



YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Sıvı kristaller

Yüksek Lisans Tezi

Mehasin Güneş

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
KÜTÜPHANE DOKÜMANTASYON
DAİRE BAŞKANLIĞI

Kot : R 361
Alındığı Yer : 195
Tarih : Fen Bil. Enstitüsü
Fatura :
Fiyatı : 25.000 TL.
Ayniyat No : 1/1
Kayıt No : 48247
UDC :
Ek :

★

Y. T. Ü.

KÜTÜPHANE DOK. DAİ. BAŞKANLIĞI

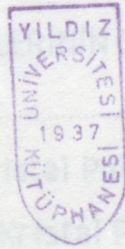


YILDIZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Sayfa No

1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BÖLÜM	2
2.1. SIVI KRİSTALLERİN SINIFLANDIRILMASI	7
2.2. SIVI KRİSTALLER	9
2.2.1. Nemalilik Sıvı Kristaller	9
2.2.1.1. Aki Nemalilik Yapı	9
2.2.1.2. Kafeslerik Nemalilik Yapı	13
2.2.2. Smektik Sıvı Kristaller	14
2.3. LIYOTROPİK SIVI KRİSTALLER	16
2.3.1. Liyotropik Sıvı Kristallerin Yapısı	18
2.3.1.1. Nemalilik Sıvı Kristalleri	18
2.3.1.2. Kafeslerik Sıvı Kristalleri	19
2.3.1.3. Hezagonal Yapı	20
2.4. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİ	21
2.5. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİN SINIFLANDIRILMASI	21
2.6. POLİMER SENTEZLERİ	26
2.6.1. Liyotropik Sıvı Kristal Polimerleri	26
2.6.2. Termotropik Sıvı Kristal Polimerleri	26
2.6.3. Yan Zincirli Sıvı Kristal Polimerleri	28
2.7. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİNİN YAPISAL ARAŞTIRMALARI	30
2.8. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİNİN OLUŞUM KOŞULLARI VE KOMPOZİSYONALİTESİ	32

İSTANBUL, 1991



İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR	44
ÖZET	44
ABSTRACT	44
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. GENEL BÖLÜM	7
2.1. SIVI KRİSTALLERİN SINIFLANDIRILMASI	7
2.2. TERMOTROPİK SIVI KRİSTALLER	9
2.2.1. Nematik Sıvı Kristaller	9
2.2.1.1. Adi Nematik Yapı	9
2.2.1.2. Kolesterik-Nematik Yapı	13
2.2.2. Smektik Sıvı Kristaller	14
2.3. LİYOTROPİK SIVI KRİSTALLER	16
2.3.1. Liyotropik Sıvı Kristallerin Yapısı	18
2.3.1.1. Lamellar Yapı	18
2.3.1.2. Kübik Yapı	19
2.3.1.3. Hegzagonal Yapı	20
2.4. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİ	21
2.5. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİNİN SINIFLANDIRILMASI	21
2.6. POLİMER SENTEZLERİ	26
2.6.1. Liyotropik Sıvı Kristal Polimerleri	26
2.6.2. Termotropik Sıvı Kristal Polimerleri	26
2.6.3. Yan Zincirli Sıvı Kristal Polimerleri	28
2.7. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİNİN YAPISAL ARAŞTIRMALARI..	30
2.8. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİNİN OLUŞUM KOŞULLARI VE KOMPOZİSYONUN ETKİSİ	32

2.9. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİNİN REOLOJİK DAVRANIŞI	37
2.10. SIVI KRİSTALLERİN UYGULAMA ALANLARI	38
3. YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR	44
3.1. Kullanılan Cihazlar	44
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	44
3.3. Yapılan Ön Çalışmalar	45
3.4. Yapılan Deneyler ve Alınan Ölçümler	46
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	57
KAYNAKLAR	
ÖZGEÇMİŞ	

TEŞEKKÜR

Engin bilgi ve tecrübesi ile tez çalışmalarımı yönlendiren, tez danışmanım değerli bilim adamı sayın Prof.Dr.Hüseyin AFŞAR'a yardımlarından dolayı sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneysel çalışmalarım ve ölçümlerin alınmasında yardımlarını esirgemeyen Boğaziçi Üniversitesi'nin değerli üye ve elemanlarına teşekkürü borç bilirim.

ÖZET

Günümüzün gelişen teknolojisinde, maddenin dördüncü hali olarak tanımlanan "sıvı kristal" özelliğine artan bir şekilde gereksinim duyulmaktadır. Çünkü, artık elektronik sanayinin vazgeçilmez elemanı olan sıvı kristal maddeler, diğer endüstri dallarında ve tıpta, üzerinde en çok çalışılan konulardan biri haline gelmiştir. Geliştirilen yeni ürünler ve kullanım amacına yönelik iyileştirme çalışmalarının önümüzdeki yıllarda da artan bir hızla süreceği tartışılmaz bir gerçektir.

Bu tez çalışmasında, sıvı kristallerle ilgili teorik bilgilerin yanısıra, yapılan deneysel çalışmalar sunulmuştur. Gerçekleştirilen üç kademeli reaksiyon sonucunda elde edilen ürünler hem sıvı kristal özelliğinin hem de yapısal özelliklerinin belirlenmesi amacıyla analizlenmiş, uygulanan çeşitli yöntemlerden alınan sonuçlar değerlendirilmiştir.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

ABSTRACT

Bu çalışmada sıvı kristallerin genel kimyasal yapıları,

In today's recently developing technology an increasing amount of demand has been felt for the fourth state of matter, the so called "liquid crystal". Being of the essential elements of electronic industry, the liquid crystal materials are also being utilised in medical and other industrial branches of technology. It is an indubitable fact that the studies on the improvement and manufacture of recent products will be continued at an increasing rate in the coming years.

In this thesis study, the experimental work along with the theoretical information on liquid crystals has been presented. The products obtained at the end of a three-stage experiment have been extensively analysed for the purpose of revealing the structural properties of liquid crystals and the results obtained from various methods applied have been evaluated.

olan 145,5°C de madde bulanık bir sıvı görünümünde iken, sıcaklığın artırılması sonucu 178,5°C ye ulaşıldığında berrak sıvının oluştuğunu görmüştür. Böylece kolesteril benzoat sıcaklığın artırılması ile, Katı → sıvı kristal → sıvı geçişlerini oluşturarak berrak izotropik faza ulaşıldığını belirlemiştir. 1940 ve 1950'li yıllarda polimerik sıvı kristaller tanımlanmıştır. Çalışmalar daha çok doğal ve yapay liyotropik yapıdaki biyo-polimerlerle yürütülmüştür. 1956 yılında ilk olarak Paul Flory liyotropik sistemleri açıklamıştır (1). 1960'li yıllara kadar yapılan pek çok çalışmada teorik bilgiler daha düzenli bir yapıya getirilmiştir.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Bu çalışmada sıvı kristallerin genel kimyasal yapıları, sınıflandırılmaları, incelenme şekilleri, özellikleri ve kullanımları ile ilgili bir derleme yapıldıktan sonra, özgün olarak gerçekleştirilebilecek sıvı kristal özellikli sentezlerin saptanması amacıyla yapılan literatür taraması sonucunda para mevkiinde alkoksi grupları içeren birbirine karbonil grubu ile bağlanmış benzen halkalarından oluşan moleküllere, polimerizasyon olanağı verebilecek, çifte bağlı yan zincirlerin, takılması ve elde edilecek ürünün sıvı kristal davranışının gözlenmesi amaçlanmıştır.

Bilim dünyasının sıvı kristallerle ilk tanışma tarihi, günümüzden yaklaşık bir asır öncesine dayanır. İlk "sıvı kristalin" davranışı, 1888 tarihinde Avusturya'lı botanikçi Friedrich Reinitzer tarafından termotropik kolesterik yapılı küçük bir molekül üzerinde gözlenmiştir. Reinitzer yaptığı çalışmada, kolesteril benzoatın iki erime noktası olduğunu saptamıştır. İlki olan 145,5°C de madde bulanık bir sıvı görünümünde iken, sıcaklığın artırılması sonucu 178,5°C ye ulaştığında berrak sıvının oluştuğunu görmüştür. Böylece kolesteril benzoat sıcaklığın artırılması ile, katı → sıvı kristal → sıvı geçişlerini oluşturarak berrak izotropik faza ulaştığını belirlemiştir. 1940 ve 1950'li yıllarda polimerik sıvı kristaller tanımlanmıştır. Çalışmalar daha çok doğal ve yapay liyotropik yapıdaki biyo-polimerlerle yürütülmüştür. 1956 yılında ilk olarak Paul Flory liyotropik sistemleri açıklamıştır [1]. 1960'lı yıllara kadar yapılan pek çok çalışma sonucunda teorik bilgiler daha düzenli bir yapıya getirilmiştir.

