisi içinde dağıtılarak polimerde dağıtılmış sıvı kristal (PDLC) film elde edilmiş ve bu filmin DSC ve PM ile ilk defa faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir.

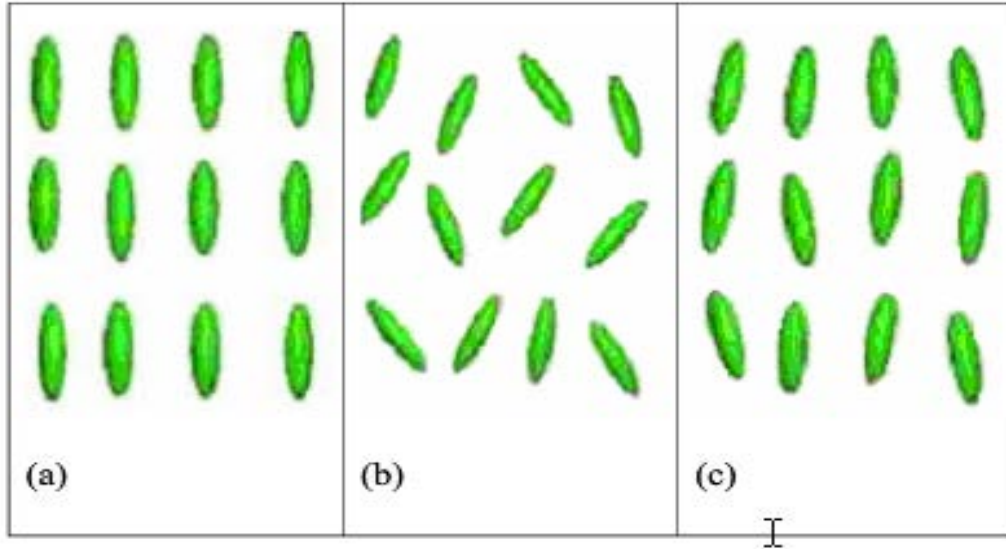
SIVI KRİSTALLER

2.1 Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgi

Sıvı kristaller simetri ve yapı bakımından katı ve izotropik sıvı arasında kendine özgü bir yapı gösterir. Sıvı kristaller sıradan sıvılar gibi akar, ama molekülleri gerçek kristallerde olduğu gibi düzenli bir biçimde yerleşmiştir. Sıvı kristaller bazı kristal yapılı katıların ısıtılmasıyla ortaya çıkar. Bu tür katılar doğrudan erimek yerine kısmen sıvı biçimine dönüşür. Isının, bir elektriksel ya da manyetik kuvvetin etkisiyle, katının içindeki molekül düzeni değişir ve "katı" kristal "sıvı" kristale dönüşür. Bir sıvı kristal belirli bir sıcaklığın üzerinde ısıtılırsa, gerçek bir sıvı halini alır. Eğer sıvı kristaller gerçek bir sıvıya dönüşecekleri nokta geçilmemek koşuluyla ısıtılır, magnetik ya da elektriksel bir alanın etkisi altına sokulursa, ilginç davranış özellikleri gösterebilir. Örneğin, bu tür yöntemlerle bazı maddelerdeki molekül düzenleri değiştirilebilir ve madde daha önce saydamsa, bazı alanları matlaşarak görülebilir hale getirilebilir. Böylece bu tür sıvı kristallerin üzerinde görüntüler oluşturulabilir. Örneğin, sayısal saat, hesap makinesi ya da başka elektronik aygıtların ekranlarında görünen rakamlar bu tür bir sıvı kristalin yardımıyla oluşur. Bazı sıvı kristaller ise sıcaklık yükseldikçe renk değiştirir. Bu tür sıvı kristaller de termometrelerde kullanılmaya son derece elverişlidir.

Kristaller çok fazla pozisyonel düzene sahiptirler; ancak ısı aldıklarında bu aşırı pozisyonel düzenlilikleri, enerji almaları sebebiyle bozulur ve sonunda sıcaklığı gizli sıcaklık noktasına geldiğinde ise kristal olma özelliğinden saparak sıvı kristal haline gelirler. Katıdan sıvıya geçiş için geçerli görülen ortalama ısı değeri 250 J/g' dir. Bir sıvı kristalin sıvıya dönüşmesi için gerekli olan ısı enerjisi ise 5 J/g' dir (Collings ve Hird [20]).

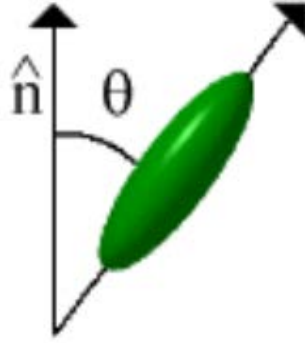
Bu değer sıvı kristalde katı kristale kıyasla çok az bir düzen olduğunu göstermektedir. Fakat mekanik ve elektromanyetik özellikleri açısından katı kristallere çok benzerler. Difüze olma, yani yoğunluğu fazla olan yerden düşük olan yere geçme özelliği açısından sıvılara benzerler. Ancak moleküllerin yönelimsel (oryantasyonel) ve pozisyonel olarak düzenlenmesi özelliği ile kristallere benzerler.



şekil 2. 1 Moleküllerin a) katı b) sıvı c) sıvı kristal fazlarında ortalama dizilişi

şekil 2.1' de katı, sıvı kristal ve sıvı fazlarında moleküllerin ortalama dizilişi gösterilmiştir. Sıvı kristal fazların yönelimsel düzeni mkemmел değildir. Sıvı kristalin belirli bir bölgesi incelenecek olursa, burada moleküllerin dzenlenişleri arasında büyük farklar olduğu görülür. Fakat yine de moleküllerin çoğunun düzenlendiği belirli bir yön vardır. Ortalama moleküler düzenleme n ile gösterilen ve 'ynelimsi düzen vektörü' denilen bir birim vektör ile gösterilir. Bu zel bir vektördür, $n = -n$ olması vektörün 180° dönmesinin bir simetri işlemi olduğunu, sıvı kristalin tüm fiziksel özelliklerinin bu işlem sonucunda aynı kaldığını gösterir.

Mkemmел bir kristal için yönelimsel düzen birdir. Sıvı kristalin yönelimsel düzeni için tipik değerler 0,3 ile 0,8 aralığındadır (şekil 2.2). Kinetik moleküler hareketin sonucu olarak yönelimsel düzen parametresi sıcaklığa bağlı bir fonksiyon olarak kullanılır (Collings ve Hird [20]).



Şekil 2. 2 Yönelimsel düzen vektörü ve yönelimsel düzen

Sıvı kristal hale yol açan moleküller arası kuvvetler çok zayıf olduğundan sıvı kristal akışkandır ve bu haldeki maddelerin yapısı mekanik gerilimlerden, elektromanyetik alandan, ısı, basınç ve kimyasal maddelerden çok kolay etkilenir. En genel karakteristikleri arasında; çubuk (rodlike) ve disk benzeri moleküler yapıları, çoğunlukla organik maddeler olmaları, uzun eksenlerinin kararlılığı, kuvvetli dipollere sahip olmaları ve kolay polarize olabilmeleri sayılabilir (Bahadur [21]).

Sıvılar ve katılar arasındaki bu ara malzeme hali son zamanlarda, araştırmacıların büyük ilgisini çekmektedir (Ojda ve Pisipati [22]). Sıvı kristaller yaklaşık 90 yıldır bilinmelerine karşın, gösterge cihazları (display) sanayinde bir devrimi hızlandırmaları, biyolojik etkin sistemlerde yer bulmaları ve anlaşılması zor fiziksel davranışları nedeniyle, onlara olan asıl ilgi son 15-20 yılda giderek artmıştır (Carlsson ve Zeks [23]).

2.2 Sıvı Kristallerle İlgili Kullanılan Terimler

Sıvı kristal özelliğe sahip maddelerde ısı etkisi ile doğrudan katı halden sıvı, sıvı halden katı hale geçiş olmaz. Kristal hale geçiş olan donma sıcaklığı ile sıvı faza geçiş olan erime sıcaklığı arasında, bir veya birçok geçiş sıcaklığı yani ara haller bulunur ve bu ara haller “mesofaz” olarak adlandırılır (Kekler ve Hatz [24]).

Sıvı kristal özellik gösteren maddenin katı fazdan mesofaza geçiş sıcaklığı “erime noktası”, mesofazdan izotropik sıvıya dönüştüğü sıcaklık “berraklaşma (clear) noktası”

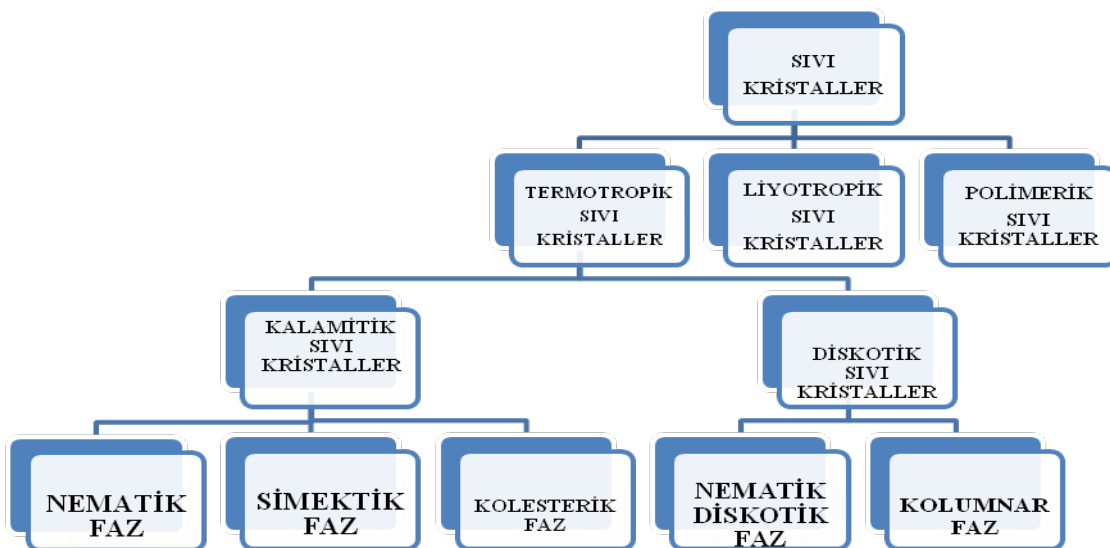
olarak adlandırılmaktadır. Bir mesofazı oluşturan molekül ya da molekül kısmı ise, “mesogen” terimiyle tanımlanmaktadır (Kekler ve Hatz [24]).

Bir maddenin, katı ve izotropik fazlar arasında birden fazla mesofaz gösterme özelliğine “polimorfizm”, bu özelliği gösteren maddelere de “polimorfiz” (polimesomorfiz) denir. Bir sıvı kristal maddenin polimorfizm özelliği, ısıtma işlemi ile sıcaklığın fonksiyonu olarak değişik faz şekillerini oluşturmaktadır (Kekler ve Hatz [24]).

Sıvı kristal fazlarının yapılarını ve özelliklerini aydınlatmak için yapılan ilk çalışmalar, onların optik özelliklerinin ölçülmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla polarizasyon mikroskobu kullanılmıştır. Polarizasyon mikroskobu ile mesomorfik örneklerin faz geçiş sıcaklıkları belirlenebilmekte ve bu geçişler esnasındaki değişimler gözlemlenebilmektedir. Mikroskopta gözlenen motifler “tekstür” olarak adlandırılır. Tekstürler, mesofazın tanınmasına olanak sağlar. Mesofazların net geçiş sıcaklıklarının, entalpi ve entropi değişimlerinin belirlenmesinde ise, diferansiyel tarama kalorimetresi (DSC) kullanılır. Mesofaz yapısının aydınlatılmasında uygulanan diğer önemli yöntemler, X-ray denemeleri ve karışabilirlik incelemeleridir (Kekler ve Hatz [24]).

2.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller farklı türlerde molekül formları içerirler (Şekil 2.3). Bunlar, mesofazlarında moleküllerinin sıralanışına ve düzenlenmesine göre çeşitli sınıflara ayrılmaktadırlar.

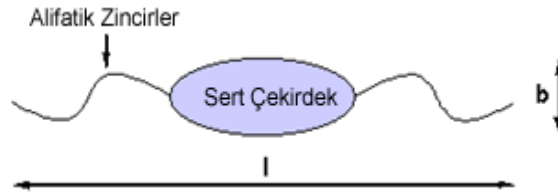


Şekil 2. 3 Sıvı kristallerin sınıflandırılması

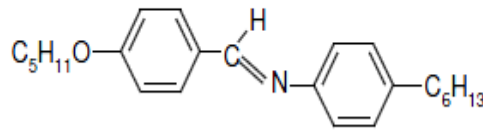
Mesofazın oluşum sebeplerine göre sıvı kristaller termotropik sıvı kristaller ve liyotropik sıvı kristaller olmak üzere sınıflandırılabilir. Termotropik sıvı kristallerin yapıtaşları moleküller, liyotropik sıvı kristallerin ise misellerdir. Termotropik sıvı kristaller belirli bir sıcaklık aralığında ortaya çıkarken, liyotropik sıvı kristaller ise hem belirli bir sıcaklık hem de belirli bir konsantrasyon aralığında ortaya çıkmaktadırlar.

2.3.1 Kalamitik Sıvı Kristaller

Kalamitik ya da çubuk şeklindeki moleküller sert bir çekirdekten ve bu çekirdeğe bağlı alifatik zincirlerden meydana gelmektedir (Şekil 2.4, Şekil 2.5).

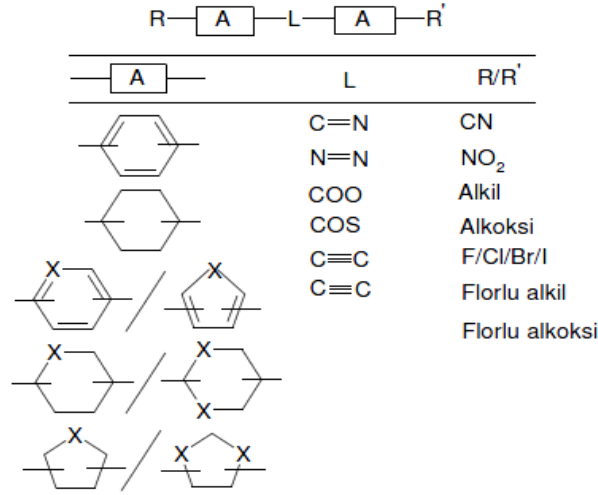


Şekil 2. 4 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı



Şekil 2. 5 Kalamitik bir sıvı kristal

Kalamitik mesogenler genellikle Çizelge 2.1' de verilen yapılardan meydana gelirler:



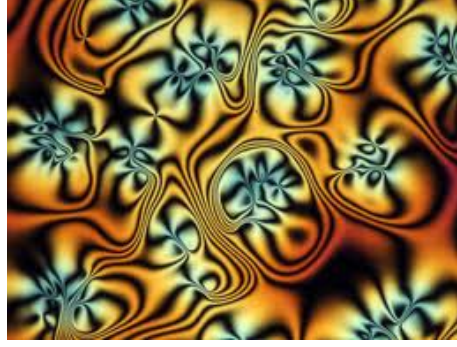
Çizelge 2. 1 Kalamitik sıvı kristallerin genel yapısı [28].

R ve R' en azından alkil zinciri olabilecek esnek birer uçtur. A, genellikle halkalı sistemleri tanımlamak için kullanılır (fenil, siklohekzil, heteroaromatikler, ve heterosiklikler) ve L, molekülün uzunluğunu ya da esnekliğini arttırabilen CH=N, COO ya da N=N gibi bağlantı ünitelerini ifade eder. Sıvı kristaller içinde en geniş sınıfı kalamitik sıvı kristaller oluşturur. Bunlar nematik, simektik ve kolesterik faz olarak üçe ayrılırlar [25].

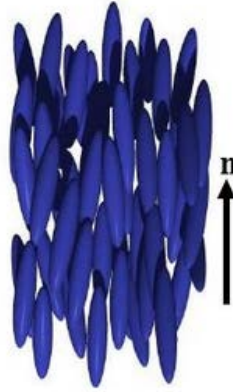
2.3.1.1 Nematik Fazlar

Nematik adı, bu tür yapıların polarize bir mikroskop altında gösterdikleri ipliksi görünümünden dolayı, ilk kez Friedel tarafından iplik anlamına gelen Yunanca bir sözcükten türetilmiştir. Kalamitik, sıvı kristallerin en basit sıvı kristal fazıdır ve bu fazdaki moleküller yalnızca tercihli yönelimsel düzene sahiptir. Bu fazda pozisyonel düzen yoktur (Gennes [26]). Belirli bir düzenlenme olmuş olsa da sürekli akıcılık ve hareketlilik vardır. En akışkan mesofazdır ve bu özelliği ile izotropik faza en çok benzeyen mesofazdır (Collings ve Hird [20]).

Sıvı kristal fazlar içerisinde en düzensiz yapı nematik fazlardadır (Şekil 2.6, Şekil 2.7). Nematik sıvı kristallerin elektrik alana cevap sürelerinin milisaniye mertebelerinde olması bu tip elektro-optik cihazlarda yaygın olarak kullanılır hale getirmiştir (Gennes ve Prost [27]).



Şekil 2. 6 Gliserin yüzeyinde sıvı nematik kristal film

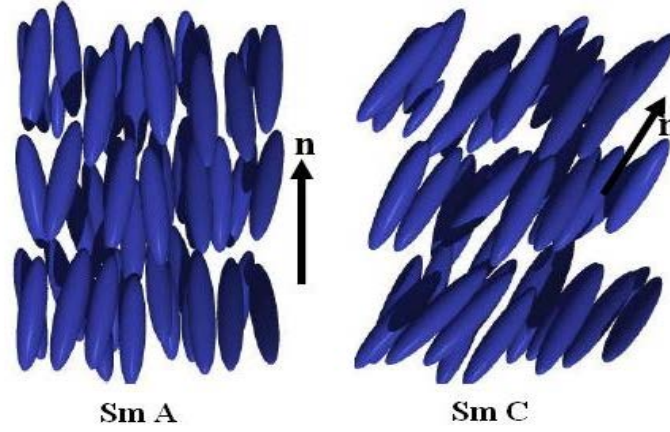


Şekil 2. 7 Nematik fazın kristal film moleküler düzenlenmesi

2.3.1.2 Simektik Fazlar

Simektik adı, Yunanca smetos (sabun) kelimesinden türetilmiştir. Simektik fazda da moleküller nematiklerdeki gibi yönelimsel düzen gösterirler. Bu faz düşey tabakalarla ayrılır. Simektikler bu tabakaların içinde yönelimsel düzeni sürdürürken, genellikle konumsal düzende gösterirler.

Simektik mesofaz, nematik mesofazdan daha düzenli bir mesofaz yapısıdır. Düzenin artması simektik durumun nematik duruma göre daha fazla katıya benzediği anlamına gelir (Collings ve Hird [20]).