1965 yılında Stephanie Kwolek (Du Pont) aromatik poliamidler üzerinde çalışmış ve Kevlar aramid fiberlerin gelişimi başlamıştır [2]. 1972 yılı patenti Carborundum'a ait olan, iki aromatik kopoliesterin erime noktası ve kompozisyonu arasında çizilen eğriye ait verileri gösterir. Bunlar; 1) p-Hidroksibenzoik asitin kopolimeri (HBA), tereftalik asit (TA) ve hidrokinon (HQ) 2) HBA'dan yapılan kopoliester ve 4,4'-Bifenol (BP); Ekkcel 1-2000 polimeridir [3,4].

Eastman Kodak araştırmacıları p-asetoksibenzoik asit (ABA) ve poli (etilen tereftalat) (PET)'in reaksiyonu ile ilk termotropik yapılı aromatik-alifatik kopoliesterleri üretmişlerdir [5,6]. Daha sonra Calundann ve Cleanese firmalarının ortak çalışmaları sonucu elde ettikleri termotropik poliesterler literatüre geçmiştir.

Son yıllarda benzer polimerik sıvı kristaller üzerinde çeşitli görüşleri içeren pekçok yayın yapılmıştır. Örneğin Calundann ve Jaffe [7] ana-zincirli termotropik kopoliesterler üzerinde pekçok endüstriyel gelişmeler sağlamış ve patentler oluşturulmuşlardır. Cleanese, DuPont, Eastman ve Carborundum gibi pekçok büyük kuruluş endüstriyel alanda pekçok liyotropik ve termotropik ana zincirli sıvı kristal polimeri üretmiştir. Üretimdeki fabrikasyon teknikleri üzerinde Lenz ve arkadaşları [8], Finkelmann ve Rehage [9] tarafından yapılan çalışmalar sıvı kristallerin tarihsel gelişiminin en önemli kısımlarını oluşturmuştur.

19. yüzyılın sonlarına doğru maddenin "sıvı kristalin" özelliği ilk olarak kolesterol esterlerinin garip erime davranışlarının gözlenmesi sonucu ortaya çıkmıştır. Reinitzer tarafından eritildiğinde maddelerin katı kristal halden isotropik sıvı hale keskin bir dönüşüm yapmadığını, bu geçiş arasında opak bir eriyiğin varlığını saptadığını belirtmişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklara çıkıldığında ise bu opaklığın kaybolduğu ve berrak isotropik faza ulaşıldığı tespit edilmiştir.

Akışkan haldeki bu garip davranış ilk olarak Lehmann tarafından "Flüssige Kristalle" (sıvı kristal) terimi ile tanımlanmıştır. Daha sonra 1922 yılında Friedel bunların "mezofazlar" veya "mezomorfik fazlar" şeklinde daha akla yatkın olabileceklerini açıklamıştır. Yunan Dilinde "mesos"=ara ve "morphe"= oluşum anlamına gelmektedir. Mezofazların sıcaklık değişimlerinin bir sonucu olarak ortaya çıkması nedeniyle terim, "termotropik mezofazlar" olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Bununla birlikte mezofazlar çözeltilerin konsantrasyonlarının değişimi ile de değişebilirler. Değişimin artması ile düzensiz izotropik bir çözeltiden düzenli anizotropik bir çözeltiliye geçiş oluşabilir. Bu sistemler için "Liyotropik sıvı kristaller" terimi kullanılır. Liyotropik sistemler de termotropik davranış gösterirler ve ısıtma ile izotropik hale geçerler. Reversibil bir faz geçişi ile karakterize edilen bir mezomorfik faz "enantriotropik" olarak tanımlanır. "Monotropik" sıvı kristalin fazlar sadece aşırı soğutulmuş durumlarda kararlıdır. Sıvı kristalin fazların değişik olan bu yapılarını ve mezofazların spesifik özelliklerini aydınlatmak için yapılan ilk çalışmalar onların optik özelliklerinin ölçülmesi şeklinde

gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla polarize mikroskop süpermoleküler yapının incelenmesi için kullanılmaya başlanmıştır (Gray 1962). Daha sonra ölçüm teknikleri genişletilerek X-Işınları Kırınımı(XRD), Diferensiyel Scanning Kalorimetre(DSC), Nükleer Magnetik Rezonans(NMR) ve diğer yöntemlerden yararlanılmaya başlanmıştır.

Kristal yapıdaki bir madde ısıtıldığında kristal şebekesi içinde bulunan moleküllerin titreşimleri artar. Sıcaklığın artırılmaya devam edilmesi sonucu moleküllerdeki bu titreşim hareketi de artar ve belli bir titreşimden sonra, molekülleri birarada tutan kuvvet tamamen kalkar. Böylece kristal ünitesinin düzenli yapısı yok olur. Bu şekilde, verilen bir sıcaklıkta, kristaller erir ve izotropik sıvı faz oluşur. Bu fazda moleküller artık bir düzen içinde bulunmazlar ve tıpkı su molekülleri gibi hareket ederler. Katı haldeki kristal moleküllerin düzenli dizilişi artık kalmamıştır. 1-2°C gibi keskin bir sıcaklık aralığında faz değişimi oluşmuştur. Bu nedenle organik bileşiklerin erime sıcaklıkları incelenen madde için karakteristik bir özelliktir.

Bazı organik maddeler ise bu basit özelliği göstermezler. Bunlar ısıtıldıklarında doğrudan katı kalden sıvı hale geçmezler. Katı halden izotropik sıvı hale dönüşene kadar birçok geçiş sıcaklığı gösterirler. böylece her geçiş sıcaklığında ayrı bir faz oluştururlar. Smektik ve nematik fazlarda madde bulanık duman rengine olup akıcı bir özellik gösterir. Sıcaklığın artırılması ile berrak renkli izotropik sıvı fazı oluşur. Örneğin oktadesil siyono bifenil 21°C erimeye başlar. 21-40°C aralığında sıvı kristal özelliği gösterir. 40°C'den sonra berrak bir görünüm elde edilir. Bu iki mezofaz "smektik" ve "nematik" olarak adlandırılır ve S ve N harfleri ile gösterilir.

Ayrıca sıvı kristal madde ısıtılarak izotropik sıvı haline dönüştükten sonra, soğutulursa yine sıvı kristal fazları olan nematik ve smektik fazlar oluşabilir. Buna göre sıvı kristallerin oluşumunun reversibl olduğunu söyleyebiliriz.

Eğer madde smektik türünde ise, smektik faz sıcaklığında madde bulanık renkli ve yüksek viskozitede bir görünümde dir. Smektik sıvı kristaller nematik sıvı kristallere nazaran daha viskozdu rlar. Kolesterik yapıdaki sıvı kristaller ise bulanık ve akıcı özelliklerinin yanı sıra optik özellikler de gösterirler. Şayet madde nematik yapıda ise, nematik faz sıcaklığında bulanık renkli, düşük viskozitede bir görünüm arz eder. Daha yüksek sıcaklıklar da berrak görünümdeki izotropik sıvı oluşur.

Sıvı kristal türlerini belirlemek ve yapılarını aydınlatmak amacı ile pekçok yöntem ve cihaz geliştirilmiştir. Kullanılan cihazların başlıcaları; ısıtıcılı polarize mikroskop, x-ışınları kırınımı ve diferensiyel scanning kalorimetre 'dir.

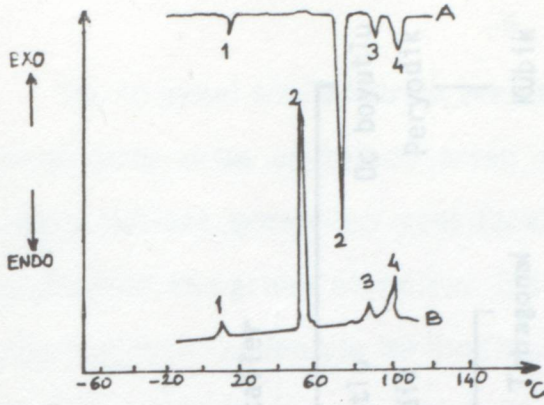
1) Isıtıcılı Polarize Mikroskop: Sıvı kristal örneği mikroskobun ısıtılabilen cam plakaları arasına yayılır. Mikroskop altında ısıtılan madde her sıcaklık için gözlenir. Şayet moleküller yüzeye dik bir şekilde dizilmişse madde izotropik görünür. Polarize ışık altında ise yüzeye paraleldirler. Gözlemlenen bu yapılara "texture" adı verilir. Bunların incelenmesi ile sıvı kristal türü hakkında bilgi edinilmiş olur.

Harshorne [10], Demus ve Richter [11] test yöntemlerini ve deyimlerin anlamlarını açıklamışlardır. Hem düşük molekül ağırlıklı hemde yüksek

molekül ağırlıklı sıvı kristal polimerlerinin benzer renkli textur'ler gösterdikleri saptanmıştır. Bu renklerin, düzenli moleküler yapı ile geçen polarize ışığın girişimi sonucu oluştuğu belirlenmiştir. Kolesterik yapılı sıvı kristaller optik özelliklere sahip olduklarından daha belirgin ve keskin renk dönüşümü gösterirler. Bununla birlikte, viskozitedeki farklılıklar, ışık geçirgenliği ve termal stabilite nedeniyle bir sıvı kristal polimer türünün yapısının tanımı, düşük molekül ağırlıklı bir sıvı kristal numunesinden daha zordur. Bu nedenle diğer bir yöntemle de maddenin yapısını irdelemek gerekir.

2) X-Işını Kırınımı(XRD):"Debye-Scherrer Tekniği" de denilen yöntemde toz halindeki numunelerle çalışılır. Nematik ve smektik polimorfik yapıdaki bir örnek XRD'de basitçe iç içe iki halka şeklinde görülür. Nematik mezofazlar sadece yaklaşık 0,45 nm'lik bir dış halka verirler. Bu, çubuksu paralel molekülleri ayıran ortalama mesafeye bağlıdır. Smektik mezofazlar ise ilave olarak iç halka ya da halkalara sahip olup, bunlar da smektik tabaka kalınlığı ile ilgilidirler.x-ışını kırınımı tekniği, polimerik sistemlerde yapının tabakalı düzenini açığa çıkarmıştır. En yüksek seviye düzenli polimer zincirlerinin yer aldığı üç boyutlu "Bravais" şebekesi olup, ayrıca iki boyutlu smektik ve bir boyutlu nematik yapılar da bu yöntemle ortaya çıkarılmıştır.

3) Differential Scanning Calorimetry(DSC):Faz sıcaklıklarının belirlenmesinde kullanılan en önemli cihazdır. Bu yöntemle mezofazların geçiş sıcaklıklarını, ısı ve entropilerini saptama olanağı vardır. Aşağıda tipik bir DSC termogramı görülmektedir.



A: Isıtma eğrisi
B: Soğutma eğrisi

Gecişler:

$K_1 \xrightarrow{283} K_2$

$K_2 \xrightarrow{343} S_B$

$S_B \xrightarrow{360} S_A$

$S_A \xrightarrow{373} \text{İzotropik sıvı}$

Şekil1: 4-Oktiloksi benziliden 4'-kloranilin'e ait DSC termogramı.

Şekildeki tüm pikler enantiotropik ve reversibl'dir. Maddenin iki ayrı kristal yapısı olup, bunlar 1 ve 2 noktalarında görülmektedir. Sıcaklığın artışı ile 3 noktasında smektik B yapısı ve 4 noktasında ise smektik A yapısı ortaya çıkmaktadır. Daha sonra berrak izotropik faz oluşmaktadır. 2 ile 3 arasında yaklaşık 20°C'ye varan en geniş geçiş aralığı görülmektedir.

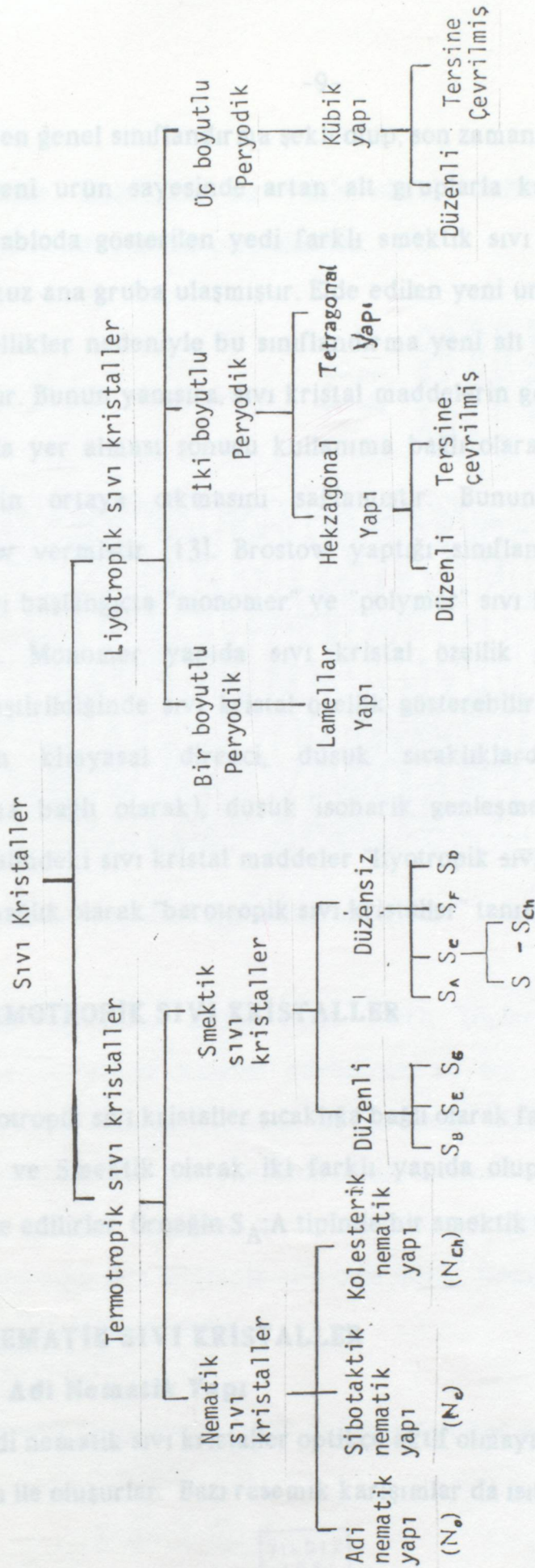
DSC ile tek tek polimorfları tanımlamak olası değildir. Ancak $N \rightarrow I$ geçişindeki entalpi değişikliği tekrarlanan her birim için belli bir aralıkta yer alır. ($1.26-3.57 \text{ kJ mol}^{-1}$) Halbuki smektik mezofazlar için bu aralık $6.3-21.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 'dir.

2. GENEL BÖLÜM

2.1. SIVI KRİSTALLERİN SINIFLANDIRILMASI

Son yıllara kadar sıvı kristaller genellikle iki sınıfta toplanmıştır. Bu iki ana sınıf kendi aralarında alt gruplara ayrılırlar. (Tablo.1)

1. Termotropik sıvı kristaller
2. Liyotropik sıvı kristaller'dir.



Tablo 1: Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Bu, en genel sınıflandırma şekli olup, son zamanlara kadar geliştirilen pekçok yeni ürün sayesinde artan alt gruplarla kapsamı genişlemiştir. Örneğin tabloda gösterilen yedi farklı smektik sıvı kristal bileşiklerinin sayısı dokuz ana gruba ulaşmıştır. Elde edilen yeni ürünler sahip oldukları farklı özellikler nedeniyle bu sınıflandırma yeni alt birimlerin oluşmasını sağlamıştır. Bunun yanısıra, sıvı kristal maddelerin gelişen teknoloji içinde daha fazla yer alması sonucu kullanıma bağlı olarak yeni sınıflandırma şekillerinin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Bunun en yeni örneğini W.Brostow vermiştir [13]. Brostow yaptığı sınıflandırmada sıvı kristal maddeleri başlangıçta "monomer" ve "polymer" sıvı kristaller olarak ikiye ayırmıştır. Monomer yapıda sıvı kristal özellik gösteren bir madde polimerleştirildiğinde sıvı kristal özellik gösterebilir. Burada önemli olan maddenin kimyasal direnci, düşük sıcaklıklardaki faz dönüşümü (kullanıma bağlı olarak), düşük ısıbarik genleşme ...v.b. özellikleridir. Çözelti halindeki sıvı kristal maddeler "liotropik sıvı kristaller"dir. Ayrıca basınca bağlı olarak "barotropik sıvı kristaller" tanımlanmıştır.

2.2. TERMOTROPİK SIVI KRİSTALLER

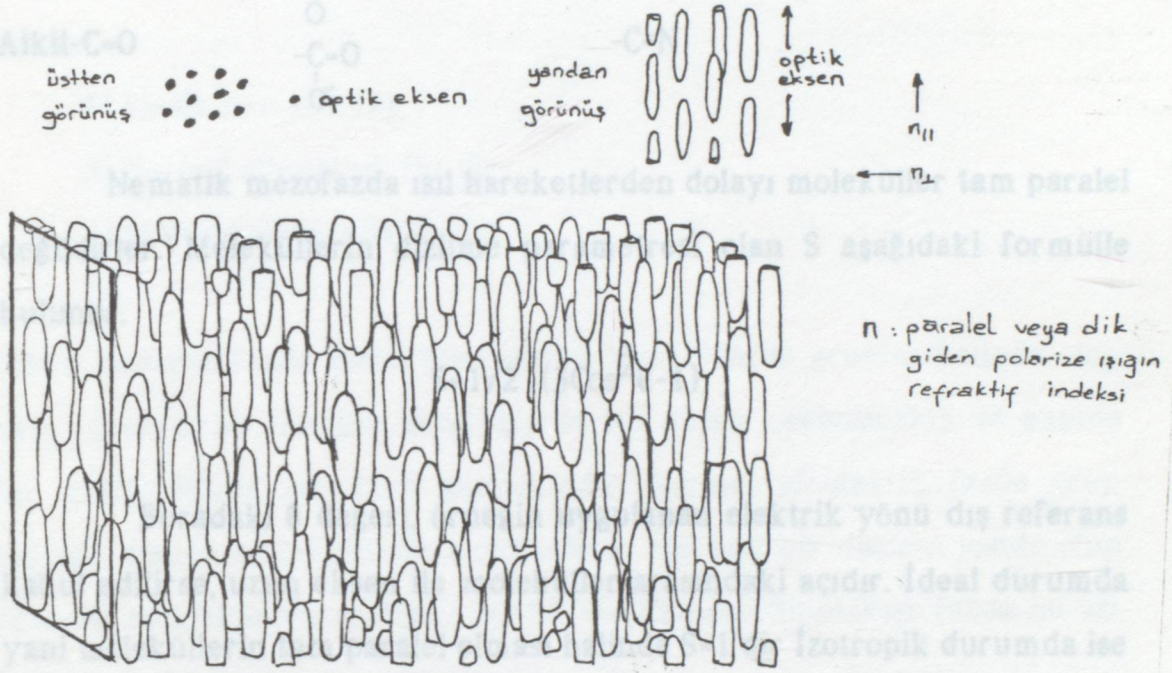
Termotropik sıvı kristaller sıcaklığa bağlı olarak faz değişimi gösterirler. Nematik ve Smektik olarak iki farklı yapıda olup N ve S harfleri ile sembolize edilirler. Örneğin $S_A:A$ tipinde bir smektik yapıyı gösterir.