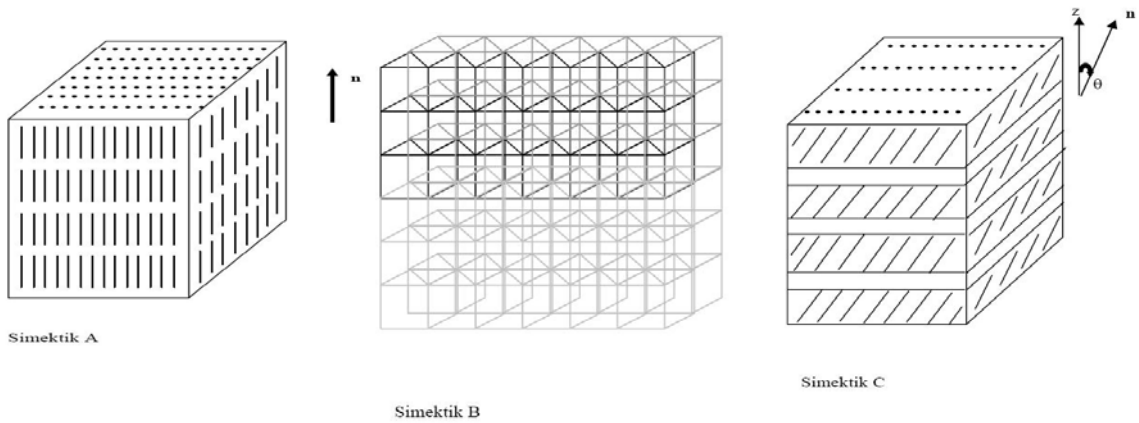
Şekil 2. 8 Simektik mesofazların moleküler düzenlenmesi

Simektik fazlar, bileşiği oluşturan moleküllerin, tabaka normaline göre eğimli olup olmamasına göre de sınıflandırılabilirler.

Simektik A mesofazında moleküller simektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir ve tabakaların içinde belirli bir konumsal düzen yoktur (Şekil 2.8).

Simektik B fazında moleküller simektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir. Ayrıca moleküller tabakalar içinde hekzagonal ağlar şeklinde yerleşmişlerdir. Hekzagonal düzen edinmelerinden dolayı, simektik A fazından daha düzenlidir.

Simektik C mesofazında ise moleküller simektik A mesofazındaki gibi yerleşmişlerdir fakat moleküller tabakalar arasında eğimli yönelirler (Şekil 2.8, Şekil 2.9). Bu faz, simektik A mesofazının eğimli analogudur (Collings ve Hird [20]).



Şekil 2. 9 Simektik sıvı kristaller

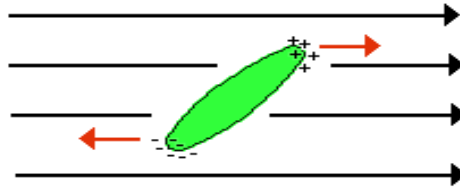
2.4 Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

Sıvı kristal organik bir yapıya sahiptir ve bundan dolayı yüksek ısıya, havadan ya da sudan elde ettiği oksijenden, ışıktan (ultraviyole ışınları) etkilendiği için özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Bu değişim kimyasal bir değişime neden olur ve kristalin bozulmasını, dağılmasını hızlandırır. Bu nedenle, kristal sıvı moleküllerine sahip bir ekran havadan, sudan yüksek ısıdan ve ultraviyole ışınlarından korunması için özel olarak tasarlanmıştır. Ekran paneli iki cam arasına yerleşmiş ve iyice izole edilmiş kristal sıvıdan oluşmaktadır (Şekil 2.10). Camların iç kısımlarında elektronlar, dışında ise iki kat olmak üzere polarizatörler ve camın üstünde yansıtıcı ya da aydınlık kaynağı bulunmaktadır (Bahadur [21]).



Şekil 2. 10 Sıvı kristalle oluşturulan ekran paneli

Genelde, sıvı kristal ile üretilen ekranlarda nematik sıvı kristaller kullanılır. Sıvı kristal molekülleri uzun ve ince bir forma sahiptirler. Ayrıca elektrik alan uygulandığında sıvı kristalleri karakterize eden etkenlerden biridir. Her molekül kutupludur (Şekil 2.11). Moleküller elektrik alanlarına duyarlıdır ve elektrik alan uygulandığında hepsi aynı hizaya girip aynı pozisyonu alırlar. Yatay olan kenara göre ya yatay ya da dikey olabilirler.



Şekil 2. 11 Elektrik alan uygulandığında sıvı kristalin kutuplu gösterilişi

Sıvı kristallerin geleceği yeni yeni şekillenmektedir. Bazı araştırmacılar bu alandaki araştırmaları tamamladıklarını düşünseler de hala çözölememiş pek çok fiziksel

problem bulunmaktadır ve sonuçta kuramsal bilim adamları için ilginç bir alan oluşmaktadır.

Sıvı kristal alanındaki bilgi, biyolojik membranların anlaşılmasında çok önemlidir. Bu nedenle biyologlar, tıp araştırmacıları ve eczacılar da sıvı kristal araştırmalarıyla ilgilenmektedirler (Türkten [29]).

2.5 Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

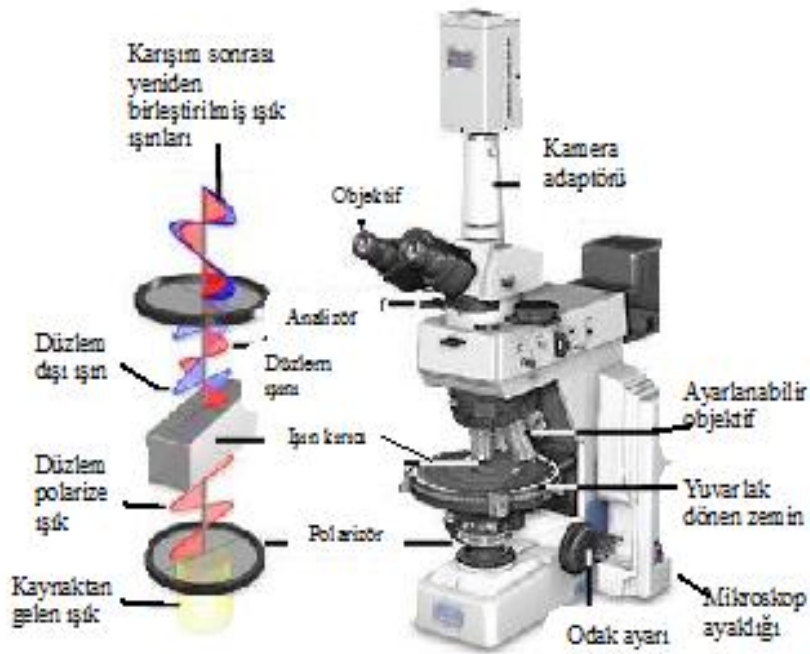
Yeni sentezlenmiş ya da ne olduğu bilinmeyen bir maddenin sıvı kristal olup olmadığı bazı cihazlarla analiz yapılarak anlaşılabilir. Bunlardan en önemlileri, polarizasyon mikroskobu ve diferansiyel taramalı kalorimetredir (DSC).

2.5.1 Polarizasyon Mikroskobu (PM) ile Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

Polarizasyon mikroskobu, Otto Lehmann tarafından 1877 yılında sıvı kristallerin faz geçişlerini araştırmak için icat edilmiştir.

Polarizasyon mikroskobu, yeni sentezlenmiş mesogenik materyallerin karakterizasyonunun yapılabilmesi için kullanılan temel araçlardan biridir. Polarizasyon mikroskobu ile kombinasyon şeklinde diferansiyel tarama kalorimetri cihazı (DSC) kullanılmaktadır.

Polarizasyon mikroskobu tekstür çalışmaları için kullanılır. Tekstür, polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemelerde özgün sıvı kristal motifleridir. Tipik bir polarizasyon mikroskobu Şekil 2.12' de görüldüğü gibidir. Bir ışık kaynağı vardır. Bu karakteristik bir dalga boyunda beyaz ışık yayan halojen lambadır. Aynalar aracılığı ile bu ışığın lensten artarak geçmesi sağlanır. Işık polarizöre gelerek 360° döner. Ayrıca dalga boyu seçiciliğini sağlayan filtre vardır. Bu şekilde bant genişliğinin azalması sağlanır [30].



Şekil 2. 12 Polarizasyon mikroskobunun genel görünümü

Daha sonra ışık kondensatörden geçer. Kondensatör, tüm ışığı üzerinde toplayarak ışığın devamlı aydınlık kalmasını sağlar. Bu nedenle ışığın geçtiği delik (aperture) en doğru genişlikte olmalıdır. Çünkü eğer olması gerekenden daha küçükse sonuçlarda görüntü bozukluğu olur. Ayırma gücü düşer ve görüntü çok karanlık olur. Ancak çok geniş olursa, ışık sapar ve görüntü bulanıklaşır, lekelenir ve ayırma gücü düşer. Bu sebeple cihazın ayarları iyi yapılmalıdır. Daha sonra ışık rotation stage'den (dönebilen yüzeyden) geçerek örneğin bulunduğu kısma gelir. Burada örnek istenilen sıcaklığa ayarlanabilir. Örnekten gelen ışın objektiften geçer. Bu kısım mikroskobun bir başka önemli kısmıdır. Örneğin tanınmasında objektiften gelen görüntünün önemi vardır ve bir mikroskop alırken dikkat edilmesi gereken en önemli yerdir. Objektiften geçen ışın analizöre gelir. İkinci polarizör genellikle onu 360° daha döndürür. Ama bazen bu gerekmez. Analizör polarizöre göre yönlendirilir. Merceğe gelen görüntü mercek tarafından genellikle 10 katı kadar büyütülür. Görüntünün anlaşılır olması sağlanır.

Bazı mikroskoplarda iki tane ışık kaynağı vardır. Bu mercek ve objektif arasında bulunur. İkinci ışık kaynağı sayesinde, kiral heliksel sıvı kristallerin ayırt edilmesi ve

araştırılması sağlanır. Bunlara örnek olarak kiral nematik (N*) ya da simektik C (SmC*) verilebilir [31].

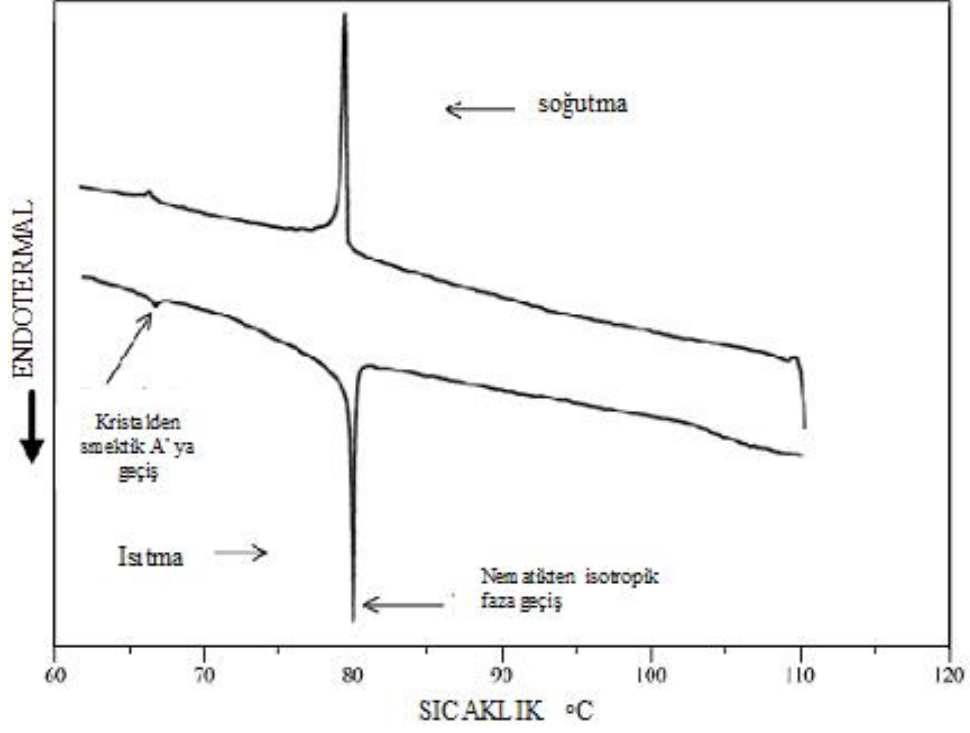
2.5.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

DSC termoanalitik teknik ile çalışan bir cihazdır. E.S. Watson ve M.J. O'Neill tarafından 1960'da geliştirilmiştir. Bu cihazla 1963'de Pittsburgh konferansından sonra analitik ve spektroskopik çalışmalara başlanmıştır. Diferansiyel taramalı kalorimetri cihazı, numune ve referansın ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu halinde inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanır [32].

DSC ölçümleri, hem maddenin termodinamik özelliklerinin, faz değişim sıcaklıklarının, entalpilerinin ve spesifik ısılarının ölçülmesine hem de saflık testine olanak sağlar.

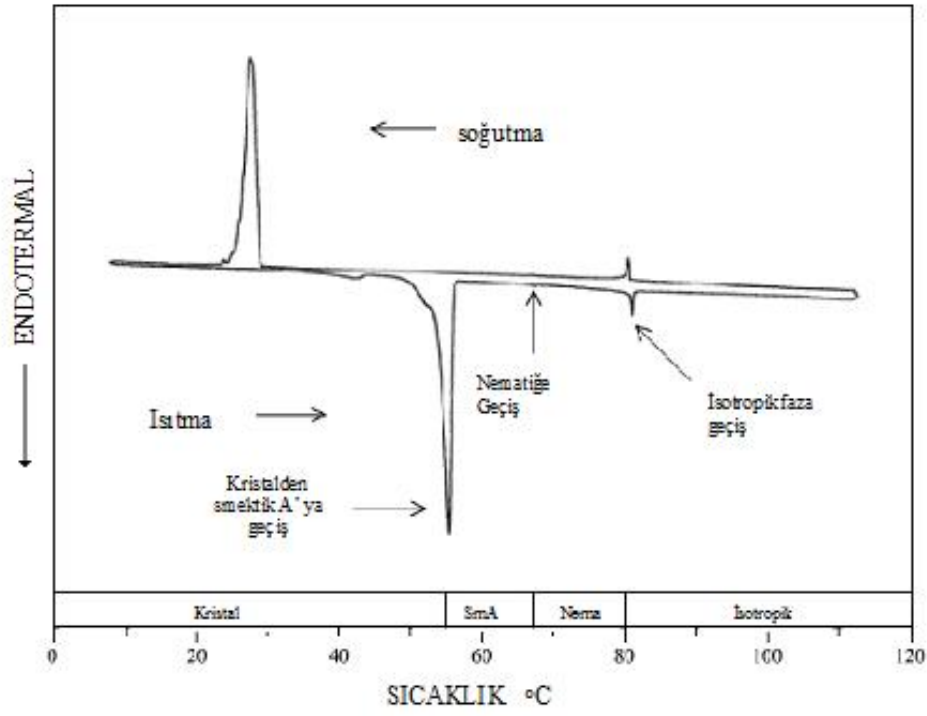
DSC' nin en iyi çalışmaları faz geçiş sıcaklıklarının saptanmasında yapılır. Örneğin, erime noktasının, camsı geçiş sıcaklığının veya ekzotermik bozulmaların tayininde kullanılır.

DSC cihazı sıvı kristallerin karakterizasyonunda da kullanılır. DSC kullanımı ile küçük bir enerji değişimi sağlayarak sıvı fazdan sıvı kristal faza geçiş ve sıvı kristalden katı faza geçişin sıcaklık değişiminden faydalanılır. Örnek bir DSC termogramı Şekil 2.13' te gösterilmiştir.



Şekil 2. 13 Örnek bir DSC termogramı

Şekil 2.14' te Prof. Charles Rosenblatt (Dept. of Physics, Case Western Reserve University) tarafından yapılan OCB (oktil oksi siyano bipentil) maddesinin DSC taraması sonucu verilmiştir. Analiz sonucunda ortaya çıkan diyagramlarda bu maddenin sıvı kristal olduğu ortaya çıkmıştır. Gösterilen eğrilerin alt kısımlarında ısıtma işleminin yönü, üst kısımlarında ise soğutma işleminin yönü belirtilmiştir.



Şekil 2. 14 Oktil oksi siyano bipentil maddesinin DSC termogramı

Bu faz diyagramlarında 1 atmosfer basınç altında ısıtma ile elde edilen faz değişimi değerleri incelenmiştir.

Kristal halden smektik A sıvı kristal fazına geçiş ilk defa 55⁰C'de görülmüştür. Isıtma devam ettiğinde 67⁰C'de smektik A fazından nematik faza geçiş gözlenmiştir. En sonunda 80⁰C'ye gelindiğinde nematik fazdan izotropik faza geçilmiştir. Üst kısımdaki çizgi bize soğutma anındaki diyagramı verir. Ancak ya süper soğutmadan dolayı ya da cihazdan dolayı geçişlerde küçük bir yer değişimi olmuştur. Bu sebeple ısıtma diyagramı soğutma ile aynıdır denilemez. Soğutma diyagramı doğru kabul edilmemiştir.

KROMATOĞRAFI

3.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi

Esas olarak kromatografi, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklardan yararlanarak bir karışımı oluşturan bileşiklerin birbirinden ayrılmasıdır. Bu olay katı ve geniş yüzeyli bir destek üzerinde hareketsiz duran faz (stasyoner faz) ile bu faz üzerinde hareket eden faz (mobil faz) arasında ayrılması istenen bileşiklerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanarak yapılır. Bu yöntemin analizler için kullanılmasında ilk denemeler 1882 yılında Ferdin Runge tarafından yapılmıştır. Daha sonra 1903 yılında Tswalt kromatografi yöntemini bitkilerde bulunan bileşiklerin analizi için kullanmıştır. Fakat bu yöntem gerçek önemini 30 yıl sonra bir ayırma ve saflaştırma yöntemi olarak kazanmıştır. Önceleri bu metot yalnız renkli maddelerde uygulanmış olduğundan Latince'de renkli bileşikleri ayıran anlamına gelen kromatografi adı verilmiştir (Fresh, [33]).

3.2 Kromatografi Yöntemleri

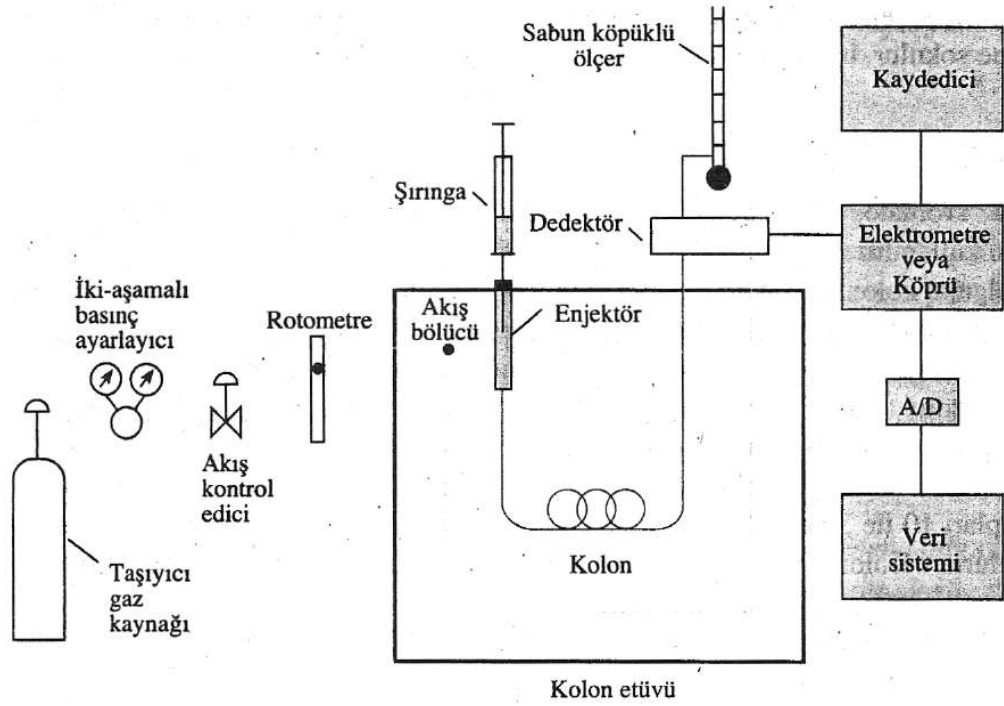
Şekil 3.1' de kromatografi yöntemleri verilmiştir.