2.2.1. NEMATİK SIVI KRİSTALLER

2.2.1.1. Adi Nematik Yapı

Adi nematik sıvı kristaller optikçe aktif olmayan organik maddelerin ısıtılması ile oluşurlar. Bazı rasemik karışımlar da ısıtılarak sıvı kristaller

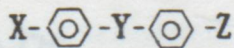
oluşturulabilir. Moleküller bir yönlü olarak dizilirler ve uzun eksen doğrultusunda birbirlerine paraleldirler.



Şekil 2: Nematik yapıdaki moleküllerin dizilişi

Moleküller bir kutu içinde dizili kibrit çöplerine benzetilebilirler. Moleküller üç yönde hareket edebilirler ve bir eksen doğrultusunda rotasyona uğrayabilirler. Nematik sıvı kristaller bulanık olup molekülleri bir yüzey hareketi ile yönlendirilebilir. Nematik fazlar, en yüksek sıcaklıkta mezofaz oluşturan termotropik sıvı kristallerdir. Daha yüksek sıcaklıklara ısıtmakla izotropik sıvı elde edilir. Geçiş için gereken entalpi 0.1-1.0 kcal/mol arasındadır.

Nematik bir yapıyı şematik olarak göstermek gerekirse;



<u>X</u>	<u>Y</u>	<u>Z</u>
Alkil	-N=N-	Alkil
Alkoksi	-N=N- O	Alkoksi
Alkil-C=O	-C=O O	-C=N

Nematik mezofazda ısı hareketlerinden dolayı moleküller tam paralel değildirler. Moleküllerin dizilme parametresi olan S aşağıdaki formülle bulunur.

$$S = 1/2 (3\cos^2\theta - 1)$$

Buradaki θ değeri, örneğin uygulanan elektrik yönü dış referans kabul edilirse, uzun eksen ile moleküller arasındaki açıdır. İdeal durumda yani moleküllerin tam paralel olması halinde $S=1$ 'dir İzotropik durumda ise $S=0$ olur. Şayet moleküller birbirine dik olursa $S=1/2$ olur.

Nematik mezofazda moleküllerin dizilişini ısıtıcı polarize mikroskopla gözlemek mümkündür. Nematik fazın sıcaklık aralığı ise DSC ile tespit edilebilir. Aşağıda bazı nematik sıvı kristallerin faz sıcaklığı aralıkları verilmiştir.

Sıvı kristal aralığı
(°C)

$H_3C-O-\text{C}_6H_4-CH=N-\text{C}_6H_4-C_4H_9-n$	21-47
$H_3C-O-\text{C}_6H_4-N=N-\text{C}_6H_4-C_4H_9-n$	19-76
$H_{13}C_6-\text{C}_6H_4-\text{C}_6H_4-CN$	14-28

Nematik fazdaki bir sıvı kristal maddenin molekülleri diziliş şekillerine göre üç ayrı tipte bulunurlar.

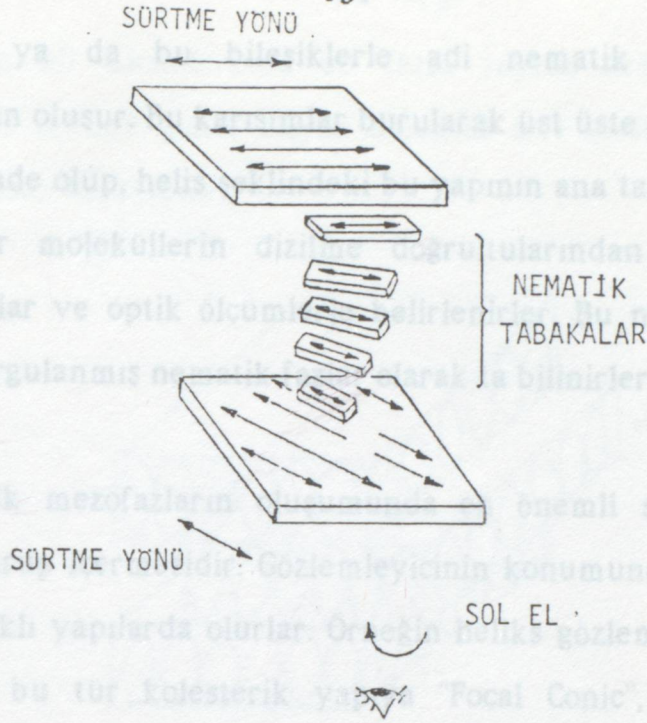
Bunlar;

- 1) Klasik nematik faz
- 2) Normal sibotaktik faz ve
- 3) Skewed sibotaktik fazdır.

Klasik nematik fazda moleküller düşük sıcaklıklarda gruplar halinde olup katı yapıdadırlar. Yüksek sıcaklıklarda bu diziliş kaybolmakta ve yapıda faz değişiklikleri meydana gelmektedir. Normal sibotaktik fazda grup halinde dizilen moleküllerde moleküllerin merkezi bir düzlem içinde olup eksenle moleküller arasındaki açı 90° 'dir Skewed Sibotaktik fazda bu açı 90° 'den farklıdır.

Nematik yapılı sıvı kristallerin önemli özelliklerinde biri de optik özellikleridir. Bu yapıdaki bir sıvı kristal maddenin moleküllerini kontrol etme olanağı vardır. Örneğin iki cam plaka arasına nematik sıvı kristal madde konup cam plaka bir pamuk ya da bez parçası ile sürtülmesi sonucu moleküller belli bir düzende dizilirler.

Bu bize bir elektrik veya magnetik alan içinde nematik yapılı sıvı kristal moleküllerinin hareketlerini, diziliş şekillerini gösteren basit bir deneydir. polarize ışık da moleküllerin hareketleri ve dizilişleri üzerinde etkin olup, farklı şekillerdeki nematik sıvı kristal molekülleri de polarize ışığa karşı farklı optik özellikler gösterirler. Bu özellikleri nedeniyle bugün özellikle elektronik sanayiinde önemli yer tutarlar.



Şekil 3: Nematik sıvı kristallerde moleküllerin rotasyonu .

En basit şekliyle bu özelliği ortaya çıkarmak için şu düzenek hazırlanır. Cam plakaların yüzeyi SnO veya InO ile kaplanır. Daha önce de belirtildiği gibi bez parçası ile sürtünerek moleküllerin cam plakalara paralel bir şekilde dizilmeleri sağlanır. Sonra SnO'ya gönderilen elektrik ile plakalar arasında bir elektrik alan oluşturulur. Bu kez moleküller plakalara dik olacak şekilde rotasyona uğrarlar. Bu özellikleri nedeniyle nematik sıvı kristaller alçak güç teşhir sistemlerinde (Display Systems) kullanılırlar. Burada dikkat edilmesi gereken önemli nokta, kullanılan elektrik miktarının çok az olmasıdır.

2.2.1.2. Kolesterik-Nematik Yapı

2.2.2. SMETİK SIVI KRİSTALLER

Kolesterik-Nematik yapılı sıvı kristal özelliği ilk olarak kolesteril esterlerinde görülmüştür. Bunlar ya doğrudan optikçe aktif organik

bileşiklerden ya da bu bileşiklerle adi nematik sıvı kristallerin karışımlarından oluşur. Bu karışımlar burularak üst üste eklenmiş nematik plakalar şeklinde olup, helis şeklindeki bu yapının ana taşlarına "pitch" adı verilir. Bunlar moleküllerin dizilme doğrultularından 360° 'lik dönme sonucu oluşurlar ve optik ölçümlerle belirlenirler. Bu nedenle kolesterik mezofazlar burgulanmış nematik fazlar olarak ta bilinirler.

Kolesterik mezofazların oluşumunda en önemli şart moleküllerin optikçe aktif grup içermesidir. Gözlemleyicinin konumuna göre, kolesterik mezofazlar farklı yapılarda olurlar. Örneğin heliks gözlemciye göre 90° 'lik bir açıda ise bu tür kolesterik yapıya "Focal Conic", 0° 'lik açıda ise "Grandjean" adı verilir.