Şekil 3. 1 Kromatografi yöntemleri

3.2.1 Gaz Kromatografisi Yöntemi

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla gaz kromatografisi yöntemi kullanılır. Bu yöntemde ayrılma, bileşenlerin farklı katı yüzeylerdeki farklı adsorpsiyon ilgilerine göre gerçekleşir. Numunede bulunan bileşenler sırayla dedektöre gider ve dedekte edildikten sonra, bilgisayarda program yardımı ile spektrum haline getirilir ve bu spektrumda bulunan her pik ayrı bir bileşeni gösterir. Cihaz genel olarak, enjektör, kolon, kolon fırını, dedektör ve bilgisayar ana parçalarından oluşur (Şekil 3.2).



Şekil 3. 2 Gaz kromatografi cihazının temel bileşenleri (Skoog vd. [34]).

Gaz kromatografisi, kromatografik yöntemler içinde en fazla kullanılanıdır. Gaz kromatografisinde ayrılacak olan maddenin gaz haline geçirilebilmesi için kolonun ısıtılması gereken sıcaklıkta maddenin bozunmaması gerekir. Maksimum sıcaklık 500°C ' dir. Bu koşul göz önüne alındığında polimer gibi yüksek molekül ağırlıklı bir maddenin analizini gerçekleştirmek gaz kromatografisi tekniği açısından mümkün görünmemektedir. Bu düşünceyle sabit ve hareketli fazın yerleri değiştirildiğinde analiz edilecek sıvı kristalin durucu faz olması temeline dayanan ters gaz kromatografisi tekniği ortaya atılmıştır.

3.2.2 Ters Gaz Kromatografisi Yöntemi

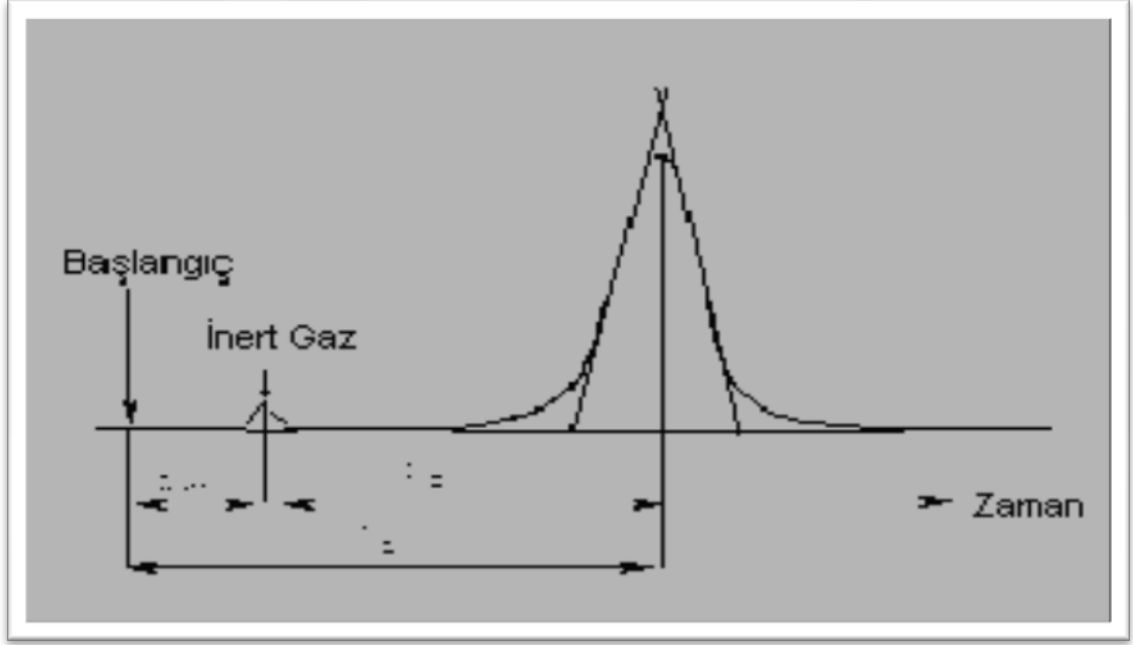
Ters gaz kromatografisi (TGK, invers gaz kromatografisi), sıvı kristaller, polimerler, kauçuklar, yağlar, kömürler, karbon fiberler gibi maddelerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan kolay, hızlı ve ekonomik bir metottur. Bu metodun sıvı

kristallere uygulanması henüz yenidir ve bu konuda literatürde çok az çalışma mevcuttur [35]. Seçilen maddelerin termodinamik özellikleri, gaz halindeki maddenin sabit faz içine difüze olma özellikleri (Al-Saigh ve Guillet [36]), sıvı kristallerin faz geçişleri ve seçicilikleri incelenebilir. Ayrıca çözücülerin o sıvı kristal için iyi bir çözücü olup olmadıkları araştırılabilir.

Normal gaz kromatografi tekniğinde, enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri; bilinen sabit fazla etkileşmesinden ortaya çıkarılır. TGK' da ise bilinmeyen sabit fazın özellikleri bilinen enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır (Guillet [3], Gray ve McDonnell [37]).

Normal gaz ve ters gaz kromatografisi arasında teknik açıdan bir fark yoktur. TGK deneyinde özellikleri incelenecek madde durgun faz olarak kromatografik kolona doldurulur. Düşük molekül ağırlıklı çözücü, kolon boyunca akan He gibi bir taşıyıcı gaz içine enjekte edilir. Çözücü hareketli faz ile birlikte sabit faza sürüklenir ve sabit fazın özelliğine göre orada bir süre tutulur. Bu süreye alıkonma süresi denir. Sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesi ile bu süreler değişir. Bu sayede faz geçişleri sırasında alıkonma sürelerinin doğrusal olmayan bir şekilde farklılaşmasından yararlanarak sabit fazın termodinamik özellikleri bulunabilir.

Çözücü için alıkonma zamanı t_R ve hava için alıkonma zamanı t_A bir kromatogram vasıtasıyla bulunabilir. Kromatogram, kolondan çıkan bileşenlerin konsantrasyonlarının uygun bir yöntemle ölçülerek zamana veya hareketli fazın hacmine karşı çizilen grafikdir (Şekil 3.3).



Şekil 3. 3 Kromatogram

Ters gaz kromatografisinin üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir:

- TKG hem sıvıların hem katıların araştırılması için kullanılabilir.
- Çözücü-sıvı kristal etkileşimlerini incelemek için birçok metot vardır. Fakat TKG metodu bu etkileşimleri incelemek için ideal bir metottur. Çünkü diğer deneyler çok zaman almaktadır. TKG' da ise zaman daha kısadır.
- TKG' da kullanılan sıvı kristal miktarı diğer metotlara göre çok az, yaklaşık birkaç gramdır.
- Formüller eser miktarda çözücü için türetildiğinden dolayı kullanılan çözücü miktarı da azdır. Bu nedenle çok az miktarda sıvı kristal ve çözücü kullanılarak kısa zamanda sıvı kristalin çözücü ile termodinamik etkileşimleri hakkında kantitatif sonuçlar elde edilebilir.

Gaz-sıvı kromatografisi ile elde edilen Flory-Huggins etkileşim parametresi ve sonsuz seyreltme aktivite katsayısı çözücü-sıvı kristal etkileşimlerini açıklamaya yeterlidir.

3.2.2.1 Ters Gaz Kromatografisi Yöntemi ile Termodinamik Etkileşimlerin Belirlenmesi

TGK yönteminde, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur. Bu ilgi çözücünün kolonda kaldığı süre zarfında geçen taşıyıcı gazın net hacmi olan alıkonma hacmi V_g yardımıyla hesaplanır. Sıfır kolon basıncında düzeltilmiş alıkonma hacmi olan spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 yardımıyla elde edilen termodinamik parametreler çözücü-sıvı kristal etkileşimlerini açıklamak için kullanılır. Spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 TGK ölçümlerinden aşağıdaki şekilde bulunabilir (Voelkel vd. [38], Bolvari vd [39]).

$$V_g^0 = Q(t_R - t_A)J273.2/(Tw) \quad (3.1)$$

Burada Q taşıyıcı gaz debisi, t_R çözücünün kolonda alıkonma süresi, t_A , havanın kolonda alıkonma süresi, J basınç düzeltme faktörü, T , kolon çıkış sıcaklığı, w , kolona doldurulan sıvı kristalin ağırlığıdır.

Flory-Huggins ve Hal Denklemi Teorisine göre sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri, χ Eşitlik 3.2 ve 3.3' e göre aşağıdaki şekilde verilir.

$$\chi_{12}^\infty = Ln(273.2Rv_2/V_g^0 P_1^0 V_1^0) - (1 - \frac{V_1^0}{M_2 v_2}) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (3.2)$$

$$\chi_{12}^* = Ln(273.2Rv_2^*/V_g^0 P_1^0 V_1^*) - (1 - \frac{V_1^*}{M_2 v_2^*}) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (3.3)$$

Bu eşitliklerde v_2 sıvı kristalin spesifik hacmi, v_2^* sıvı kristalin karakteristik hacmi, P_1^0 çözücünün buhar basıncı, V_1^0 çözücünün molar hacmi, V_1^* çözücünün karakteristik hacmi, M_2 sıvı kristalin molekül ağırlığı, B_{11} buhar fazındaki çözücünün ideallikten sapmasına ait ikinci virial katsayı ve T kolon sıcaklığıdır.

Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametreleri $\bar{X}_{12}$ ise aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$RT\chi_{12}^* = p_1^* V_1^* \left\{ 3T_{1r} \ln \left[\frac{(v_{1r}^{1/3} - 1)}{(v_{2r}^{1/3} - 1)} \right] + v_{1r}^{-1} - v_{2r}^{-1} + \bar{X}_{12} V_1^* v_{2r}^{-1} \right\} \quad (3.4)$$

Burada p_1^* karakteristik basınç, v_{1r} , v_{2r} ve T_{1r} ise sırasıyla çözücünün indirgenmiş hacmi, sıvı kristalin indirgenmiş hacmi ve çözücünün indirgenmiş sıcaklığıdır.

Spesifik alıkonma hacminin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerde, eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında sistem dengeye ulaşmış olarak düşünülebilir. Bu yüzden bu doğrusal eğrilerinin eğiminden çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta\bar{H}_s$ hesaplanabilir.

$$\Delta\bar{H}_s = -R \frac{\partial(\ln V_g^0)}{\partial(1/T)} \quad (3.5)$$

Ayrıca çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ de çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayılarının logaritmasıyla mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerden de aynı şekilde eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında (3.6) eşitliği ile bulunabilir.

$$\Delta\bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial(\ln \Omega_1^\infty)}{\partial(1/T)} \quad (3.6)$$

Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı Ω_1^∞ ile V_g^0 arasında aşağıdaki eşitlik mevcuttur.

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln \left(273.2R / V_g^0 P_1^0 M_1 \right) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0) / RT \quad (3.7)$$

Çözücülerin molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$ bu sıcaklık aralığında;

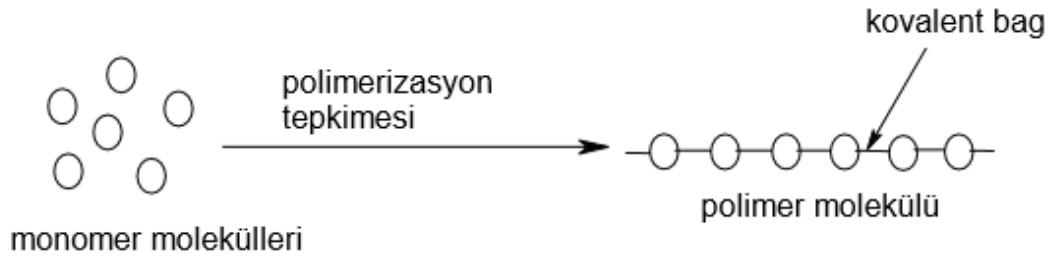
$$\Delta\bar{H}_v = \Delta\bar{H}_1^\infty - \Delta\bar{H}_s \quad (3.8)$$

bağıntısı ile bulunabilir.

4.1 Giriş

Polimerler, uygun fonksiyonel grup içeren ve monomer denilen küçük ve basit moleküllerin birbirleri ile kimyasal olarak bağlanması ile oluşan büyük molekülü maddelerdir (Basan [40]). Polimer, Yunanca “çok” anlamına gelen poly ile “parça” anlamına gelen “meros” tan türemiştir (Saçak [41]).

Monomer molekülleri, Şekil 4.1’ de basit olarak gösterilen polimerizasyon tepkimeleri ile polimer molekülüne dönüşürler [42].



Şekil 4. 1 Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer moleküllerini oluşturması.

4.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri sınıflandırmak için çeşitli yöntemler kullanılabilir.

- Kaynağına göre (doğal, sentetik)
- Kimyasal bileşimlerine göre (organik, inorganik)

- Monomer çeşitlerine göre (homopolimer, kopolimer)
- Polimer zincirinin şekline ve yapısına göre (düz, dallanmış, çapraz bağlı)
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoplastik, termoset)
- Morfolojisine göre (amorf, kristalin, yarı kristal)
- Polimerizasyon yöntemine göre (kondenzasyon, katılma)
- Mekanik özelliklerine göre (sert plastik, fiber, yumuşak plastik, elastomer)
- Elektrik özelliklerine göre (yalıtkan, iletken, yarı iletken)

4.3 Polimerlerin Genel Özellikleri

Polimerlerin genel özelliklerinden bazıları aşağıda sıralanmıştır [43];

- Kolay biçimlendirilebilirler ve hafiftirler: Yapıda oksijen ve halojen bulunması halinde özgül ağırlıkları artar. Birçok plastik türünün kesin erime noktaları yoktur ve ergime büyük bir yavaşlıkla katı halden yüksek akışkanlı sıvı haline geçiş şeklindedir. Plastiklerin bu özelliğinden yararlanılarak kalıplanması, çekilmesi, şişirilmesi ve sıkıştırılması mümkün olmuştur.
- Polimer malzemeler ısı ve elektriğe karşı iyi yalıtıcıdır.
- Makaslamaya duyarlı, kayma dirençleri düşük olup, çekme ve basınç dayanımları yüksektir.
- Kimyasal etkilere dayanıklılıkları yüksektir.
- Asitlere ve bazlara karşı dirençlidirler. Bu direnç türlerine göre az çok değişir. Polietilen (PE), polipropilen (PP), poli(tetrafloro etilen) (PTFE), epoksi, silikon, poliester kuvvetli asitlere ve bazlara dirençli tipik örneklerdir. Akrilik, fenolik, poliasetal ve termoplast poliester ise kuvvetli asit ve bazlara karşı direnç göstermeyen ürünlerdir.
- Suya karşı dayanıklılıkları iyidir. Bazıları su buharına karşı duyarlı olup, bozulabilirler.

- Yüksek sıcaklığa karşı termoset polimerler daha dayanıklıdır.
- Yoğunlukları düşüktür. Enerji yutma özellikleri vardır.
- Plastiklerin birçoğu açık hava şartlarından etkilenirler. Akrilik, sülfon, silikon, vinil, florokarbon plastikleri ile PP, polikarbonat (PC), poliasetol ve epoksi plastikleri açık hava şartlarına oldukça dirençlidir.
- Çözünürlük bakımından fenolik, melamin, poliester, epoksi, poliamit (PA), PE, PP gibi polimerler dirençlidirler. Selüloz, akrilik, vinil plastikleri ile polistiren dirençsiz polimerlerdir.
- Polimerlerin deformasyonu da metallerinki gibi zamanla bağlantılıdır.

4.4 Moleküller Arası Düzen

Katı haldeki bir polimer amorf, kristalin veya yarı kristalin halinde bulunabilir.

4.4.1 Amorf Yapı

Amorf bir polimer bir spagetti demetine veya daha iyisi canlı bir solucan yığınınına benzetilebilir. Yapı içinde polimer molekülleri veya segmentleri sürekli hareket halindedir. Zincirler bir konformasyondan öbürüne gelişigüzel dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Bu tür gelişigüzel polimerlerde segmental Brownian hareketler çok önemlidir. Sıcaklık arttıkça hareketlilik artar. Polimer türüne göre belli bir sıcaklığın altındaki bu sıcaklık T_g 'dır. Polimer segmentlerinden, biri diğerini geçecek yeterli enerjiye sahip değildir. Yapı donmuş gibi, camsı ve kırılgandır. Böyle bir madde gerilim altında tutulursa çok az bir gerinim gösterir. Bu da atomlar arası bağların gerilmesi ve bağ açılarının değişmesi sonucudur. T_g 'nin üzerinde ise Brownian hareketler artmış, yapı kauçuğumsu bir hal almıştır. Bu durumda dış kuvvetlerin etkisiyle tersinmez şekil bozuklukları da gözlenebilir (Pişkin [44]).

4.4.2 Kristalin Yapı

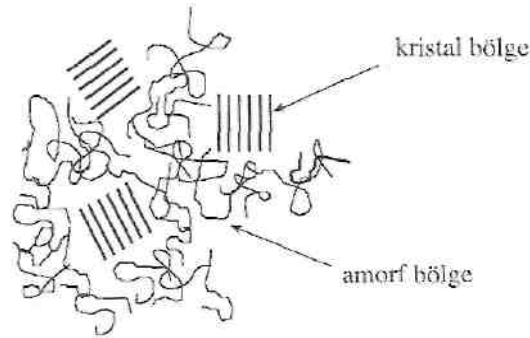
Düşük molekülü bileşiklerde olduğu gibi, polimerlerde de kristalin birimler (hücreler) vardır. Kristalin polimerlerde bu birimde atomlar belirli noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmişlerdir. Polimerin kristallenebilme özelliğine bağlı olarak bu birim elemanlar daha büyük, çeşitli biçimlerde yapısal şekiller oluşturmak üzere bir araya gelir ve sonuçta polimerin morfolojisini belirlerler.

Polimerlerde makroskopik yapının tek bir birim hücreden oluştuğu kristalin yapılara 'tek kristal' adı verilir. Ancak elektron mikroskobu ile görülebilecek kadar küçük olarak üretilen tek kristal polimerlerde kristal oranı %100'e yakındır. Polimerler katı halde iken, genellikle kristalin yapı yerine amorf ve kristalin karışımı bir yapı gösterir (Pişkin [44]).

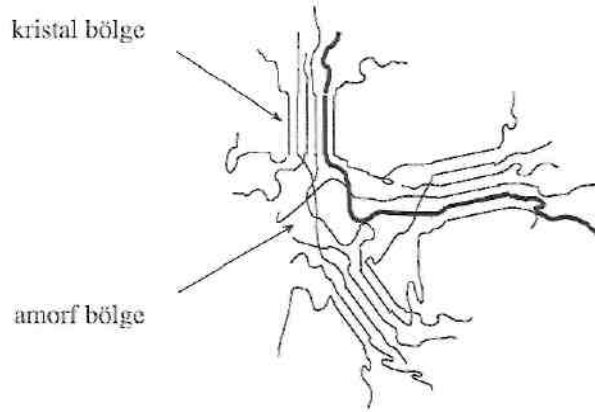
4.4.3 Yarı-Kristal Yapı

Yarı-kristal polimerlerin yapısına yönelik öne sürülen ilk modellerden birisi iki fazlı misel modelidir. Şekil 4.2' de verilen bu modelde, her bir polimer zincirinin yalnız amorf veya kristal bölgede yer alabileceği varsayılmıştır.