Kolesterik yapılu sıvı kristallerin optik özelliklerinin yanısıra sıcaklığa bağlı olarak farklı yapısal özellikleri de vardır. Sıcaklığı yükselmesi ile moleküllerin hareketleri artar ve bunun sonucu olarak molar hacimleri yükselir. Her molekülün sahip olduğu hacmin artması heliks yapıyı iki yönde etkiler.

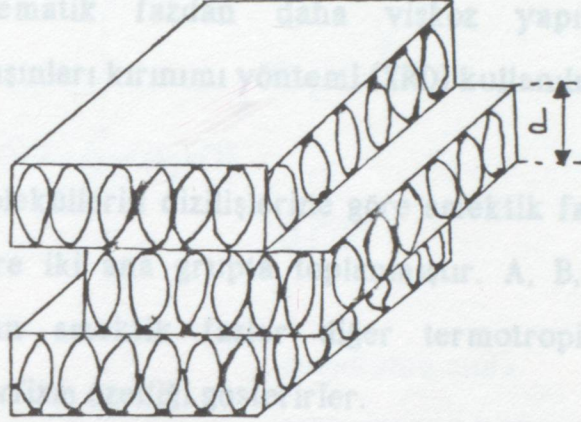
1) Heliks eksen yükseldikçe moleküller arasındaki mesafe artar, böylece pitch mesafesi de artar

2) Heliks yapısındaki komşu moleküller arasındaki açı büyür ve pitch mesafesi küçülür.

2.2.2. SMEKTİK SIVI KRİSTALLER

Smektik sıvı kristaller termotropik sıvı kristal türlerinden olup, moleküllerin diziliş yönleri değiştikçe sahip oldukları farklı özellikler

nedeniyle alt birimlerinde en fazla sayıda çeşidi olan maddelerdir. Aşağıdaki şekilde genel olarak smektik sıvı kristallerdeki moleküllerin dizilişi gösterilmektedir.



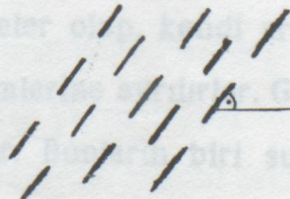
Şekil 4. Smektik sıvı kristallerde moleküllerin dizilişi

Şekilde görüldüğü gibi tabakalar halindeki moleküller birbirlerine paralel olacak şekilde dizilmişlerdir. Moleküllerin dizilme yönleri değiştikçe farklı smektik yapılar ortaya çıkar. Örneğin aşağıdaki şekilde gösterildiği gibi, moleküller yüzeye dik durumda dizilmiş iseler, oluşan yapı smektik A fazıdır ve S_A ile gösterilir.



Smektik A

Eğer moleküller yüzeye belli bir açı ile dizilmişse C türünde bir smektik yapı oluşur.



Smektik C

Bu yapıda tabakalar arasındaki etkileşme kuvveti, moleküller arasındaki kuvvete nazaran daha az olduğundan, tabakalar birbirleri üzerinde kolayca kayarlar. Bu nedenle smektik faz akıcı özellik gösterir. Ancak diğer fazlara oranla, örneğin nematik fazdan daha viskoz yapıdadır. Yapılan aydınlatılmasında x-ışınları kırınımı yöntemi (XRD) kullanılır.

Yapı içinde moleküllerin dizilişlerine göre smektik fazlar düzenli ve düzensiz olmak üzere iki ana grupta toplanmıştır. A, B, C, ... v.b. gibi harflerle adlandırılan smektik fazlar diğer termotropik sıvı kristal maddeler gibi polimorfizm özelliği gösterirler.

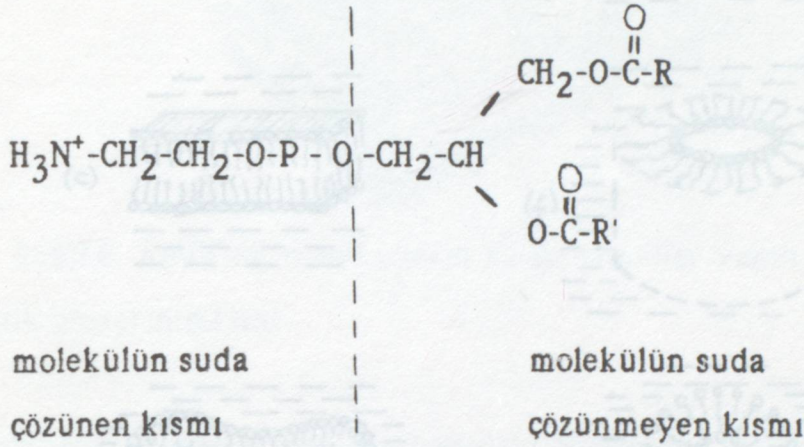
Bu özellik bir maddenin, katı ve izotropik fazları arasında birden fazla mezofaz göstermesidir. Bu tür maddelere "polimorfiz" veya "polimezomorfiz", bu özelliğe de "polimorfizm" denir. Polimorfizm özelliği bir sıvı kristal maddenin ısıtılması ile sıcaklığın fonksiyonu olarak değişik faz şekillerini oluşturmasıdır. Sıvı kristaller için bu geçiş;

Katı → Smektik B → Smektik C → Smektik A → Nematik → İzotropik sıvı şeklinde olur.

2.3. LİYOTROPİK SIVI KRİSTALLER

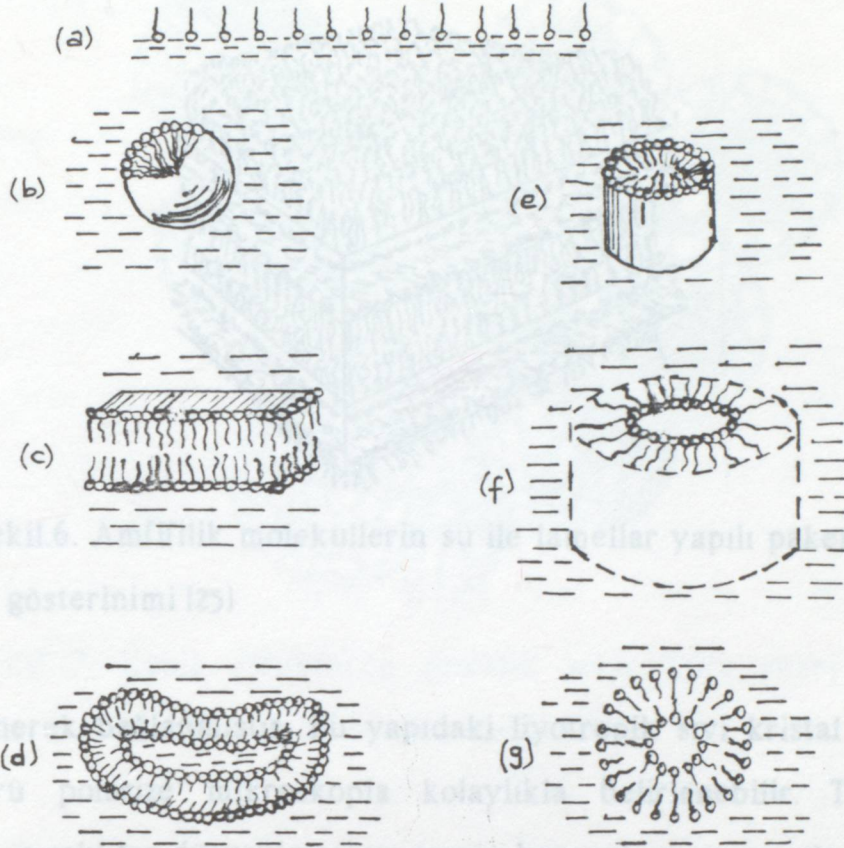
Sıvı kristallerin ikinci ana grubunu oluşturan liyotropik sıvı kristaller çözelti halindeki maddeler olup, kendi aralarında bir, iki ve üç boyutlu periyodik yapıya alt birimlerine ayrılırlar. Genellikle yapılarına bağlı olarak iki maddeden oluşurlar. Bunların biri su, diğeri amfifilik bileşiklerdir. Amfifilik maddeler polar bir uca sahip olduklarından suda çözünebilir.

özellikleri vardır. Ancak iki bileşenli bir sıvı kristaldeki organik yapıda kuyruk kısmı suda çözünmez. Örneğin fosfolipidlerin genel formülü ve su içindeki genel çözünürlüğü aşağıda gösterilmiştir.



İki hidrofobik kuyruğa bağlanmış olarak polar ucu bulunan amfilik molekülde, organik yapılu kuyruk birbiri ardına yanyana bulunur. Böylece "clethespin" denen mandal yapısını oluştururlar. Eğer molekülün organik yapılu kuyruk kısmı, birbirleri arasında dar bir açı yaparlarsa, bu durumda moleküller "peg-shape" denen kanca şeklinde dizilirler. Amfifilik madde olarak fosfolipidlerin su içindeki değişik konsantrasyonlara göre gösterdikleri kristal yapı durumları aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

- a) Hava-sıvı ara yüzeyinde tek tabaka
- b) Küresel partikül
- c) Su içinde lamellar yapı
- d) Lameller fazın diğer bir şekli
- e) Hegzagonal faz (yağ suyun içinde)
- f) Hegzagonal faz (su yağın içinde)
- g) İki fazlı paketleşmenin silindir şekli

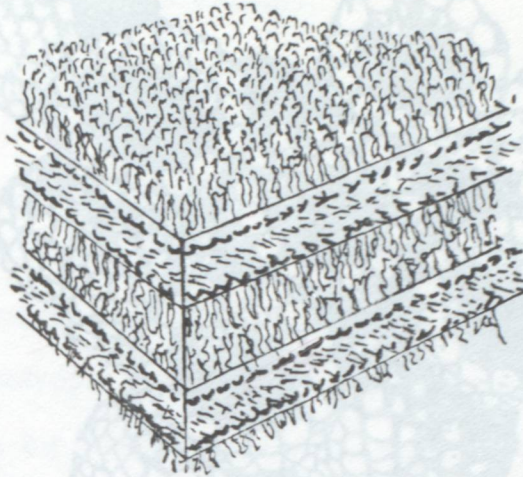


Şekil 5: Amfifilik lipidlerin liyotropik mezofazlarının şematik gösterilişi [25].

2.3.1. Liyotropik Sıvı Kristallerin Yapıları

2.3.1.1. Lamellar Yapı

Birçok liyotropik sıvı kristal lamellar yapıdadır. Smektik A'ya benzerler. Lamellar yapıdaki moleküllerin dizilişi; molekülün iyonik kısmının suda çözünmesi ve suda çözünmeyen kuyruk kısmının birbiri içinde çözünmesi sonucu çift tabaka görünümünde bir düzen gösterir. Aşağıdaki şekilde bu yapı görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi çift tabakalar birbirlerine paraleldirler ve su ara fazı ile birbirlerinden ayrılmışlardır. Diğer bir deyimle, iyon uçları su yüzey tabakasına



Şekil.6. Amfililik moleküllerin su ile lamellar yapılı paketleşmesinin sematik gösterimini [25]

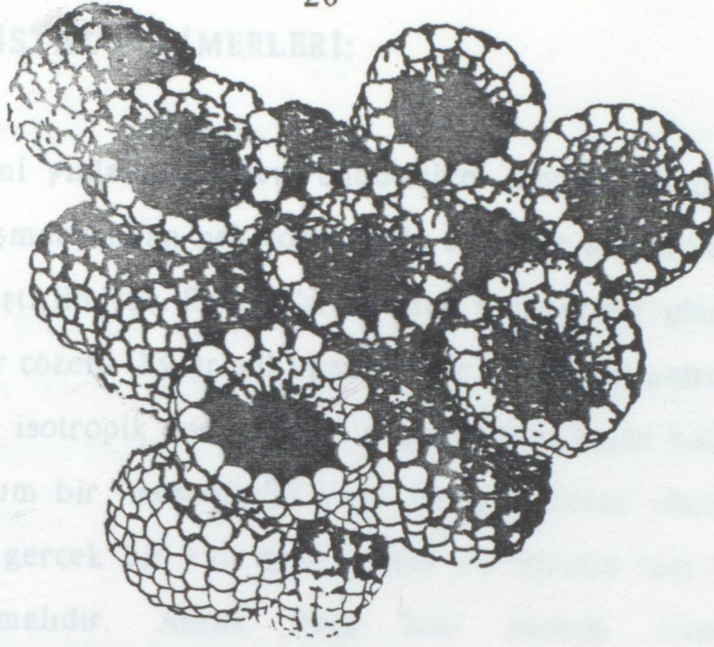
Şekil 7: Kübik yapıya amfililik kenetlenerek bağlanmıştır. Bu yapıdaki liyotropik sıvı kristal maddenin yapısı polarize mikroskopla kolaylıkla belirlenebilir. Tabakaların kalınlığı, sıcaklığın düşürülmesi ve suyun konsantrasyonunun artması sonucu değişir. Bu şekilde tabaka kalınlıklarının değişimi, hidrokarbon zincirinin bükülmesine veya moleküllerin belli bir açıda dizilmesine bağlanabilir.

2.3.1.2. Kübik Yapı

Kübik yapı amfililik moleküllerin küresel olarak dizilmesinden oluşur. Küresel paketleşmenin bir çeşidi, kürenin yüzeyinde molekülün iyonik kısmına sahip ve molekülün suda çözünmeyen organik kısmı kürenin merkezine doğru yönelmiştir. Molekülün birbiri içinde çözünmüş organik kısmı en düşük enerji yapısında.

Şekil 8. Hezagonal yapı [25]

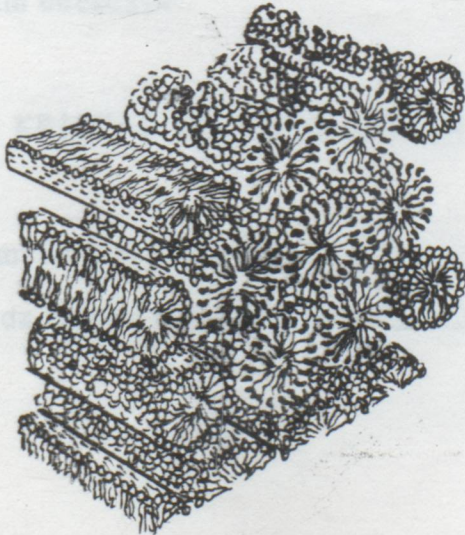
Kürenin yüzeyinde iyonik ünite su ile etkileşerek küp şeklinde paketleşir. Bu yapı sematik olarak aşağıda verilmiştir.



Şekil 7: Kübik strüktürün şematik şekli. Küre yüzeyi amfifilik moleküllerin su ile etkileşmesi sonucu oluşur [25].

2.3.1.3. Hegzagonal Yapı

Kübik yapıdaki liyotropik sıvı kristale daha fazla su katılırsa hegzagonal yapı oluşur. Genel olarak molekülün organik yapılı kısmı silindirin merkezine doğru yönelme gösterirken, molekülün iyonik kısmı silindirin yüzeyine dizilir. Silindirlerin su ile etkileşmesi sonucu hegzagonal yapı elde edilir. Silindirler uzun eksenleri yönünde birbirlerine paralel olarak dizilirler. Bu yapı aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.



Şekil 8. Hegzagonal yapı [25]

2.4. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİ:

Son yirmi yıldan beri hem endüstriyel uygulamalarından hem de akademik çalışmalarından pek çok olumlu sonuçlar alınan yeni polimerik maddeler geliştirilmiştir. Bunlar "sıvı kristal polimerleri" olarak bilinirler. Bunlar hem bir çözelti (liyotropik) hem de bir eriyik (termotropik) halinde katı kristal ve isotropik sıvı sınırları arasında sıvı halde bulunurlar. Bu polimerik durum bir "mesomorfik yapı" veya "mezofaz" olarak ta bilinir. Bu durum ne gerçek bir katı nede gerçek bir sıvının tüm kriterleri ile karşılaştırılmamalıdır. Ancak hem katı hemde sıvının benzer karakteristiklerine sahiptirler. Örneğin polimerik sıvı kristallerin anizotropik özellikleri kristalin yapılu katılara benzerler ancak bunların molekülleri bir sıvı gibi hareketli değildir. Bu polimerler ile elektrikli gözlemleme cihazlarında kullanılan sıradan sıvı kristaller arasındaki ana farklılık molekül ağırlıklarıdır. Sıvı kristal polimerleri, daha yüksek molekül ağırlıklarına sahiptirler. Bu farklılık benzersiz bir özellik sağlar. Günümüz teknolojisinde önemli yer tutan sıvı kristaller için pekçok endüstri dalının araştırma geliştirme laboratuvarlarında üretilen sayısız polimer üzerinde yeni çalışmalar yapılmaktadır. Yirmi birinci yüzyılda, sıvı kristal polimerleri üzerinde amaca en uygun, en ekonomik ve en kolay işlemlerle elde edilebilecek yeni ürün ve iyileştirme çalışmaları artan bir hızla devam edecektir.

2.5. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİNİN SINIFLANDIRILMASI

Polimerik yapılu sıvı kristal polimerlerinin ilk sınıflandırma çalışması 1922 yılında Friedel tarafından yapılmıştır. daha sonra gelişen teknoloji ve

artan ürün çeşitliliği nedeniyle daha kapsamlı sınıflandırma şekilleri geliştirilmiştir.