Sonraları geliştirilen saçaklı misel modelinde ise (Şekil 4.3), bir polimer zincirinin birden fazla amorf veya kristal bölgeye katkıda bulunabileceği önerilmiştir. Amorf ve kristal kısımlar arasında keskin sınırlar yoktur.

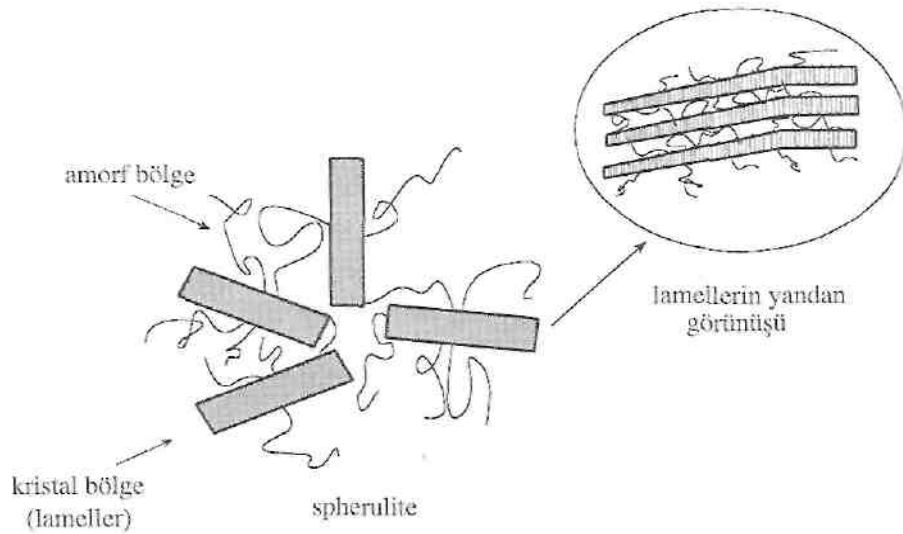


Şekil 4. 2 Yarı-kristal bir polimer yapısı için ilk öne sürülen iki fazlı misel modeli. Polimer zincirleri ya kristal ya da amorf bölgede bulunabilir (Saçak [45])



Şekil 4. 3 Yarı-kristal bir polimer için öne sürülen saçaklı misel modeli. Koyu gösterilen polimer zincirinde olduğu gibi herhangi bir polimer zinciri kristal ve amorf bölgelere katkıda bulunabilir (Saçak [45])

Erimiş haldeki polimerleri uygun bir soğutma hızıyla katılaştırarak yarı-kristal polimerler elde etmek olasıdır. Bu yöntemle hazırlanan filmler üzerine yapılan optik mikroskop çalışmalarından, kristal bölgelerin genelde spherulite denilen yapıda olduğu anlaşılmıştır (Şekil 4.4). Spherulite yapı, bir merkezden başlayarak açılmalı büyüyen lameller topluluğudur. Kristalleşme çekirdek noktalarından başlar ve her bir spherulite büyüyerek olgunlaşır. Yarı-kristal bir polimerde, amorf bölgeler içerisine gömülmüş milyarlarca spherulite bulunur (Saçak [45]).



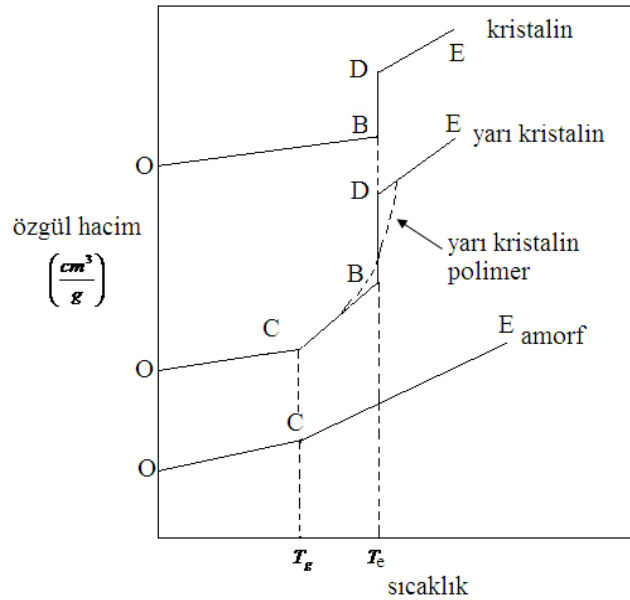
Şekil 4. 4 Spherulite yapı (Saçak [45])

Erimiş bir polimerin soğutulmasıyla yapılan kristallendirmede, kristalleşme bir noktadan başlar ve lameller her açıda ilerleyerek spherulite oluştururlar.

4.5 Polimerlerde Ergime ve Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme hareketleri yapar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğunda birbirinden farklı iki mekanizma ile sertleşirler. Bunlardan biri kristallenme diğeri ise camsılaşmadır. Polimerik bir maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu belirleyen faktörlerden biri ergime sıcaklığı, T_e diğeri T_g sıcaklıklarıdır (Baysal [46]).

Düşük sıcaklıkta, bütün polimerler sert ve katı iken, sıcaklık yükseldikçe, termik enerji kazanarak, zincirler serbestçe hareket etmeye başlarlar ve sonunda viskoz bir sıvıya dönüşürler. Polimerin yapısına göre, katı halden sıvı hale geçiş değişik olur. Şekil 4.5' te amorf, yarı kristal ve kristalin maddeler için tipik sıcaklık-ölgül hacim ilişkileri verilmiştir.



Şekil 4. 5 Amorf, yarı kristalin ve kristalin maddelerin sıcaklık ile ölgül hacimlerdeki değışim (Saçak [45])

Şekil 4.5' te OCE doğrusu amorf maddenin davranışını gösteriyor. T_g altındaki sıcaklıklarda amorf maddeler ısıtıldıklarında özgül hacim belli bir hızla artar. T_g (C noktası) üzerinde özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir (CE doğrusu) ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altındaki ısınma ısısının büyüklüğü değişmiştir (ikincil geçiş).

Kullanımdaki polimerler genelde yarı-kristalindir ve örgülerinde kristal bölgeler yanında amorf bölgelerde bulunur. Bu OCBDE eğrisi yarı kristalin (kristalin ve amorf karışımı) polimeri göstermektedir. Yarı kristalin polimer ısıtılınca camsı geçiş noktası C (T_g), ergime noktası B (T_e) noktasından geçer. Şekil 4.5' te görüldüğü gibi yarı kristalin madde CBDE eğrisi boyunca ısıtmaya devam edilince, polimer maddenin sıcaklığının yanı sıra özgül hacmi de değişirken, T_e noktasında sıcaklık sabit kalır, sadece maddenin özgül hacmi değişmektedir.

OBDE eğrisi kristalin polimerin davranışına aittir. Burada polimer tamamen kristal halinde olup, bütün zincirler üç boyutlu düzgün sıralanma gösterirler. Bu tür polimerde camsı geçiş yoktur. Kristalin polimer, ısıtılınca OBDE eğrisini izler. T_e sıcaklığında ergime görülür ve viskoz bir sıvı elde edilir. Kristalin polimerde kristaller mükemmel olmayıp, her boyda zincirler ve kristaller vardır. Bu yüzden T_e genellikle bir tek sıcaklık değil bir sıcaklık aralığıdır (Saçak [45]).

4.6 Polimerlerin Uygulaması

Dünya petrokimya sektörünün imkân ve kapasitelerine dayalı olarak plastik sanayi içerisinde gelişen ileri plastik ve polimerik malzemeler çağdaş teknolojilerde yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Tüketim plastikleri olarak bilinen ve yaygın olarak 1930'lu yıllardan beri kullanılan polietilen, polistiren ve polivinil klorür gibi malzemelerin yanı sıra "Mühendislik Plastikleri" olarak tanımlanan asetaller (polioksimetilen), akrilonitril-butadien-stiren, polikarbonatlar, polifenilen eterler ve oksitler, poliamidler, termoplastik poliestерler gibi malzemeler bulunmaktadır. Ayrıca polipropilen gibi plastikler de elektronik, ısı, medikal ve kimyasal ortamlardaki yüksek teknoloji

uygulamalarında kullanılmaktadır. Yüksek performanslı mühendislik polimerleri olarak polifenilen sülfidler, polieterketonlar, polisulfonlar, sıvı kristal polimerler ve poliarilatlar bulunmaktadır.

Poliarilatlar bisfenol-A'nın isoftalik/tereftalik asitlerden oluşan aromatik amorf yapılı termoplastik poliesterdir. Sertliği, ışık geçirgenliği, UV ışınlarına ve yüksek ısıya dayanıklılığı nedeniyle endüstride birçok alanda kullanım alanı bulmaktadır. Poliarilatların mekanik özellikleri polikarbonatın mekanik özelliklerine göre daha iyidir. Ayrıca güneş panellerinde, aydınlatmada, yangın miğferlerinde ve elektriksel bağlantılarda uygulama alanı bulmaktadırlar (Sheu [47]).

POLİMERDE DAĞITILMIŞ SIVI KRİSTALLER

5.1 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristallerin Genel Özellikleri

PDLC' ler mikro boyutlu sıvı kristal damlacıklarının sürekli (continious) bir polimer matrisinde dağılmasıyla oluşur (He vd. [55]). PDLC' ler hem katı polimerin hem de akıcı sıvı kristalin avantajlarını gösteren kompozit malzemelerdir (Cupelli vd. [48]).

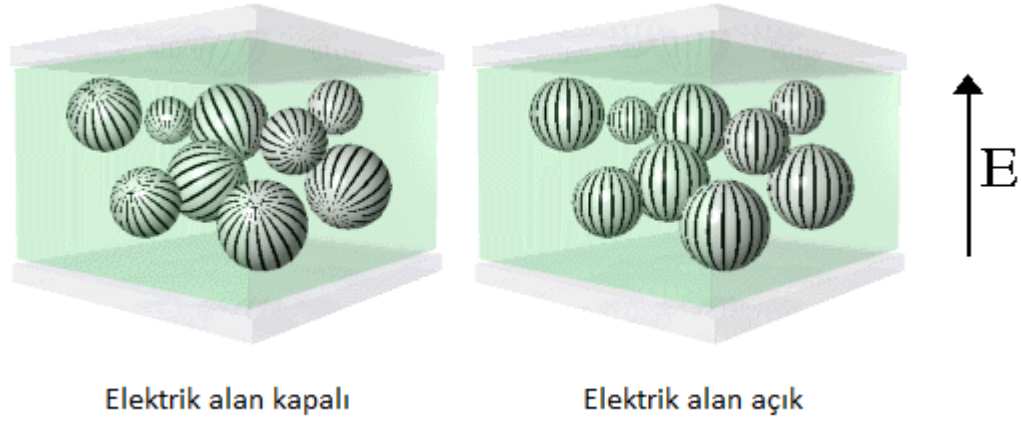
Mucha' ya göre, PDLC' ler için bir matris görevi görecek polimerlerin en önemli özellikleri şunlardır (Mucha [56]):

- Film oluşturabilme yetenekleri
- Yüksek saydamlık ve amorflik
- Işık kırılma indisinin sıvı kristalin kırılma indisiyle uyumu
- Sıvı kristale karşı kimyasal inertlik
- Destekleyici yapılara (cam ya da elektrot kaplanmış cam) iyi tutunma(adezyon)
- İyi mekanik özellikler: Düşük kırılma ve mekanik basınca direnç
- Sıvı halde sıvı kristal ile karışabilirlik
- Katı halde sıvı kristal ile karışmama

Polimer yüksek derecede şeffaf olmalı ve ışığı dağıtmamalıdır. Işın iletiminin kontrolü sıvı kristalin yönlendirilmesinden dolayı olmalıdır. Bu nedenle kristalleşen polimerler bu kompozitlerde kullanılmaz. Reçineler, polivinil klorür (PVC), PMMA gibi amorf polimerler kullanılır (Bronnikov vd. [15]).

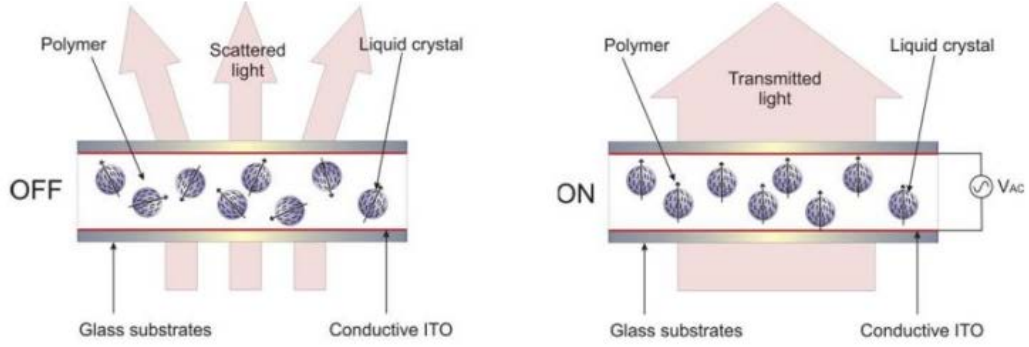
PDLC' lerin optik duyarlılıkları, sıvı kristal damlacıklarının elektriksel olarak kontrol edilebilen, ışık dağıtma özelliklerine bağlıdır. Sıvı kristal alanlar içerisindeki damlacıklar rastgele yönelmiştir, bu nedenle gelen görünür ışınlar dağıtılır ve PDLC süt beyazı olarak görülür. Bir dış alan uygulaması (elektromanyetik, termal, mekanik) sıvı kristal yönünün tercih edilen yönde yönlendirilmesini sağlar ve eğer sıvı kristal ve polimerin kırılma katsayıları aynı ya da en azından benzer ise PDLC saydam görünüme sahip olur.

Yani PDLC filmleri elektriksel alan altında şeffaf, elektrik alanı kaldırıldığında ışık dağıtıcı özellik gösterir (Şekil 5.1). Uygulanan elektrik alan nematik damlacıkları saçılmasız ya da saydam halde hizaya sokarlar (Bronnikov vd. [15], Tsai vd. [12]).



Şekil 5. 1 Elektriksel alan kaldırıldığında ve elektriksel alan altında damlacıkların yönelmesi [49]

Dağıtma özelliği PDLC filmleri boyunca uygulanan elektrik alanla ışığı açıp kapayabilir. Elektrik açıkken sıvı kristal direktörleri elektriksel alanın yönüne paralel olarak hizalanırlar. Ters olay gerçekleştiğinde (yani elektrik uygulanmadığında) PDLC filmleri karışık haldedir (Şekil 5.2). Yeteri kadar geniş bir elektrik alan uygulaması moleküllerin ara yüzeyindeki ankraj (sabitleşmiş) enerjisinin üstesinden gelebilir.



Şekil 5. 2 OFF konumundaki ışık dağılımı ve ON konumundaki hizalanma [50]

PDLC' nin OFF/ON durumlarındaki saydamlığı, sıvı kristal konsantrasyonuna, damlacıkların boyut, şekil ve yoğunluğuna, yüzeydeki sabitleşme enerjisine, polimer matrisinin fiziksel özelliklerine bağlıdır. Uygulanan alanın kaldırılmasıyla PDLC filmin transmitansı genellikle başlangıçtaki mat durumuna dönemez ve bu hafıza etkisi olarak adlandırılır. Bu etkinin sebebi, sıvı kristal molekülünün tamamen geriye gevşeyememesidir (relax), fakat uygulanan alan kaldırıldıktan sonra alan yönünde hizalanmış olarak kalır (He vd. [55]). Pratik uygulamalar için, düşük yeniden yönlenme alanı (bir başka deyişle ON konumuna geçişi başlatmak için gerekli elektrik alan gücü) ve en hızlı gevşeme süresi (elektrik alanın kaldırılmasından sonra PDLC' nin OFF konumuna gelmesi için gerekli olan süre) özelliklerine sahip PDLC' ler elde etmek önemlidir.

Genel olarak gevşeme süreleri yeniden yönlenmiş alanın karesiyle ters orantılıdır ve ikincisi damlacık boyutu ve şekli, sıvı kristalin sınır koşulları, bileşenlerin kimyasal-fiziksel özellikleri gibi çeşitli parametreler bağlıdır (Cupelli vd. [51]).

5.2 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristallerin Hazırlanma Yöntemleri

PDLC hazırlamada faz ayrımı yöntemi geleneksel bir yoldur. İlk olarak sıvı kristal polimer/monomer ile karıştırılır. Sonrasında, bileşenlerin faz ayrımı sırasında sıvı kristal alanları şekillenir ve büyür. Bu faz ayrımı; monomer polimerizasyonu, termal etki ya da çözücü etkisi ile başlatılabilir (Bronnikov vd. [15]).

5.2.1 Polimerizasyon Etkisi ile Faz Ayrımı (PIPS)

Bir oligomer ya da başka makro molekül materyalleri düşük molekül ağırlıklı sıvı kristal bileşiklerinde çözünebildiği durumlarda polimerizasyon etkisi ile faz ayrımı yöntemi kullanışlıdır (Mucha [56]).

Polimerizasyon etkisi ile faz ayrımı, sıvı kristalin monomer ya da pre-polimer çözeltisi ile karıştırılmasından sonra homojen çözelti oluşumuyla ve sonuç olarak polimerizasyon reaksiyonun başlamasıyla meydana gelir. Polimerizasyon sırasında sıvı kristal molekülleri çözeltiden çıkar ve damlacıklar oluşturur. Sıvı kristal damlacıkları polimerizasyon bitene kadar büyür ve bu sırada da polimer matrisi yeterince katılır. Sıvı kristal damlacıklarının boyutunu etkileyen iki temel faktör, kürleştirme (polimer zincirlerinin çapraz bağlanmasıyla polimerin sertleşmesini sağlayan işlem) sıcaklığı ve sıvı kristal bileşenin türü ve miktarıdır. Kürleştirme sıcaklığı polimerizasyon hızını, difüzyon oranını ve sıvı kristalin polimerdeki çözünürlüğünü etkiler (Bronnikov vd. [15]).

5.2.2 Termal Etki ile Faz Ayrımı (TIPS)

Polimer matrisi bozunma sıcaklığından daha düşük bir erime sıcaklığına sahip ise meydana gelir. Bozunma sıcaklığının altında eriyen termoplastikler için uygundur. İlk olarak, sıvı kristal erimiş bir polimerle karıştırılır. Sonra karışım, faz ayrımı sağlamak için özel bir oranda soğutulur. Polimer sertleşirken sıvı kristal alanları görülür ve onlar camsı geçiş sıcaklığına gelinceye kadar büyür. Bu metotta sıvı kristal damlacık boyutu erimiş polimer/sıvı kristal çözeltisinin soğutma oranından etkilenir. Damlacık boyutunu etkileyen diğer faktörler, viskozite, kimyasal potansiyel v.b sıvı kristal bileşenin parametreleridir. PIPS ile karşılaştırıldığında PDLC hazırlanması için daha yüksek konsantrasyonda sıvı kristale ihtiyaç vardır (Bronnikov vd. [15]).

5.2.3 Çözücü Etkisi ile Faz Ayrımı (SIPS)

Sıvı kristal ve polimer homojen bir çözelti oluşturmak üzere ortak bir çözücünde çözünür. Belirli oranda hazırlanan polimer ve sıvı kristal karışımında çözücünün

buharlaştırılması faz ayrımını başlatır. Çözücü tam olarak uzaklaştırıldığında sıvı kristal damlacıklarının büyümesi durur ve faz ayrılması gerçekleşir.

Polimer matrisinde sıvı kristal damlacıklarının boyutu ve şekli, PDLC filmlerinin elektro-optik ve dielektrik özellikleri için oldukça etkilidir. Çözücü etkisi ile faz ayrımı tekniğinde, sıvı kristal damlacıklarının agregasyonu, kullanılan polimer ve sıvı kristalin türüne, ara yüzey bağlanmalarına, kompozisyon ve elastik özelliklerine gibi birçok faktöre bağlıdır. Kompozit filmlerin agregasyonunda çözücünün buharlaşma oranı büyük rol oynamaktadır. Yavaş buharlaşma oranı büyük sıvı kristal damlacıklarının oluşmasına, hızlı buharlaşma oranı ise daha küçük LC damlacıklarının oluşmasına sebep olmaktadır (Parab vd. [57]).

TIPS' teki soğutma oranının etkilerine benzer olarak, damlacık boyutu çözücü buharlaştırılması oranının artması ile azalır. Çözücü buharlaşma işleminin termal sertleştirme ile takibi sonucu esneklik ve PDLC filmlerinin ticari üretiminde kolaylık sağlanmıştır (Bronnikov vd. [15]).

Şekil 5.3' te PDLC hazırlama metotlarında kullanılan polimer çeşitleri verilmiştir.

Metotlar		Polimer
1. Emülsiyon	➡	• PVA
2. PIPS	➡	• Epoksi reçineler
3. TIPS ve SIPS	➡	• PMMA

Şekil 5. 3 PDLC hazırlama metotlarında kullanılan polimer çeşitleri

5.3 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

PDLC' ler düz-panel ekranlar, değiştirilebilir pencereler, hologram filmlerin üretimlerinde kullanılmaktadırlar. Son zamanlarda lazer yazıcı kalitesindeki çok yüksek çözünürlüklü PDLC ekranlar üretilmektedir. Bu ekranlar çok parlaklardır çünkü iletilen ışığın yarısından çoğunu absorplayan polarizörler gerekli değildir ve polimer tabaka

çiftkırılım problemlerinden kaçınarak geniş görüş açısı sağlar.PDLC filmlerin tam kalınlıkları önemli olmadığından beri üretimleri kolaydır ve ayrıca düşük fiyatlıdırlar.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Ters Gaz Kromatografisi

6.1.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan çözücüler; n-oktan (O), n-nonan (N), n-dekan (D), tridekan (TD), dodekan (DD), undekan (UD), n-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA), ter-butil asetat (tBA), n-propil benzen (nPB), izopropil benzen (iPB), etil benzen (EB), klorbenzen (KB) ve toluendir (T).

Bu çalışmada destek katısı olarak Chromosorb W-AW/DMCS kullanıldı.

Bu çalışmada çözücüler kolona 0.01µl duyarlıklılı, 1µl'lik Hamilton şırıngaları ile verildi.

Bu çalışmada durucu faz olarak; 4-Desiloksibifenil-4'-karboksilik asid (DSKA) sıvı kristali kullanıldı.

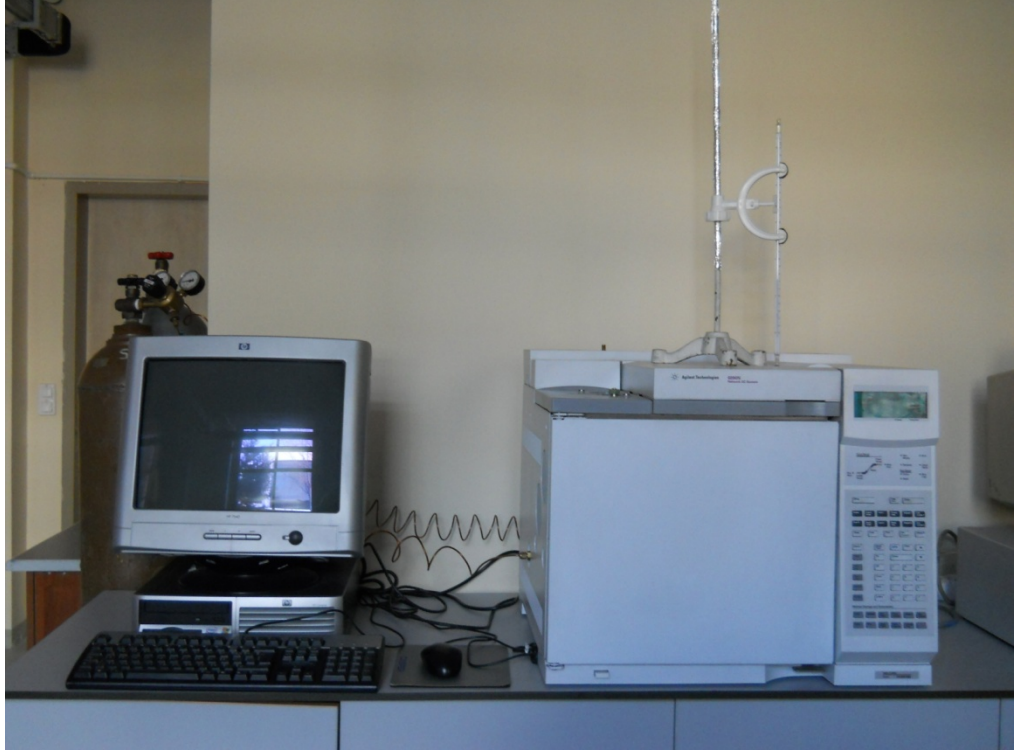
6.1.2 Kullanılan Cihazlar

6.1.2.1 Gaz Kromatografisi

Bu çalışmada Hewlett-Packard 6890 N Model, gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Bir gaz kromatografi cihazı genel olarak dört kısımdan oluşur (Şekil 6.1).

- Taşıyıcı gaz
- Örnek giriş (enjeksiyon) kısmı

- Kolon
- Dedektör



Şekil 6. 1 Hewlett-Packard 6890 N model, gaz kromatografi cihazı

6.1.2.1.1 Taşıyıcı Gaz

Taşıyıcı gaz olarak genellikle azot, hidrojen, argon, helyum veya karbondioksit kullanılır. Taşıyıcı gazın kolon dolgusu ve çözücüyle reaksiyona girmemesi gerekir.

Kullanılacak taşıyıcı gaz, dedektörün türüne göre seçilir. Isıl iletkenlik dedektöründe hidrojen ya da helyum gibi ısıl iletkenliği yüksek gazlar, alev iyonizasyon dedektöründe molekül ağırlığı yüksek bir taşıyıcı gaz kullanılır.

Taşıyıcı gaz, regülatörler yardımıyla basıncı düşürülerek içinde bulunduğu silindirde sabit akış hızında kolon sistemine gönderilir. Isı programlaması yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından taşıyıcı gaz akış hızı azalır.

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak Ucar Union Carbide marka helyum gazı kullanıldı. Habaş

malı helyum tüpü üzerine Hewlett Packard marka manometre başlığı takıldı. Taşıyıcı gazın debisi hava kabarcıklı akış ölçer ile ölçüldü. Deneysel olarak taşıyıcı gazın akış hızının 6 mL/dak' nın altında olduğu durumlarda, akış hızı ile alıkonma hacminin değişmediği saptandığından, taşıyıcı gazın akış hızı 3-4 mL/dak arasında tutuldu.

6.1.2.1.2 Örnek Girişi

Örneğin sisteme verilme yöntemi, örneğin gaz, sıvı veya katı oluşuna göre farklılık gösterir. Gaz örneklerinin verilmesinde özel vana sistemleri veya özel şırıngalar kullanılır. Sıvı örnekler genelde enjektörle verilir. 0,1 μL kadar küçük miktarları sisteme hassasiyetle verebilen enjektörler vardır. Katı örnekler erime noktaları düşükse ısıtılmış bir enjektörle veya uygun bir çözücüde çözüldükten sonra enjekte edilirler. Katı madde çözünüyorsa temel olarak bozundurulup bozunma ürünlerine bakılır.

Septum, örnek giriş kısmının en önemli parçalarından biridir. Görevi, örneğin enjektörle cihaza girmesini sağlamak ve kendi kendine kapanarak örneğin dışarı çıkmasını engellemektir. Giriş kısmının tümü özel olarak ısıtılmış olup, verilen örneğin kendi kendine çabucak buharlaşmasını sağlayacak şekilde çalışır. Buharlaşan örnek taşıyıcı gaz tarafından kolona taşınır.

Bu çalışmada çözücüler kolona 0,01 μL duyarlılık, 1 μL ' lik Hamilton şırıngaları ile sisteme verildi.

6.1.2.1.3 Kolon

Kolonlar ince uzun borular olup bunların içleri uygun sabit bir fazla doldurulmuş ya da kaplanmıştır. Ayırma işlemi burada gerçekleştiğinden sistemin en önemli kısmıdır. Çok yer kaplamaması için uygun şekilde (genelde spiral halinde) bükülürler. Kolon yapımında cam, bakır, alüminyum, paslanmaz çelik ve plastik kullanılır.

Bu çalışmada 1m uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış Alltech Associates Inc. yapımı 1/8" lik içi boş kolonlar kullanıldı.

6.1.2.1.3.1 Kolon İinin Hazırlanması

Fazla miktardaki durucu faz, destek katısının tanecikleri arasında toplanarak kolonun verimli çalışmasını engeller. Bu nedenle durucu fazın miktarı, destek katısı üzerinde bir film tabakası oluşturacak kadar olmalıdır. Durucu fazın miktarı ağırlıkça destek katısının %30'unu geçtiği zaman verimlilik hızla dūřer. Durucu faz bir çözücü ile çözüldükten sonra destek katısı ile açık bir kapta karıştırılır. Bu karışımın çözücüsü açık bir kapta ve hafifçe ısıtılarak uçurulur ve destek katısı üzerine kaplanmış olur. Kolon, aseton ve metilen klorür gibi çözücülerle yıkandıktan sonra vakumda kurutulur. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılır, diğer ucundan huni ile durucu faz kaplanmış destek katısı titreşim uygulanarak doldurulur. Ağzı tekrar cam pamuğu ile kapatılır.

Bu çalışmada durucu faz olarak DSKA kullanıldı. İncelenecek sıvı kristalin kloroformdaki çözeltilisine destek katısı olarak kullanılan Chromosorb W-AW/DMCS ilave edildi. Su banyosu içinde çözücüsü uana kadar karıştırıldı ve vakum etüvünde 50°C' de 48 saat kurutuldu. Hazırlanan bu kolon dolgusu, kolona vibrasyon uygulanarak dolduruldu. Kolon, gaz kromatografi cihazına yerleştirildi ve He gazı geçirilerek şartlandırıldı. Destek katısı üzerine ~%7,78 oranında DSKA kaplanarak kolon dolgusu hazırlandı. Kolona doldurulan sıvı kristalin toplam kütlesi $w=0,058$ bulundu.

6.1.2.1.4 Dedektör

Gaz kromatografisinin gelişmesi sırasında, düzinelerce dedektör incelenmiş ve kullanılmıştır. Bunların en yaygın biçimde kullanılan türleri; alev iyonlaştırmalı dedektör (FID), termal iletkenlik dedektörüdür (TCD).

Bu çalışmada termal iletkenlik dedektörü kullanıldı.

Termal iletkenlik detektörü veya katarometre, gaz kromatografi çalışmalarında ilk kullanılan detektörlerden biridir. Günümüzde de yaygın kullanım alanı olan bu dedektör, akan gazda analit moleküllerinin varlığı ile oluşan termal iletkenlik değişimlerini temel alır. Termal iletkenlik detektöründe duyarlı olan bölüm, elektrikle ısıtılan ve sabit elektrik gücünde, sıcaklığı çevresindeki gazın termal iletkenliğine bağımlı bir bileşendir. Isıtılan bu bileşen, ince bir platin, altın veya tungsten tel veya yarı-iletken

bir termistör olabilir. Bu tel veya termistörün direnci, sıcaklığına bağlıdır; bu sıcaklık ise kısmen çevredeki gaz moleküllerinin detektörden metal blok duvarlarına enerjiyi aktarma hızına bağlıdır.

Termal iletkenlik dedektörünün üstünlükleri arasında basitliği ve organik ve anorganik türlere duyarlı olması sayılabilir. Termal iletkenlik detektörünün önemli bir kısıtlayıcı yönü ise, bağıl olarak düşük olan duyarlılığıdır ($\sim 10^{-8}$ g çözünen/mL taşıyıcı gaz). Kullanılan diğer detektörler, bundan 10^4 - 10^7 kat daha duyarlıdır. Kılcal kolonlarda çok az miktarda numune kullanıldığı için, düşük duyarlılık nedeniyle termal dedektörler bu sistemlerde kullanılamaz.

6.1.2.2 Polarizasyon Mikroskobu

Sentezlenen sıvı kristal bileşiğin geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera ve "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma plakaları kullanılarak incelendi.

6.1.2.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

Bu çalışmada, Perkin-Elmer Pyris 6 model DSC cihazı kullanıldı.

6.2 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristal Kompozitin Hazırlanması

6.2.1 Kullanılan Kimyasallar

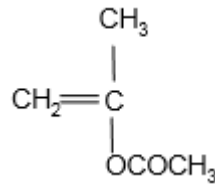
Bu çalışmada akrilik polimer olarak Alfa Eesar marka $M_w = 120000$ (g/mol) molekül ağırlıklı poli(metil metakrilat) (PMMA) kullanıldı. PMMA, sert ve şeffaf bir polimerdir. Sıvı kristal olarak 4-Desiloksibifenil-4'-karboksilik asid (DSKA) kullanıldı. Çözücü olarak Merck ürünü dimetil sülfoksit (DMSO) kullanıldı.

6.2.1.1 Poli(metil metakrilat) (PMMA)

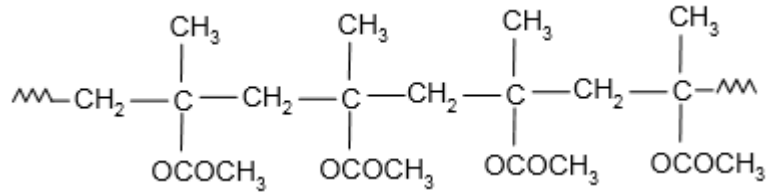
Akrilik cam ya da pleksiglas olarak bilinen PMMA renksiz ve şeffaf bir termoplastik polimerdir. Genelde cama alternatif malzeme olarak tercih edilir ve polikarbonatla benzer özelliklere sahip olduğu için polikarbonatın kullanıldığı ürünlere de alternatif olabilir. Ucuz olması ve kolay proses edilmesi sayesinde tercih edilse de kırılkan bir yapıya sahip olduğu için kullanım alanı biraz kısıtlıdır. Metil metakrilat monomerinden radikal zincir büyüme polimerizasyonu metodu kullanılarak sentezlenir ancak anyonik polimerizasyon reaksiyonu ile sentezlemek de mümkündür (Baysal [46]).

Özellikleri: Amorf, $T_g = 105^\circ\text{C}$, 80°C 'ye kadar kullanışlı, çok saydam ve berrak, dielektrik sabiti yüksek, su absorpsiyonu düşük.

Şekil 6.2' de metil metakrilat ve Şekil 6.3' te poli(metil metakrilat)' ın kimyasal formülü verilmiştir.



Şekil 6. 2 Metil metakrilat monomeri kimyasal yapısı



Şekil 6. 3 Poli(metil metakrilat)' ın kimyasal yapısı

Başlıca Kullanıldığı Yerler: Saydam levha, çubuk ve boru yapımı (lucit, fleksiglas), cam

elyaf ile desteklenerek plastik yapımında.

Çizelge 6.1' de bazı polimerler için T_g, T_m ve kristallik oranları verilmiştir.

Çizelge 6. 1 Bazı polimerler için T_g, T_m ve kristallik oranları

Sembol	Maximum Kristallik Oranı (%)	T _g °C	T _m °C
PP	75	-27	176
PVC	10	+80	-
LDPE	65	-90	115
PS	0	+100	-
HDPE	90	-110	135
PC	0	+149	-
PA	65	+50	265
PMMA	0	+100	-
PTFE	75	+20	327
ABS	0	+100	-
POM	85	-75	175
PETP	65	+67	255

6.2.2 Yöntem

Poli(metil metakrilat) (PMMA) ve 4-Desiloksibifenil-4'-karboksilik asid (DSKA) sıvı kristalinden oluşan %20 oranındaki (PMMA: DSKA, 20: 80) PDLC kompozit filmler SIPS metodu ile hazırlandı. 20 mL DMSO erlenin içine alındı ve ağırlıkça %20 PMMA içeren PMMA ve DSKA karışımı erlenin içine konarak 30 dakika manyetik karıştırıcı ile 180 rpm de karıştırıldı.

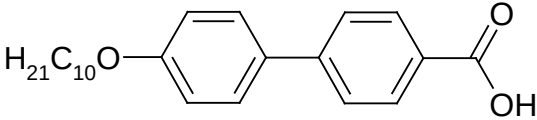
Karışım, 20 dakika da ultrasonik banyoda tutularak çözeltinin homojenizasyonu sağlandı. Çözelti petri kabına alındı ve 20 mL DMSO ilavesiyle 30 dakikada sıcaklık artışı kontrollü bir şekilde gerçekleştirildi. DMSO' nun kaynama noktası olan 189°C 'nin üstüne çıkılarak üç saat boyunca çözeltiden DMSO' nun buharlaştırılması sağlandı. Elde edilen karışım,sıvı kristal damlacıklarının polimer matrisinden faz ayrımını başlatabilmek için 50°C sıcaklığa ayarlanmış etüvde vakum altında 24 saat soğutuldu. Hazırlanan PDLC kompoziti polarizasyon mikroskobu ile karakterize edildi.

SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1 Ters Gaz Kromatografisi Sonuçları

7.1.1 Mesomorfik Özellikler

DSKA sıvı kristalinin mesomorfik özellikleri optik polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazlarıyla incelendi. Şekil 7.1' de DSKA sıvı kristalinin molekül formülü ve geçiş sıcaklıkları verilmiştir [54].

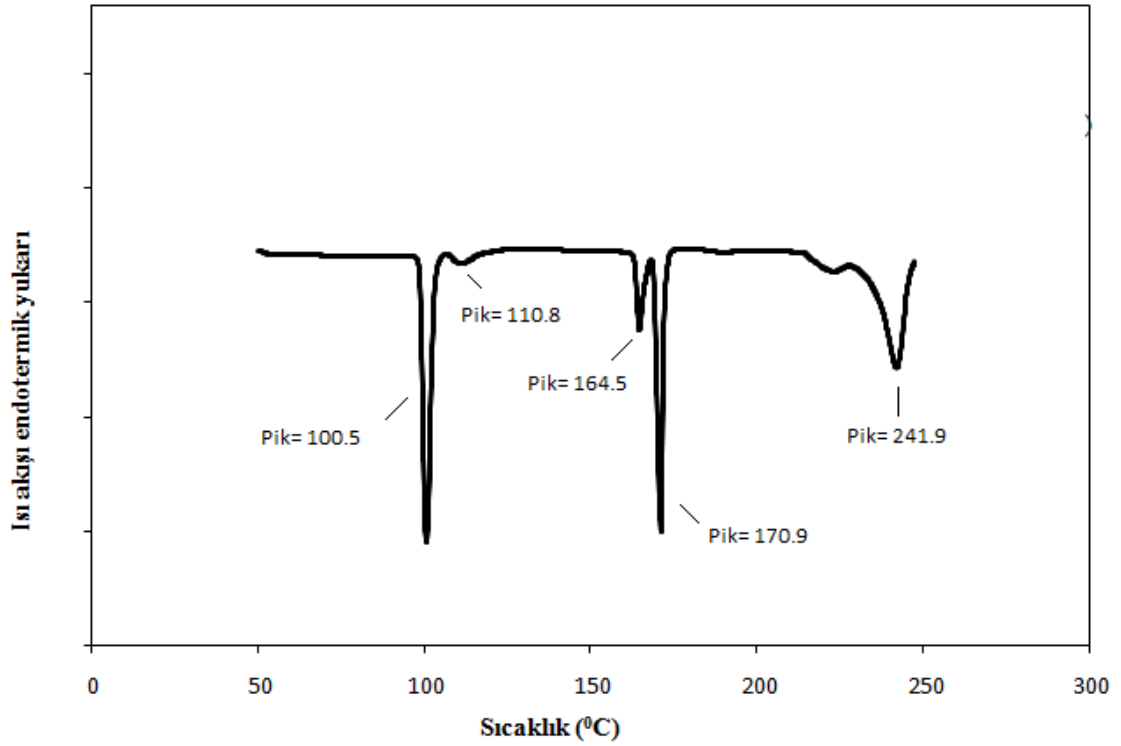
	
Bileşik	T °C (ΔH J/g)
DSKA ^{a,b}	K1 100.5 (-33.6) K2 170.9 (-21.4) SmC 241.9 (-29.0) Iso (1. ısıtma)
	Iso 237.7 (38.9) SmC 164.8 (25.3) K2 81.9 (5.4) K1 (1. soğutma)
	K1 90.5 (-5.2) K2 170.7 (-23.8) SmC 242.4 (-38.0) Iso (2. ısıtma)
	Iso 238.6 (28.6) SmC 164.0 (20.3) K2 79.7 (4.3) K1 (2. soğutma)

Şekil 7. 1 Sıvı kristalin molekül yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları

DSC, Perkin-Elmer Pyris 6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10.0 K/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde.