En genel şekli ile polimerik yapı, bir ana zincir boyunca esnek bağlantılarla bu zincire bağlı mezojenik gruplardan oluşur. Bu nedenle mezojenlerin yapıya bağlanma şekli esas alındığında sınıflandırma başlıca iki grupta toplanır:

1) Ana-zincirli sıvı kristal polimerleri

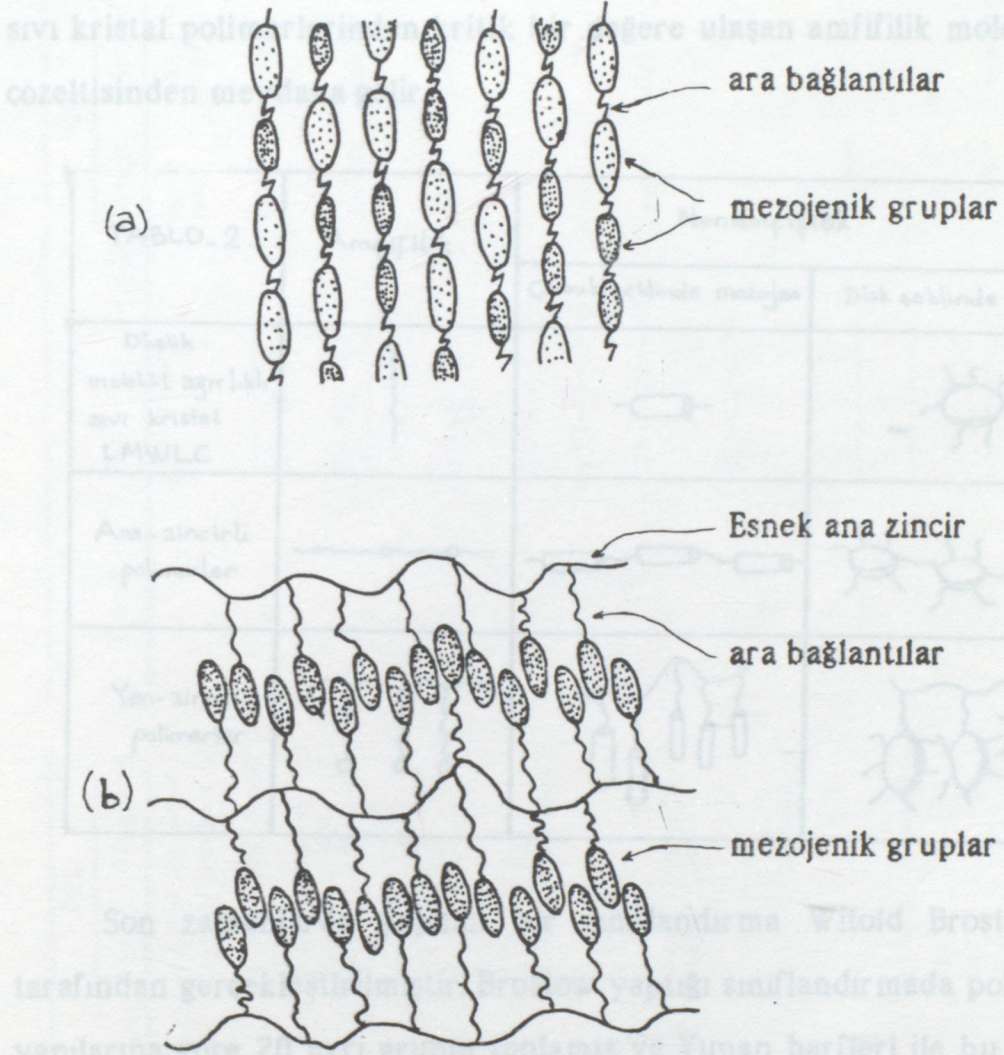
(Main-chain liquid crystal polymers MCLCPs)

2) Yan-zincirli sıvı kristal polimerleri

(Side-chain liquid crystal polymers SCLCPs)

MCLCPs'de mesojenik gruplar molekül zincirine doğrudan SCLCPs'te ise polimere yan zincirlerle bağlanmışlardır. Bu bağlanma şekilleri hem termotropik hem de liyotropik sıvı kristallerde aynı yapıdadır. Esnek ara bağlantılar (alkil zincirleri...v.b.) mezojenik grupları ana zincire veya birbirlerine bağlayan gruplar olup özellikle sıvı kristal fazının oluşumunda etkindirler. Mezojenik birimler delokalize elektronlarla rijit olmuş yapılardır. Sıvı kristal mezojenlerinin kimyasal terkibi rijit merkez gruba kısa bir bağla bağlanmış iki veya daha fazla lineer süstitüe halka birimlerinden oluşur. Aralar alkil zinciri veya alifatik eter grupları ile bağlanmıştır. Gerek merkez grup gerekse ara bağlantı elemanlarının çoklu bağ karakteri polimerin rijitliği ve lineerliği üzerinde çok etkindir. Ester ve amid gruplarında çifte bağ yapısı olmamasına rağmen, elektronca zengin aril veya fenil grupları karbonil grupları ile zayıf bir şekilde bağ yaparlar.

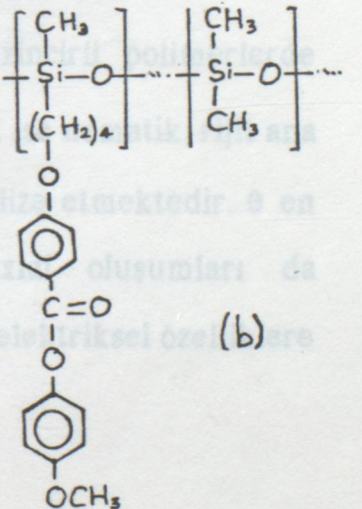
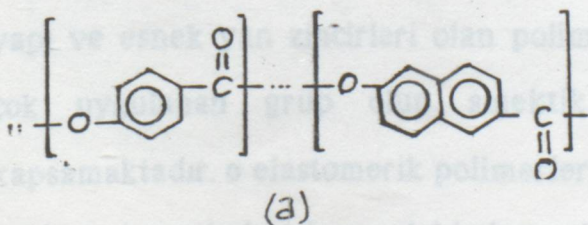
Bu nedenle beklenenden daha rijit bir yapı gözlenir ve amid grubu komşu halka ile koplanardır. Aşağıda verilen şekillerde bu iki yapı görülmektedir.



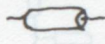
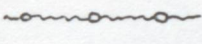
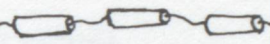
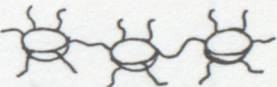
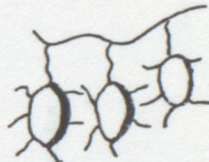
Şekil 9: a) Nematik yapılı ana zincirli sıvı kristal polimeri

b) Smektik C yapılı yan zincirli sıvı kristal polimeri

Formüllendirerek birer örnek vermek istersek;



Diğer bir sıvı kristal sınıfı da amfifilik molekülden oluşur. Bu moleküller uzun zincirler ve hidrofilik gruptan oluşur. Liyotropik sıvı kristaller hem düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerden (LMWLC) hem de sıvı kristal polimerlerinden kritik bir değere ulaşan amfifilik molekülün çözeltisinden meydana gelir.

TABLO-2.	Amfifilik	Nonamfifilik	
		Gubuk şeklinde mezojen	Disk şeklinde mezojen
Düşük molekül ağırlıklı sıvı kristal LMWLC			
Ana-zincirli polimerler			
Yan-zincirli polimerler			

Son zamanlarda yapılan bir sınıflandırma Witold Brostow [13] tarafından gerçekleştirilmiştir. Brostow yaptığı sınıflandırmada polimerleri yapılarına göre 20 ayrı grupta toplamış ve Yunan harfleri ile bu grupları isimlendirmiştir (Tablo 3). Tablodaki ilk 5 grup ana-zincirli polimerleri sembolize etmektedir. Hemen altında ise disk yapılı mezojenlerin kalamitik yapılı oluşumları yer almaktadır. ϵ grupları yan-zincirli polimerlerde omurgaya çeşitli bağlanış şekillerini göstermektedir. K ise nematik, rijit ana yapı ve esnek yan zincirleri olan polimerleri sembolize etmektedir. θ en çok uygulanan grup olup smektik yapılı biaxial oluşumları da kapsamaktadır. σ elastomerik polimerleri, ω ise ilginç elektriksel özelliklere sahip üç boyutlu konik yapıdaki oluşumları içerirler.

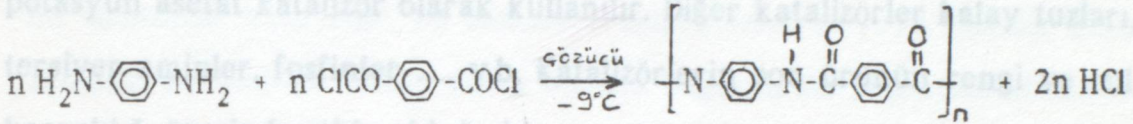
Tablo 3. Sıvı Kristal Polimerlerinin Sınıflandırılması [13]

Adı			Adı		
Sınıf	Yapı	İngilizce	Sınıf	Yapı	İngilizce
κ		Almanca	κ		Almanca
θ_1		inverse comb	θ_1		inverse comb
θ_2		parallel	θ_2		parallel
λ_1		biparallel	λ_1		biparallel
λ_2		mixed	λ_2		mixed
λ_3		double	λ_3		double
ψ_1		doppelt	ψ_1		doppelt
ψ_2		network	ψ_2		network
σ		conic	σ		conic
ω		Kegelförmig	ω		Kegelförmig

2.6. POLİMER SENTEZLERİ

2.6.1. Liyotropik Sıvı Kristal Polimerleri

Tipik bir poliamid yapısında sıvı kristal olan Kevlar, p-fenilen diamin ve tereftiloil klorürün düşük sıcaklıkta polimerizasyonu ile elde edilir [14].