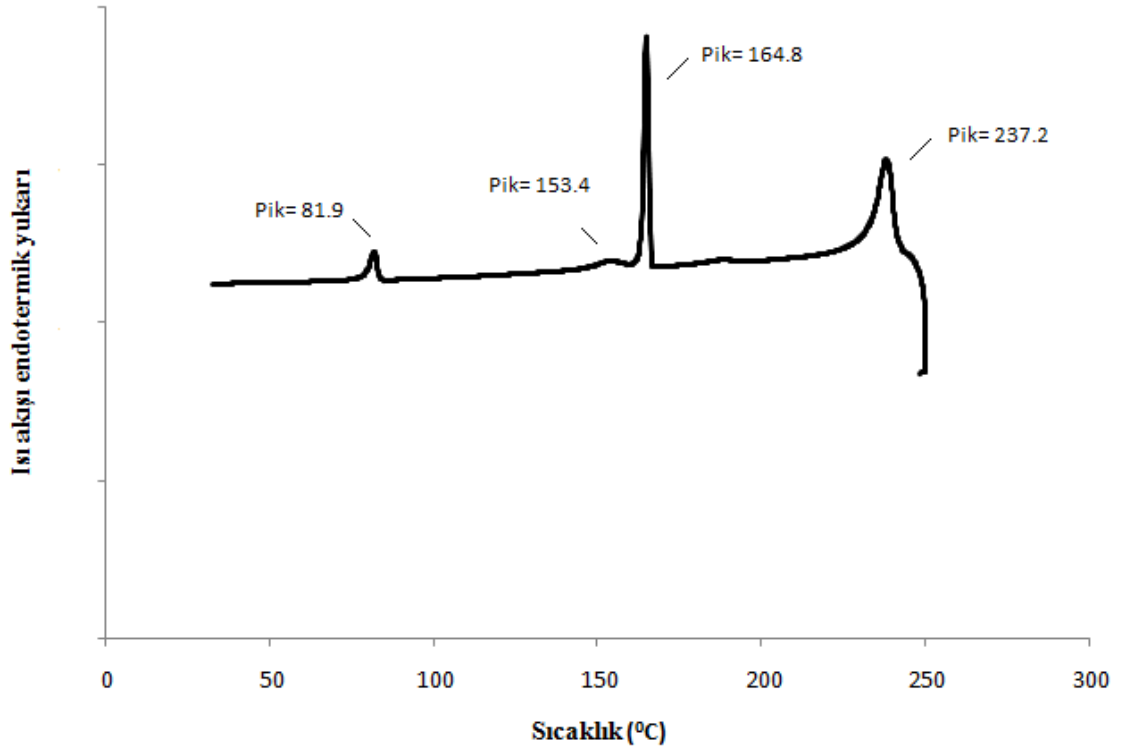
^aRef [52] $T/^{\circ}\text{C}$ $[\Delta H \text{ kJ/mol}]$: $K \ 172.5 \ SmX \ 256.5 \ N \ 257 \ Iso$, ^b[54].

DSKA sıvı kristalinin 1. ısıtma sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları DSC termogramından sırasıyla 100.5°C, 170.9°C ve 241.9°C olarak belirlendi ve Şekil 7.2' de gösterildi.



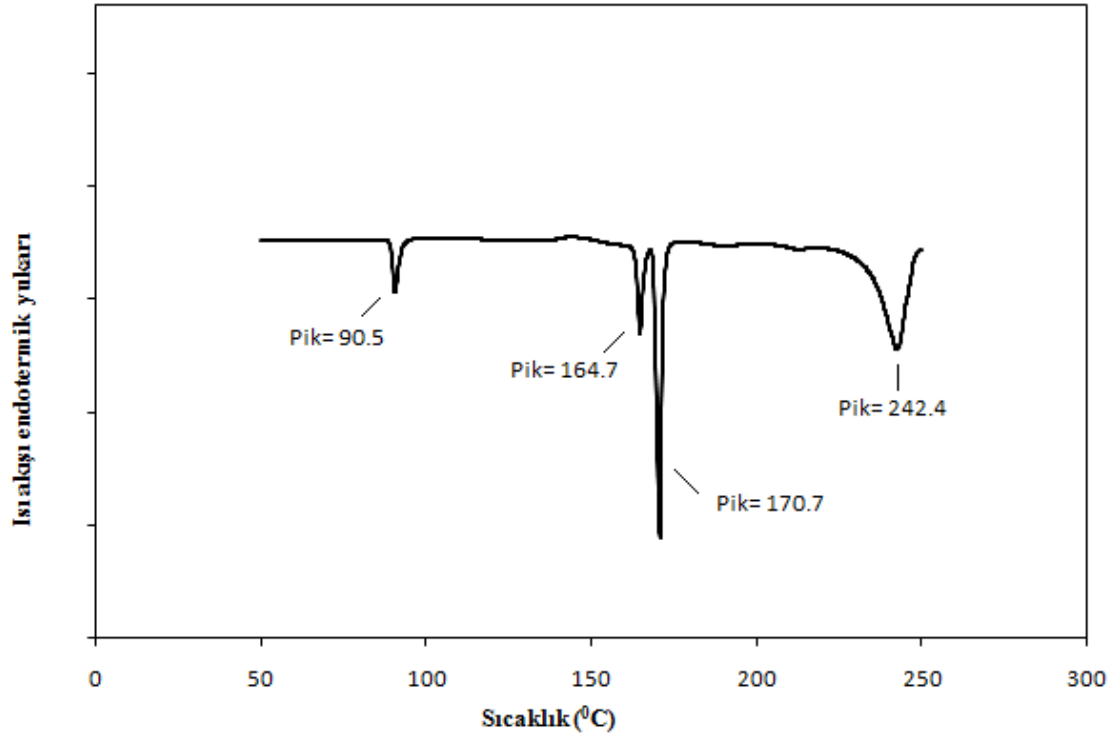
Şekil 7. 2 DSKA' nın 1. ısıtmada DSC termogramı

DSKA sıvı kristalinin 1. soğutma sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları DSC termogramından sırasıyla 81.9°C, 164.8°C ve 237.2°C olarak belirlendi ve Şekil 7.3' te gösterildi.



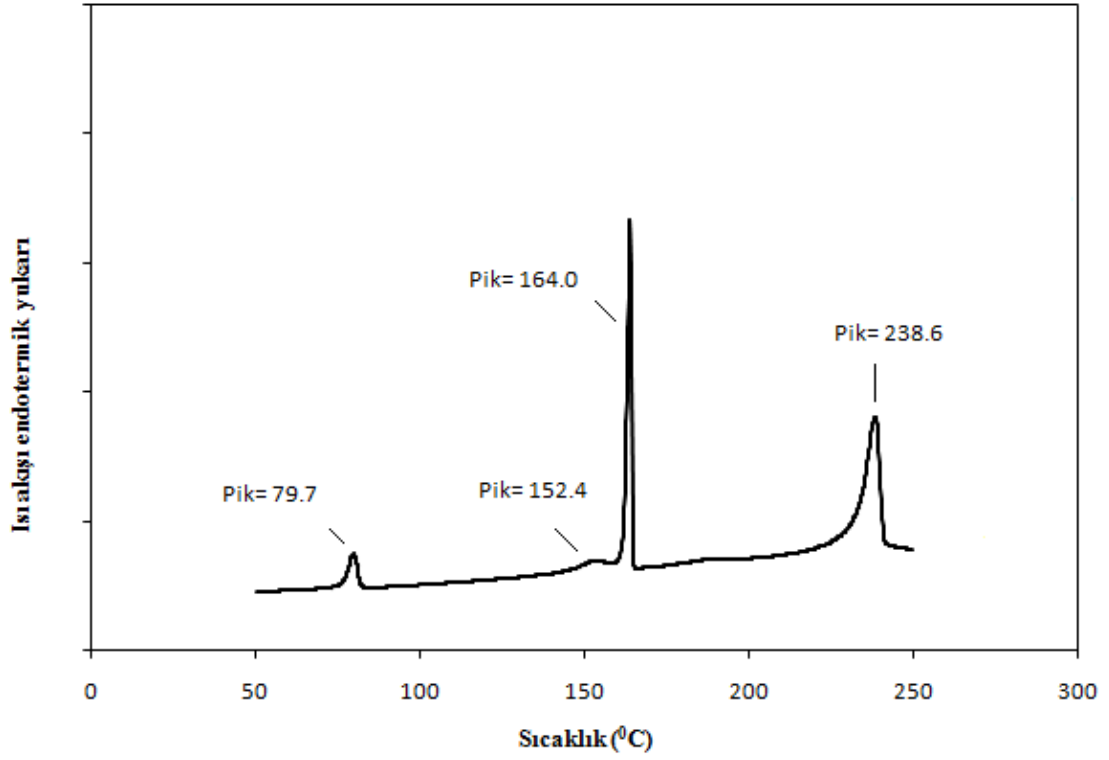
Şekil 7. 3 DSKA' nın 1. soğutmada DSC termogramı

DSKA sıvı kristalinin 2. ısıtma sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları DSC termogramından sırasıyla 90.5°C, 170.7°C ve 242.4°C olarak belirlendi ve Şekil 7.4' te gösterildi.



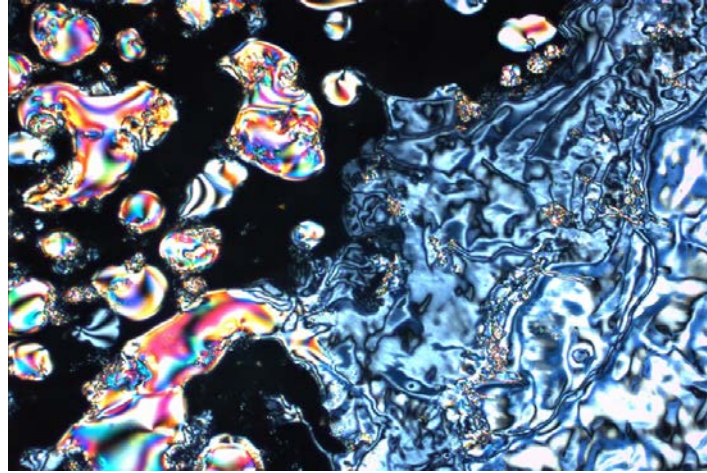
Şekil 7. 4 DSKA' nın 2. ısıtmada DSC termogramı

DSKA sıvı kristalinin 2. soğutma sırasındaki faz geçiş sıcaklıkları DSC termogramından sırasıyla 79.7°C, 164.0°C ve 238.6°C olarak belirlendi ve Şekil 7.5' te gösterildi.



Şekil 7. 5 DSKA' nın 2. soğutmada DSC termogramı

Şekil 7.6' da sıvı kristalin PM tekstürü görülmektedir.



Şekil 7. 6 PM' de soğutma sırasında 240°C' de Simektik mesofaz tekstürü

Polarizasyon mikroskopundan DSKA sıvı kristalinin ısıtma sırasındaki *K-SmC* ve *SmC-Iso* faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 172°C ve 251°C olarak belirlendi. Sıvı kristalin soğutma sırasındaki *Iso-SmC* ve *SmC-K* faz geçiş sıcaklıkları ise sırasıyla 245°C ve 160°C olarak belirlendi.

7.1.2 DSKA Sıvı Kristalinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK ile İncelenmesi

Mesogenik DSKA' nın dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesini ve faz geçiş sıcaklıklarını görebilmek için çözücülerin sıvı kristal üzerindeki alıkonma diyagramlarını çizmek üzere kolondan 60-90°C arasında 2' şer derece aralıklarla, 90-130°C arasında 5' er derece aralıklarla, 130-185°C arasında 2' şer derece aralıklarla, 185-230°C arası 5' er derece aralıklarla, 230-245°C arasında 2' şer derece aralıklarla ve 245-270°C arasında 5'er derece aralıklarla n-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA) ve ter-butil asetat (tBA) izomerleri geçirildi. Bu çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 3.1' den hesaplandı. 60-245°C sıcaklık aralığındaki nümerik sonuçlar Çizelge 7.1' de verildi. Çözücülerin $\ln V_g^0$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden çizilen alıkonma diyagramları Şekil 7.7' de verildi.

Çizelge 7. 1 n-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA) ve ter-butil asetat (tBA)' ın DSKA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

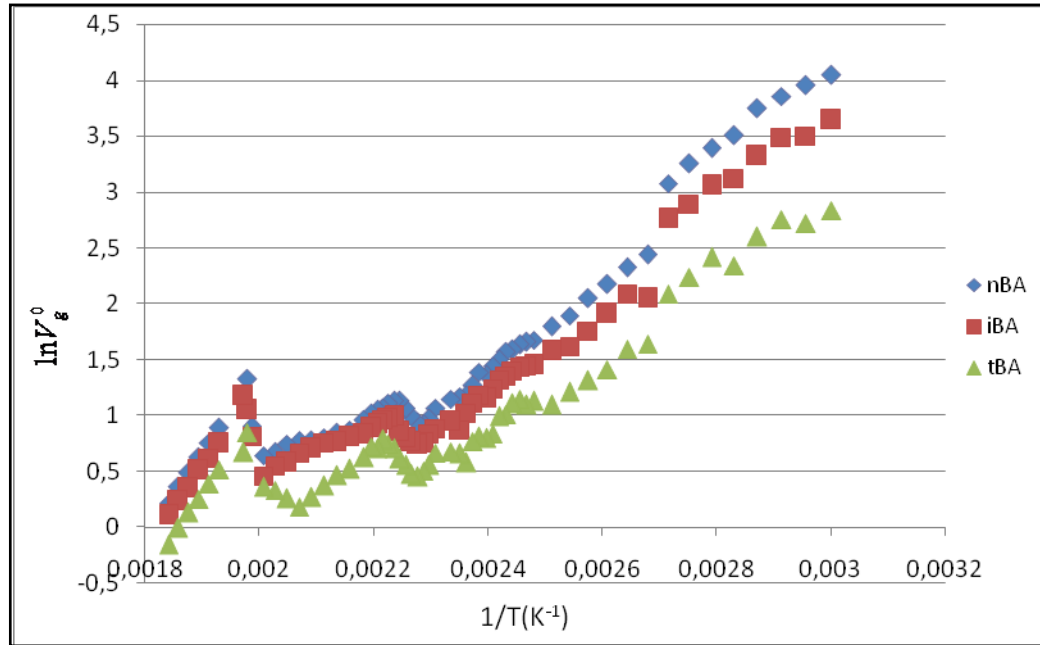
t(°C)	nBA	iBA	tBA
60	57.19	38.38	17.07
65	52.12	33.21	15.18
70	47.30	32.80	15.69
75	42.41	27.75	13.47
80	33.37	22.69	10.40
85	29.73	21.27	11.19
90	25.83	18.09	9.38
95	21.73	15.78	8.09
100	11.47	7.75	5.16
105	10.25	8.07	4.92
110	8.79	6.78	4.11
115	7.79	5.80	3.72
120	6.63	5.04	3.35
125	6.04	4.83	3.00

Çizelge 7. 1 n-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA) ve ter-butil asetat (tBA)' ın DSKA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 (devamı)

130	5.33	4.27	3.10
132	5.23	4.24	3.00
134	5.13	4.19	3.15
136	4.91	4.06	3.02
138	4.79	3.87	2.74
140	4.49	3.73	2.69
142	4.25	3.46	2.31
144	3.89	3.17	2.22
146	4.00	3.27	2.25
148	3.55	3.04	2.15
150	3.25	2.77	1.78
152	3.23	2.39	1.93
155	3.15	2.58	1.97
160	2.91	2.42	1.94
162	2.65	2.31	1.74
164	2.54	2.12	1.65
166	2.54	2.09	1.58
168	2.71	2.15	1.60
170	2.88	2.22	1.75
172	3.09	2.35	1.85
174	3.10	2.70	2.02
176	3.05	2.68	2.11
178	2.89	2.62	2.19
180	2.85	2.52	2.03
182	2.75	2.43	2.06
185	2.60	2.30	1.87
190	2.39	2.24	1.69
195	2.32	2.14	1.59
200	2.23	2.13	1.45

Çizelge 7. 1 n-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA) ve ter-butil asetat (tBA)' ın DSKA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 (devamı)

205	2.17	2.03	1.31
210	2.19	1.94	1.20
215	2.11	1.79	1.30
220	1.96	1.73	1.39
225	1.90	1.58	1.44
230	2.46	2.26	2.33
232	3.75	2.86	1.96



Şekil 7. 7 DSKA üzerinde nBA, iBA, tBA çözücülerinin alıkonma diyagramı

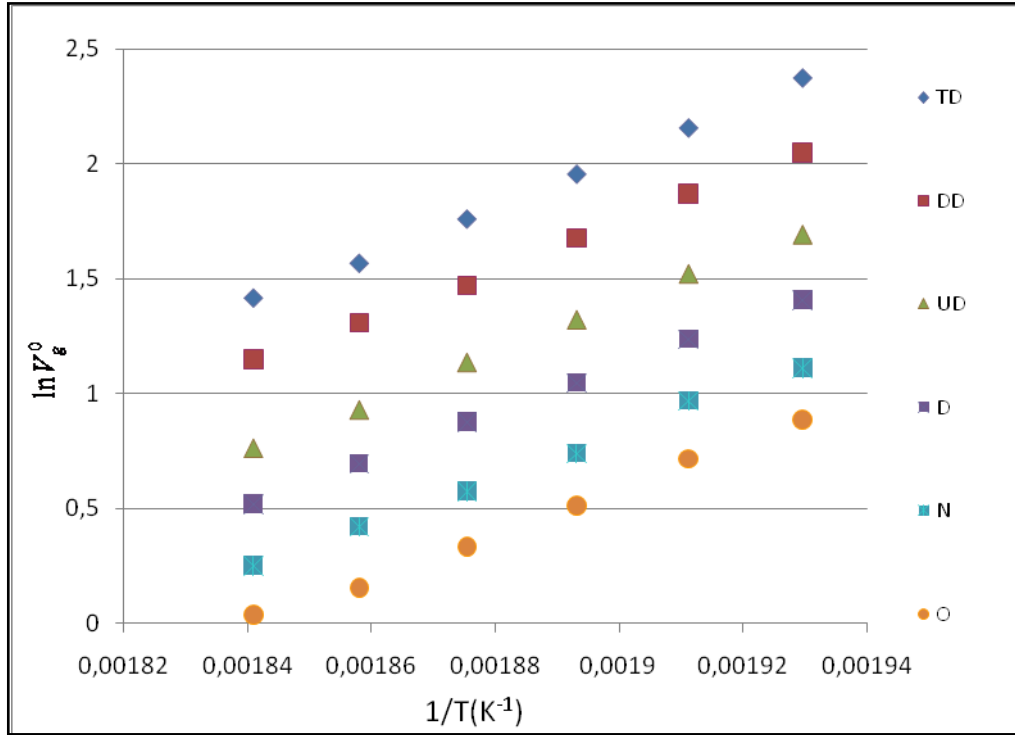
Çizilen alıkonma diyagramlarında sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları, çözücülerin en fazla maksimum gösterdiği sıcaklıklar alınarak belirlendi. Şekil 7.7' den faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 85°C, 176°C ve 232°C olarak bulundu. TGK ile bulunan sıvı kristale ait faz geçiş sıcaklıklarının PM ve DSC ile bulunan sonuçlara uyduğu görülmektedir.

LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminin 245-270°C aralığında doğrusal olması çalışılan sıcaklık bölgesinde denge sorpsiyonuna ulaşıldığını göstermektedir. Bu

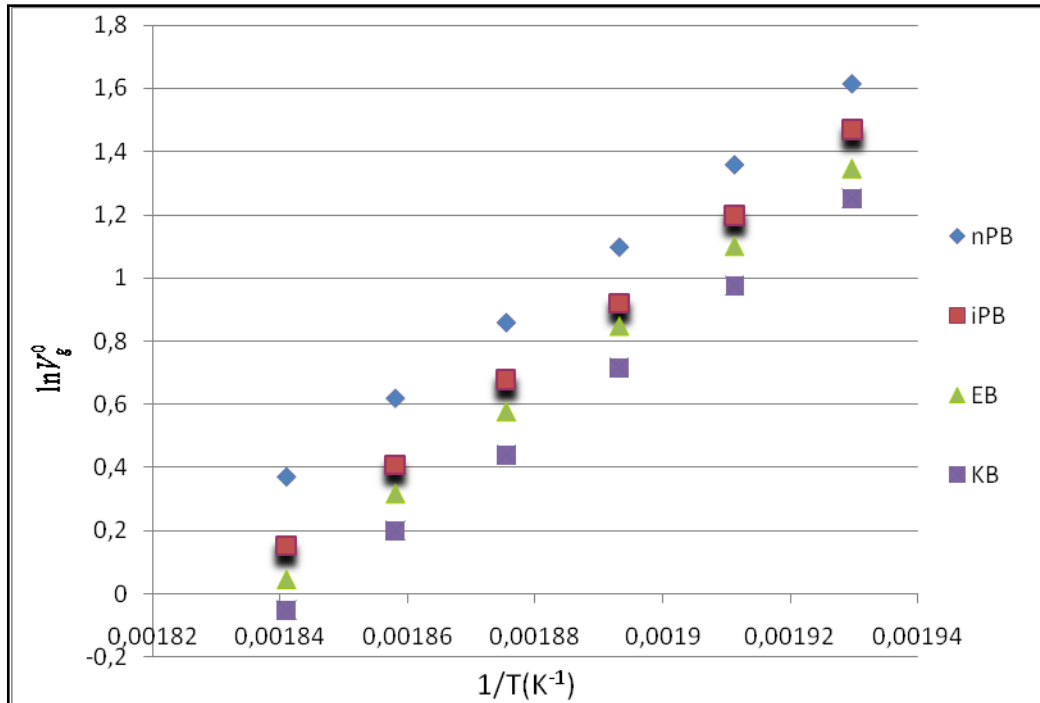
nedenle n-oktan (O), n-nonan (N), n-dekan (D), tridekan (TD), dodekan (DD), undekan (UD), n-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA), n-propil benzen (nPB), izopropil benzen (iPB), etil benzen (EB), klorbenzen (KB) ve toluen (T) çözücülerini ile termodinamik dengenin oluştuğu 245-270 °C sıcaklık aralığında çalışıldı. Nümerik sonuçlar Çizelge 7.2' de verildi. Grafik sonuçlar ise Şekil 7.8, Şekil 7.9 ve Şekil 7.10' da verildi.

Çizelge 7. 2 Çalışılan çözücülerin DSKA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

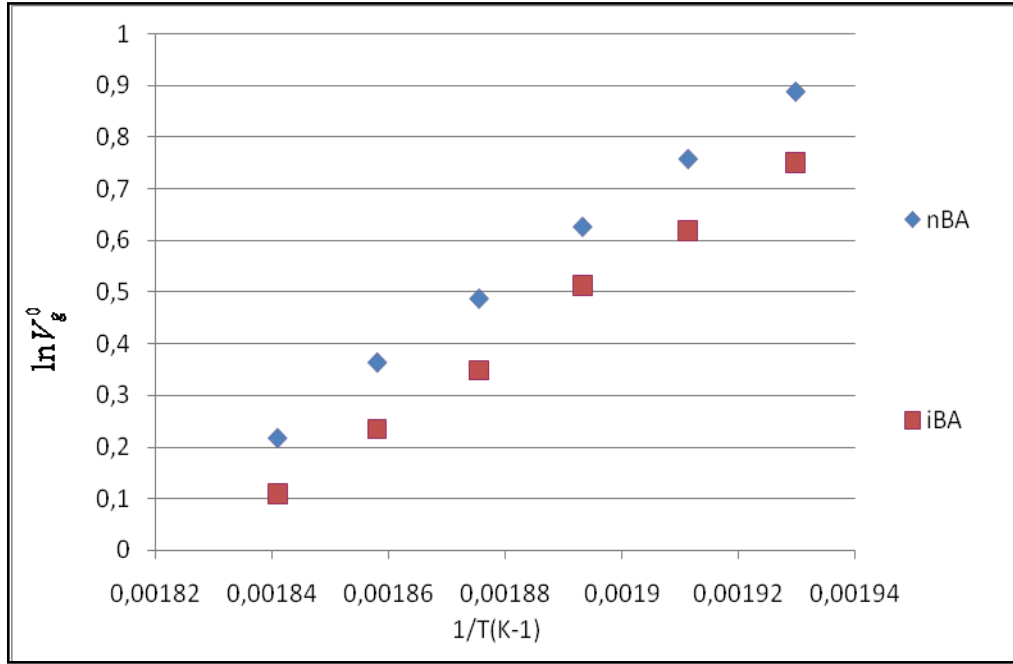
t(°C)	245	250	255	260	265	270
O	2.43	2.07	1.67	1.40	1.17	1.04
N	3.04	2.64	2.10	1.78	1.53	1.29
D	4.10	3.45	2.86	2.41	2.01	1.68
UD	5.44	4.59	3.75	3.12	2.53	2.14
DD	7.77	6.49	3.36	4.35	3.71	3.16
TD	1.72	8.63	7.06	5.81	4.79	4.12
nBA	2.43	2.13	1.87	1.63	1.44	1.24
iBA	2.12	1.86	1.67	1.42	1.26	1.11
nPB	5.03	3.85	2.95	2.40	1.77	1.45
iPB	4.44	3.36	2.56	1.88	1.46	1.17
EB	3.79	3.00	2.33	1.73	1.37	1.09
KB	3.90	2.97	2.22	1.64	1.13	0.86
T	3.90	2.97	2.22	1.64	1.13	0.86



Şekil 7. 8 DSKA için TD, DD, UD, D, N, O' nun spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$), mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi



Şekil 7. 9 DSKA için nPB, iPB, EB, KB' nin spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$), mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi



Şekil 7. 10 DSKA için nBA, iBA' nın spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$), mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi

Sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^∞ ve χ_{12}^* , Eşitlik 3.2 ve 3.3'e göre hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 7.3 ve Çizelge 7.4' te verildi. Flory-Huggins teorisine göre χ değerleri 0.5' ten küçük ise çözücü sıvı kristal için iyi çözücü, 0.5' e eşit ise çözücü teta, 0.5' ten büyük ise zayıf çözücüdür. Çalışılan çözücülerin χ_{12}^∞ değerlerinin çalışılan sıcaklık bölgesinde 0.5' ten büyük olduğu ve artan sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Bu durumda tüm çözücüler zayıf çözücülerdir. Çözünürlük ise sıcaklıkla azalmaktadır. Sıcaklıkla çözünürlüğün azalması ekzotermik çözünürlüğü göstermektedir.

Çizelge 7. 3 DSKA /Çözücü Sistemleri için Flory-Huggins Etkileşim Parametreleri, χ_{12}^∞

t(°C)	245	250	255	260	265	270
O	1.22	1.32	1.46	1.58	1.70	1.76
N	1.38	1.45	1.61	1.71	1.79	1.90

Çizelge 7. 3 DSKA /Çözücü Sistemleri için Flory-Huggins Etkileşim Parametreleri, χ_{12}^{∞}
(devamı)

D	1.47	1.56	1.67	1.77	1.87	1.98
UD	1.57	1.66	1.77	1.87	2.00	2.09
DD	1.60	1.69	1.79	1.90	1.98	2.05
TD	1.67	1.78	1.88	1.98	2.08	2.14
nBA	1.20	1.26	1.33	1.40	1.46	1.54
iBA	1.16	1.23	1.27	1.37	1.42	1.49
nPB	1.14	1.33	1.52	1.65	1.88	2.01
iPB	1.13	1.33	1.54	1.77	1.95	2.11
EB	1.08	1.24	1.42	1.65	1.82	1.98
KB	1.08	1.28	1.50	1.74	2.04	2.25
T	0.60	0.80	1.03	1.27	1.58	1.80

Çizelge 7. 4 DSKA/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Etkileşim Parametreleri,
 χ_{12}^*

t(°C)	245	250	255	260	265	270
O	1.40	1.51	1.66	1.78	1.91	1.97
N	1.53	1.60	1.76	1.87	1.95	2.06
D	1.59	1.68	1.79	1.89	2.00	2.11
UD	1.67	1.75	1.88	1.98	2.10	2.19
DD	1.68	1.77	1.87	1.98	2.06	2.13
TD	1.73	1.84	1.95	2.04	2.14	2.20
nBA	1.42	1.49	1.56	1.63	1.70	1.79

Çizelge 7. 4 DSKA/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Etkileşim Parametreleri, χ_{12}^* (devamı)

iBA	1.38	1.45	1.50	1.61	1.66	1.73
nPB	1.29	1.48	1.67	1.81	2.05	2.19
iPB	1.29	1.50	1.71	1.95	2.13	2.30
EB	1.27	1.43	1.62	1.85	2.02	2.20
KB	1.28	1.48	1.71	1.94	2.25	2.47
T	0.83	1.04	1.27	1.52	1.84	2.06

$\bar{X}_{12}$ parametreleri Eşitlik 3.4' ten hesaplandı. $\bar{X}_{12}$ parametrelerinin iyi çözücüler için daha küçük, zayıf çözücüler içinse daha yüksek olması beklenmektedir. Bu çalışmada elde edilen $\bar{X}_{12}$ parametreleri Çizelge 7.5' te verilmiştir. Çizelge 7.5' te $\bar{X}_{12}$ değerlerinin büyük olduğu ve sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlar χ_{12}^∞ sonuçlarını desteklemektedir.

Çizelge 7. 5 DSKA/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Etkin Değişim Enerji Parametreleri, $\bar{X}_{12}$

t(°C)	245	250	255	260	265	270
O	35.78	41.02	47.88	53.71	60.13	64.07
N	34.83	38.07	44.47	48.70	52.77	57.55
D	32.81	36.10	40.33	44.02	48.28	52.49
UD	32.23	35.14	38.24	42.55	46.85	50.03
DD	32.09	34.49	37.61	41.26	43.75	46.22
TD	29.76	33.05	35.67	38.50	41.38	43.18
nBA	43.52	47.58	52.09	57.05	61.63	67.32

Çizelge 7. 5 DSKA/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemleri Teorisi Etkin Değişim Enerji Parametreleri, $\bar{X}_{12}$ (devamı)

iBA	38.85	43.25	46.79	53.28	57.58	62.70
nPB	36.77	45.55	54.95	61.57	73.40	80.36
iPB	38.07	48.43	58.45	70.53	80.33	89.12
EB	42.24	51.69	62.46	75.73	85.91	96.31
KB	53.68	67.88	82.99	99.58	120.90	136.44
T	23.76	37.75	53.11	69.71	90.91	106.29

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları $\Delta\bar{H}_s$, Eşitlik 3.5' ten, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları $\Delta\bar{H}_1^\infty$, Eşitlik 3.6' dan, molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_v$, Eşitlik 3.8' den hesaplandı. $\Delta\bar{H}_1^\infty$ hesaplamasında kullanılan kristalin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ değerleri Eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplandı. Ω_1^∞ değerleri Çizelge 7.6' da, diğer sonuçlar Çizelge 7.7' de verildi.

Çizelge 7. 6 DSKA /Çözücü Sistemleri için Sonsuz Seyreltiklikteki Ağırlık Kesri Aktivite Katsayıları, Ω_1^∞

t(°C)	245	250	255	260	265	270
O	9.54	10.66	12.37	14.00	15.90	17.00
N	10.14	10.93	12.85	14.23	15.57	17.41
D	10.16	11.16	12.51	13.82	15.45	17.21
UD	10.45	11.38	12.79	14.21	16.15	17.68
DD	10.02	10.92	12.07	13.58	14.63	15.78
TD	9.99	11.21	12.40	13.70	15.09	16.02
nBA	8.35	8.94	9.60	10.41	11.13	12.22

Çizelge 7. 6 DSKA /Çözücü Sistemleri için Sonsuz Seyreltiklikteki Ağırlık Kesri Aktivite Katsayıları, Ω_1^∞ (devamı)

iBA	8.51	9.17	9.64	10.79	11.48	12.43
nPB	7.43	9.02	10.95	12.54	15.95	18.24
iPB	7.29	8.98	11.03	14.01	16.92	19.93
EB	7.39	8.74	10.55	13.33	15.86	18.84
KB	6.14	7.54	9.44	12.00	16.33	20.25
T	4.94	6.13	7.75	9.96	13.70	17.16

Çizelge 7.7' ye göre $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerinin negatif olması ekzotermik çözünürlük olduğunu göstermektedir. Bu da χ_{12}^∞ ve $\bar{X}_{12}$ sonuçlarını desteklemektedir. Çözücünün kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakınsa $\Delta\bar{H}_v$ değerleri literatürle uyuşmaktadır. Bu nedenle kaynama noktası 214°C olan DD ve 232°C olan TD' da en fazla uyuşmanın olduğu gözlenmiştir. TKG deneyleri ve literatür arasındaki uyumsuzluk çözücülerin düşük kaynama noktalarından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 7. 7 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), molar buharlaşma $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden hesaplanan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{vl}$ (kcal/mol) [53]

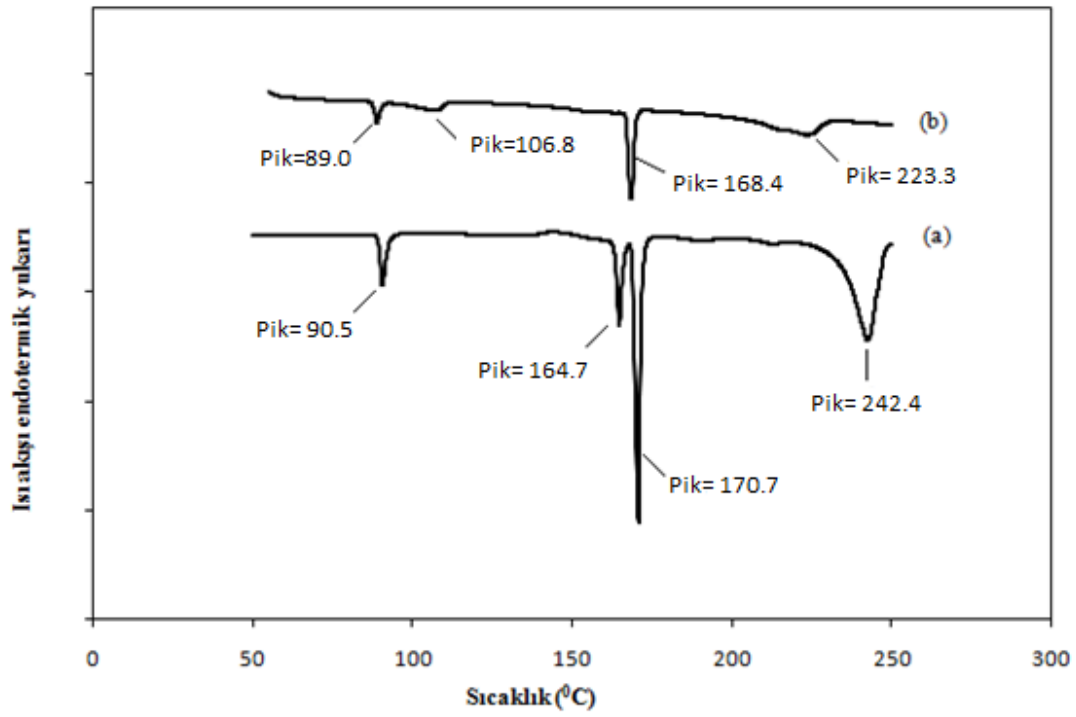
Çözücüler	$\Delta\bar{H}_s$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{vl}$
O	-19.52	-13.45	6.1	8.2
N	-19.51	-12.35	7.2	8.8
D	-19.98	-11.84	8.1	9.4
UD	-21.16	-12.08	9.1	9.9
DD	-20.42	-10.44	10.0	10.4

Çizelge 7. 7 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), sonsuz seyreltikteki kısmi molar çözünme, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), molar buharlaşma $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden hesaplanan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{vl}$ (kcal/mol) [53]

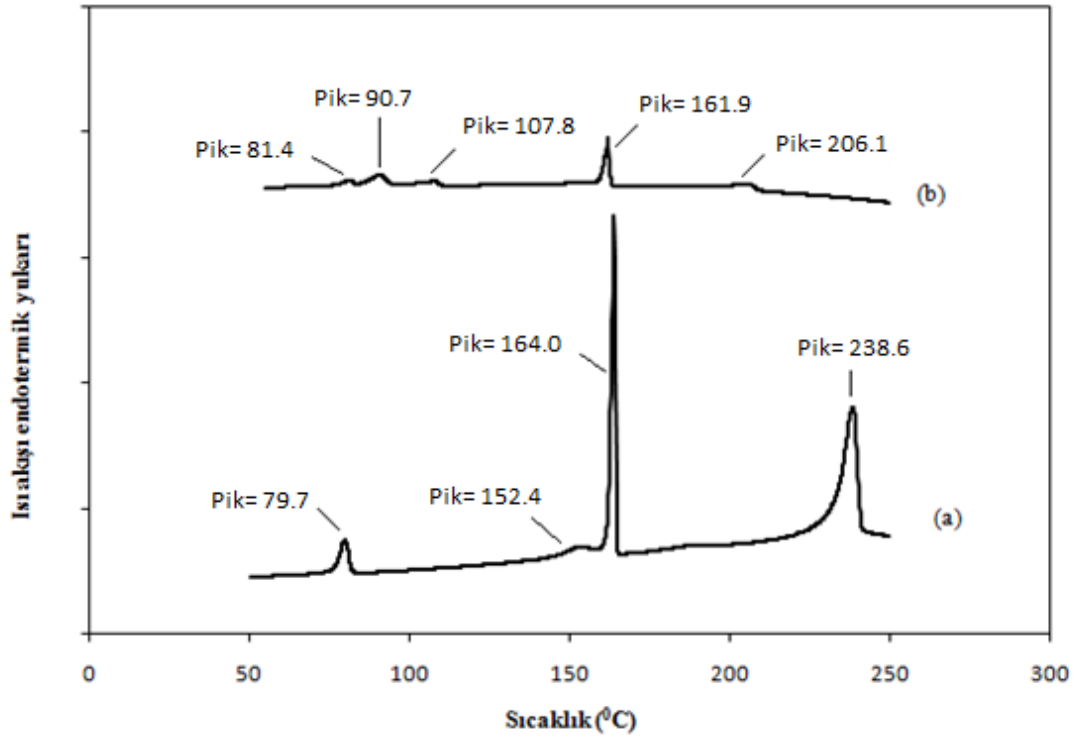
TD	-21.57	-10.71	10.9	10.9
nBA	-14.92	-8.42	6.5	8.6
iBA	-14.49	-8.56	6.0	8.7
nPB	-28.01	-20.23	7.8	9.1
iPB	-30.32	-22.90	7.4	9.0
EB	-28.39	-21.40	7.0	8.5
KB	-34.24	-27.20	7.0	8.7
T	-34.24	-28.37	5.9	7.9

7.2 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristallerin Sonuçları

PMMA ve DSKA sıvı kristalinden oluşan %20 oranındaki (PMMA: DSKA, 20: 80) PDLC kompozit film SIPS metodu ile hazırlandı. Kiral yapıdaki sıvı kristal malzemeler çok dar bir sıcaklık bölgesinde faz geçişi gösterirler. Bu fazlar kendiliğinden bir araya gelebilen ayarlanabilir fotonik malzemelerin üretiminde, hızlı çalışan ışık modülatörlerinde kullanılabilmektedir. Bu amaçla hazırlanan kiral yapıdaki sıvı kristal malzemenin ve bu malzemedan hazırlanan kompozitlerin faz geçiş sıcaklık aralıklarının belirlenmesi önemlidir. Bu amaçla saf sıvı kristal ve hazırlanan %20'lik PDLC' nin DSC termogramlarından faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Saf sıvı kristal ve hazırlanan %20'lik PDLC ' nin ikinci ısıtma ve soğutmadaki DSC termogramları Şekil 7.11 ve Şekil 7.12' de verilmiştir.



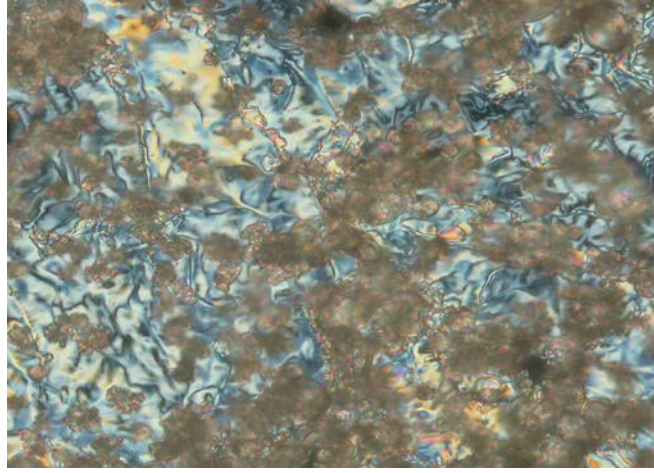
Şekil 7. 11 Isıtmada DSKA (a) ve %20'lik PDLC (b)'nin DSC termogramları



Şekil 7. 12 Soğutmada DSKA (a) ve %20'lik PDLC (b)'nin DSC termogramları

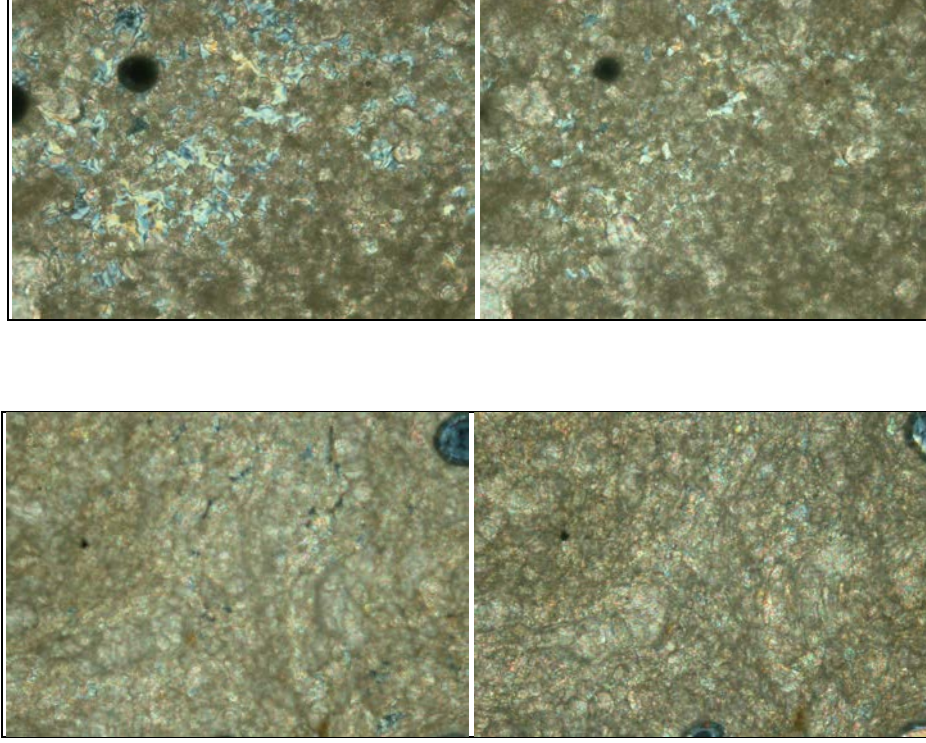
Isıtmada saf sıvı kristal için 170.7°C ve 242.4°C olan faz geçiş sıcaklıkları %20' lik PDLC' de 168.4°C ve 223.3°C olarak belirlenmiştir. Soğutmada ise bu faz geçiş sıcaklıkları saf sıvı kristal için 164.0°C ve 238.6°C olarak belirlenmiştir. %20' lik PDLC için ise faz geçiş sıcaklığı sadece 161.9°C olarak bulunmuştur, 238.6°C civarında olan faz geçiş piki gözlenmemiştir.

Polimer matrisinde dağıtılmış sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları ve LC damlacıklarının morfolojisi polarizasyon mikroskopuyla incelendi. Polarizasyon mikroskopuyla çekilmiş PDLC örneğinin tekstürü Şekil 7.13' te verilmiştir.



Şekil 7. 13 Soğutma sırasında 221°C'deki *SmC* mesofaz tekstürü

Polarizasyon mikroskopuna göre soğutmadaki faz geçiş sıcaklıkları Iso 235 SmC 113 K olarak gözlemlendi. Yüksek sıcaklıklarda *SmC'* ye benzer tekstür (Schlieren tekstür) gözlemlendi. Fakat Şekil 7.14' te sıcaklık düştükçe fazın maskelendiği görüldü.



Şekil 7. 14 Soğutma sırasında a) 219°C' de b) 206°C' de c) 185°C' de d) 165°C' de SmC mesofaz tekstürleri

KAYNAKLAR

- [1] Yorur-Goreci, C., Cakar, F., Gultekin, M., Cankurtaran, O., Karaman, F. ve Bilgin-Eran, B., (2013). "Synthesis and Surface Characterizations of New Banana-Shaped Liquid Crystal 4-Bromo-1,3-phenylene-bis[4-[4-(10-undecenyloxy)-benzoyloxy]]benzoate", *Molecular Crystals And Liquid Crystals*, 587(1): 28–40.
- [2] Smidsrod, O. ve Guillet, J.E., (1969). "Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography", *Macromolecules*, 2: 272-277.
- [3] Gray, D.G., (1977). "Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions", In : Jenkins A.D., (Ed), *Progress in Polymer Science*, Pergamon Press, 5(1): 1-60.
- [4] Guillet, J.E., (1973). "In New Developments in Gas Chromatography", In : Purnel, J.H., (Ed), *Progress in Gas Chromatography*, Wiley-Interscience, New York, 187.
- [5] Price, G.J. ve Shillcock, I.M., (1995). "Investigation of Mesophase Transitions in Liquid Crystals Using Inverse Gas Chromatography", *Canadian Journal of Chemistry*, 73(11): 1883-1892.
- [6] Ammar-Khodja, F., Guermouche, S., Guermouche, M.H., Rogalska, E., Rogalski, M., Judeinstein, P. ve Bayle, J.P., (2003). "A Thermodynamic Approach to Understanding Liquid Crystal Selectivity in Gas Chromatography", *Chromatographia*, 57: 249-253.
- [7] Churchill, D. ve Cartmell, J.V., (1971). "Radiation Sensitive Display Device Containing Encapsulated Cholesteric Liquid Crystals", US Patent 3,578,844.2.
- [8] Churchill D. ve Cartmell, J.V., (1971). "Display Device Containing Minute Droplets of Cholesteric Liquid Crystals in a Substantially Continuous Polymeric Matrix", US Patent 3, 600,060.
- [9] Ferguson, J.L., (1984). "Encapsulated Liquid Crystal and Method", US Patent 4,435,047.

- [10] Fergason, J.L., (1985). "Polymer Encapsulated Liquid Crystals for Display and Light Control Applications", SID Symposium Digest of Technical Papers, 16: 68–70.
- [11] Drzaic, P.S., (1995). Liquid Crystal Dispersions, Series on Liquid Crystals, 1, World Scientific, Singapore.
- [12] Tsai, T.Y., Lee, C.Y. , Lee, C.J. , Chang, W.C., Wei, W. ve Chen, P.C., (2010). "Preparation and Characterization of Polymer - Dispersed Liquid Crystal (PDLC) with Different Cation Exchange Capacity (CEC) clays", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 71: 595–599.
- [13] Kumano, N., Seki, T., Ishii, M., Nakamura, H., Umemura, T. ve Takeoka, Y., (2011). "Multicolor Polymer- Dispersed Liquid Crystals", Advanced Materials, 23: 884.
- [14] Xiong, G.R., Han, G.Z., Sun, C., Xu, H., Wei, H.M. ve Gu, Z.Z., (2009). "Phototunable Microlens Array Based on Polymer Dispersed Liquid Crystals" Advanced Functional Materials, 19: 1082.
- [15] Bronnikov, S., Kostromin, S. ve Zuev, V., (2013). "Polymer-Dispersed Liquid Crystals: Progress in Preparation, Investigation and Application", Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 52: 1718-1735.
- [16] Topaloğlu Yazıcı, D., (2005). Tersiyer Amin Metakrilatlara Dayalı Suda Çözünebilir Dibilok Kopolimerlerinin Termodinamik Etkileşimleri ve Yüzey Karakterizasyonu, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] Ocak, H., Şakar, D., Cakar, F., Cankurtaran, Ö., Bilgin-Eran, B. ve Karaman, F., (2008). "Use of Inverse Gas Chromatography on Physicochemical Characterization of A New Synthesized Liquid Crystal: (S)-5-(2-Methylbutoxy)-2-[[[4-dodecyloxyphenyl]imino]methyl]phenol", Liquid Crystals, 35(12): 1351-1358.
- [18] Cakar, F., Yazici, Ö., Bilgin-Eran, B., Cankurtaran, Ö. ve Karaman, F., (2008). "Physicochemical characterization of 5-Decyloxy-2-[[[4-Hexyloxyphenyl]lmino]Methyl]Phenol Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography", Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications, 2(12): 871-875.
- [19] Yasa-Sahin, O., Yazici, O., Karaagac, B., Sakar, D., Cankurtaran, O., Bilgin-Eran, B. ve Karaman F., (2010). "A new liquid crystal of considerable value for the separation of closely related solvents by gas chromatography", Liquid Crystals, 37(9): 1111-1118.
- [20] Collings, P. J. ve Hird, M., (2001). Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and physics, Taylor and Francis, Philadelphia.

- [21] Bahadur, B., (1992). Liquid Crystals: Applications and Uses, 1, World Scientific Publishing, Singapore.
- [22] Ojda, D.P. ve Pisipati, V.G.M., (2002). "Molecular Ordering of a Cyano Compound at a Displacive Transition Temperature: A Stastical Analysis Based on a Quantum Mechanics and Computer Simulations", Liquid Crystals, 29(7): 979-984.
- [23] Carlsson, T., Zeks, B., Filipic, C. ve Levstik, A., (1990). "Theoretical model of the frequency and temperature dependence of the complex dielectric constant of ferroelectric liquid crystals near the smectic-C*-smectic-A phase transition", Physical Review A, 42: 877.
- [24] Kekler, H.R., (1980). Handbook of Liquid Crystals, Verlag Chemie, Weinheim.
- [25] University of Birmingham, http://www.nanochem.bham.ac.uk/liquid_crystals/thermotrophic.htm, 20 Mayıs 2013.
- [26] Gennes, P.G., (1974). The Physics of Liquid Crystals, Oxford University Press, Oxford.
- [27] Gennes, P.G. ve Prost, J., (1998). The Physics of Liquid Crystals, Oxford University Press, Oxford.
- [28] University of Birmingham, http://www.nanochem.bham.ac.uk/liquid_crystals/what_are_lc.htm, 20 Mayıs 2013.
- [29] Türkten, Ü.N., (2006). "Bifenil Çekirdek Gruplu Kalamitik Sıvı Kristallerin Özelliklerinin MM ve QM Yöntemleriyle İncelenmesi", Balıkesir Üniversitesi, 3. Fiziksel kimya günleri, 12-15 Temmuz 2012, Burhaniye.
- [30] Karaağaç, B., (2005). (S)-5-(10-Undekeniloksi)-2-[[[4-(2-Metilbutoksi)Fenil] İmino]Metil]Fenol Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının Ve Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi, Bitirme Tezi, YTÜ Kimya Bölümü, İstanbul.
- [31] Dierking, I., (2003). Textures of Liquid Crystals, John Wiley & Sons, Inc., NewYork.
- [32] Holler, S., (1998). Nieman, Principles of Instrumental Analysis, Harcourt Brace & Company, 5th Edition, United States of America.
- [33] Fresh, G., (1979). Chromatography Methods, Mc Graw-Hill, New York.
- [34] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Nieman, T.A., (1998). Enstrümantal Analiz, In: Kılıç E., Köseoğlu E., Yılmaz H., (Ed), Bilim Kitap Kırtasiye Ltd. şti., Ankara.

- [35] (a) Price, G.J. ve Shillcock, I.M., (1995). "Investigation of Mesophase Transition in Liquid Crystals Using Inverse Gas Chromatography", *Canadian Journal of Chemistry*, 73(11): 1883-1892.
- (b) Price, G.J., Hickling, S.J. ve Shillcock, I.M., (2002). "Applications of Inverse Gas Chromatography in the Study of Liquid Crystalline Stationary Phases", *Journal of Chromatography A*, 969: 193-205.
- (c) Shillcock, I.M. ve Price, G.J., (2003). "Inverse Gas Chromatography Study of Poly(Dimethyl Siloxane)-Liquid Crystal Mixtures", *Polymer*, 44(4): 1027-1034.
- (d) Ammar-Khodja, F., Guermouche, S., Guermouche, M.H., Rogalska, E., Rogalski, M., Judeinstein, P. ve Bayle, J.P., (2003). "A Thermodynamic Approach to Understanding Liquid Crystal Selectivity in Gas Chromatography", *Chromatographia*, 57: 249-253.
- [36] Al-Saigh, Z.Y. ve Guillet, J., (2000). Inverse Gas Chromatography in Analysis of Polymers and Rubbers, Invited Chapter. *Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Applications*, R. Meyers, Editor, John Wiley & Sons Ltd, Chichester.
- [37] Gray, G.W. ve McDonnelli, D.G., (1976). *Molecular Crystals Liquid Crystals*, 37: 189-211.
- [38] Voelkel, A., Strzemieska, B., Adamska, K. ve Milczewska, K., (2009). "Inverse Gas Chromatography As a Source of Physiochemical Data", *Journal of Chromatography A*, 1216: 1551-1566.
- [39] Bolvari, A.E., Ward, T.C., Koning, P.A. ve Sheehy, D.P., (1989). "Experimental Techniques for Inverse Gas Chromatography In Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymer and Other Materials", Chapter 2, Lloyd D.R., Ward T.C., Schreiber H.P., Pizana C.C., (Ed), *Journal of the American Chemical Society*, 12-19.
- [40] Basan, S., (2001). *Polimer Kimyası*, Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, Sivas, 157: 217-225.
- [41] Saçak, M., (2008). *Polimer Kimyası*, 4. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [42] Ay, B., (2007). *Organik Polimerler ve Kullanım Alanları*, Bitirme Tezi, Pamukkale Üniversitesi, Denizli.
- [43] Çubuk, M., (2007). *Katkı Maddeleri ile Bitümün Reolojik Özelliklerinin Geliştirilmesi ve Esnek Kaplama Malzeme Oluşumunda Problemlerin Giderilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara.

- [44] Pişkin, E., (1987). Polimer Teknolojisine Giriş, İnkılap Kitabevi, Ankara.
- [45] Saçak, M., (2004). Polimer Kimyası, 2. Baskı, Gazi Kitabevi.
- [46] Baysal, B., (1994). Polimer Kimyası, ODTÜ Basın İşliği, Ankara.
- [47] Sheu, C.C, Ed., (1994). Handbook of Synthetic Resins and Plastics, Industry Publisher, Beijing.
- [48] Cupelli, D., Nicoletta, F.P., Manfredi, S., Vivacqua, M., Formoso, P. ve De Filpo, G., (2009). "Self-Adjusting Smart Windows Based on Polymer-Dispersed Liquid Crystals", Solar Energy Materials & Solar Cells, 93: 2008-2012.
- [49] Case Western Reserve University,
<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/textbook.htm>, 5 Nisan 2013.
- [50] University of Cambridge, http://www-g.eng.cam.ac.uk/CMMPE/res_mat_pdlc.html, 19 Haziran 2012.
- [51] Cupelli, D., Nicoletta, F.P., De Filpo, G., Chidichimo, G. ve Fazio, A., (2004). "Fine Adjustment of Conductivity in Polymer-Dispersed Liquid Crystals", Applied Physics Letters, 85:15-11.
- [52] Wu, S.L., Yang Z.L. ve Yu L.J., (2007). "Antiferroelectric liquid crystals with amide linking group positioned at chiral tail", Liquid Crystals, 34(10): 1145-1149.
- [53] Reid, R.C., Prausnitz, J.M. ve Sherwood, T.K. (1977). Properties of Gases and Liquids, Mc Graw-Hill, Inc.
- [54] Karanlık, G., "Farklı Terminal Uçlu Kiral Kalamitik Mesogenler", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 2013.
- [55] He, J., Yan, B., Yu, B., Wang, S., Zeng, Y. ve Wang, Y., (2007). "The Effect of Molecular Weight of Polymer Matrix on Properties of Polymer-Dispersed Liquid Crystals", European Polymer Journal, 43: 2745-2749.
- [56] Mucha, M., (2003). "Polymer as an Important Component of Blends and Composites with Liquid Crystals", Progress in Polymer Science, 28: 837-873.
- [57] Parab, S.S., Malik, M.K. ve Deshmukh, R.R., (2012). "Dielectric Relaxation and Electro-optical Switching Behavior of Nematic Liquid Crystal Dispersed in Poly(methyl methacrylate)", Journal of Non-Crystalline Solids, 358: 2713-2722.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emine ÖZTÜRK
Doğum Tarihi ve Yeri : 11.10.1989/Fatih
Yabancı Dili : İngilizce, Almanca
E-posta : emine.ozturk89@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Kimya/Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2007
Lise	Fen Bilimleri	Bahçelievler Anadolu Lisesi	2002

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014 -Devam Ediyor	Boyut Ar-Ge Mühendislik	Ar-Ge Proje Mühendisi