10% Katılar



Polimer İzolasyon



Anizotropik çözelti

100% H₂SO₄

20% Katılar



Polimer fiber

Tersiyer amin tuzlarının varlığında polimerizasyon derecesi artar. Poliamid çözücuden ayrılır ve sülfürik asitte yeniden çözündürülür. Polikondensasyon reaksiyonu çözücünün saflığı, reaksiyon sıcaklığı, konsantrasyon, çözünürlük v.b. faktörlerden etkilenir.

2.6.2. Termotropik Ana-Zincirli Sıvı Kristal Polimerleri

Pekçok endüstriyel ana-zincirli aromatik sıvı kristal poliesterleri bir polikondensasyon reaksiyonu (daha çok transesterifikasyon) üzerinden oluşur.

Bu tür reaksiyonlarda iki temel yol izlenir; Biri fenol çıkaran aril dioller ile diasitlerin fenil esterleri arasında bir transesterifikasyon reaksiyonudur. Diğeri ise asetillendirilmiş aril dioller ile serbest diasitler arasındaki bir asidolisis reaksiyonudur. Genelde susuz sodyum veya potasyum asetat katalizör olarak kullanılır. Diğer katalizörler kalay tuzları, tersiyer aminler, fosfinler v.b. Katalizörlerin son ürünün rengi ve ısıl kararlılığı üzerinde etkin olduğu bir gerçektir. Ancak tam olarak rolü halen bilinmemektedir.

Oksidasyonu azaltmak için polimerizasyon inert bir atmosferde gerçekleştirilir. Daha sonraki aşamada kondensasyon reaksiyonu bir difüzyon kontrol işlemi olduğu için asetik asit gibi uçucu ürünlerin karışımdan uzaklaşmasını hızlandırmak için koroziv olmayan metal karıştırıcılara gereksinim vardır. Reaksiyon sıcaklığı genellikle monomerlerin en yüksek erime sıcaklığının 50-80°C üzerinde set edilir. Düşük viskoziteli ilk polimer elde edildiğinde ani bir bulanıklık oluşur. Büyüyen mezojenik değişimler nedeniyle görünür ışığın dalga boyları arasında yer alırlar. Daha sonra polimerin molekül ağırlığını artırmak ve eriyikten uçucu bileşenlerin uzaklaştırılmasını hızlandırmak için reaktöre vakum uygulanır. Daha yüksek molekül ağırlıklı polimer elde etmek için azaltılmış basınç veya azot atmosferinden yararlanılır. Sıcaklık profilindeki çok kademeli değişimler molekül ağırlığını artırmada anahtar rol oynar. Ancak son sıcaklık, özgün erime sıcaklığının yaklaşık 10-30°C üzerindedir. Sıvı kristal poliester-amidler bu yöntemle hazırlanabilirler. Genelde, mezojenik ester-amidler benzer esterik bileşiklerle kıyaslandığında, artan ısıl kararlılık gösterirler [9].

2.6.3. Yan-Zincirli Sıvı Kristal Polimerleri

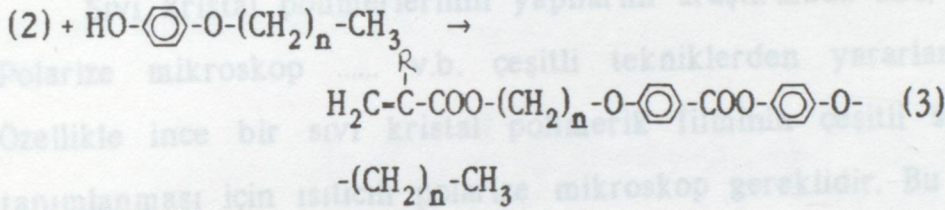
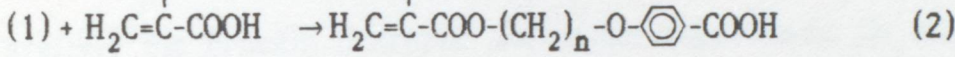
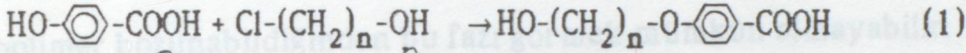
Yan zincirli sıvı kristal polimer sentezleri için iki yaklaşım vardır. Aşağıda tipik bir reaksiyon örneği verilmektedir. İlk örnek polimerizasyon öncesi monomer hazırlanmasını tanımlar. Aşamalı bir şekilde önce reaktif bir monomer hazırlanır. Bu monomer anizodiametrik veya rijit bir gruba sahiptir ve "rodlike" ünite esnek bir ara bağlantı ile polimerleşebilen bir gruba etki eder. Reaktif grup (vinil) polimerizasyona katılabilme özelliğine sahiptir. Akrilat ve metakrilatlarda reaktif vinil grupları gibi kullanılırlar. İkinci örnek vinil birimlerine bağlı Si-H gruplarını içeren reaktif polimetil hidrosiloksan ile vinil süpstitüe mesogenik monomerlerin reaksiyonudur. Uygulamada, ilk olarak çözeltide vinil polimerizasyonu radikalik veya iyonik başlatıcılarından biri kullanılarak başlatılır. Daha sonra polimer çözeltiden saflaştırılır. Ana-zincirli sıvı kristal polimerlerinde monomerin polimerizasyondan önce saflaştırılması çok önemlidir.

"Grafted" (aşılanmış) işlem görmüş polisiloksanlar çözücülerde polimerleştirilir ve yeniden çöktürülerek kurutulur [15-16]. Katalizör olarak platin veya heksakloroplatinik asit kullanılır.

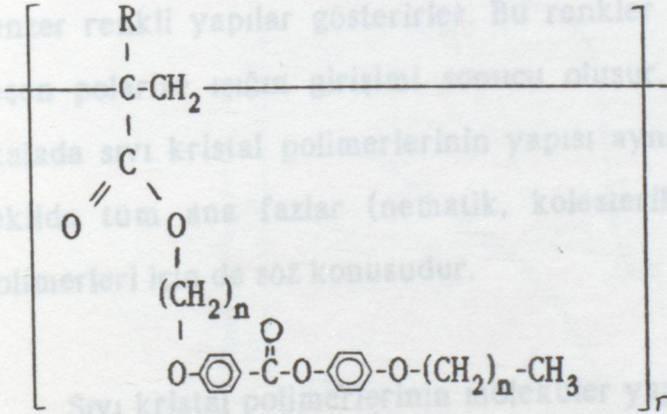
Hem ana-zincirli hemde yan-zincirli sıvı kristal polimerlerinin monomerleri sıvı kristal özellikleri göstermeyebilirler. Ancak bazı anizotropi ve rijidite karakterlerine sahip olmaları gerekir. Diğer taraftan, tüm sıvı kristal monomerlerinin sıvı kristal özellikli polimer oluşturması da söz konusu değildir. Literatürde bu durumdaki mezomorfik olmayan monomerlerden hazırlanmış pek çok ana-zincirli sıvı kristal polimerine rastlanır. İlaveten deneysel veriler göstermiştir ki; smektik faz polimerleri

nematik yapıli monomerlerden üretilmelidir. Yan-zincirli sıvı kristal polimerizasyonu elektrik ve magnetik alanda gerçekleştirildiğinde bu alanlar polimerizasyonun hızı ve son ürünlerin özellikleri üzerinde etkin olurlar [17, 18]. Perplies ve arkadaşlarının çalışmalarına göre [18], magnetik alandaki bir artış polimerizasyon hızının da artışına neden olur.

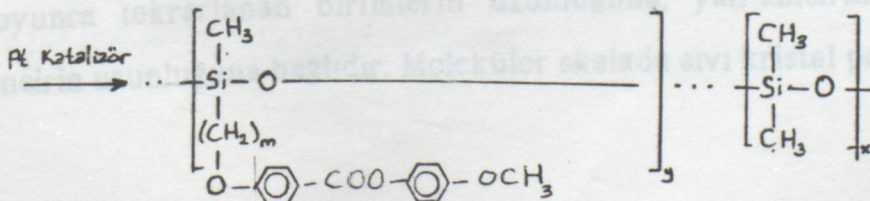
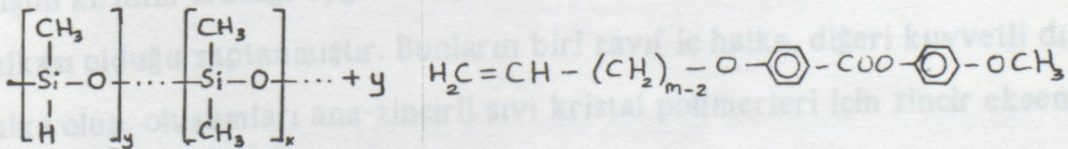
a) Polialkil akrilatların hazırlanması



(3) Serbest radikal polimerizasyonu



b) Poli (hidrojen metil siloksan)'ın hazırlanması



2.7. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİNİN YAPISAL ARAŞTIRMALARI

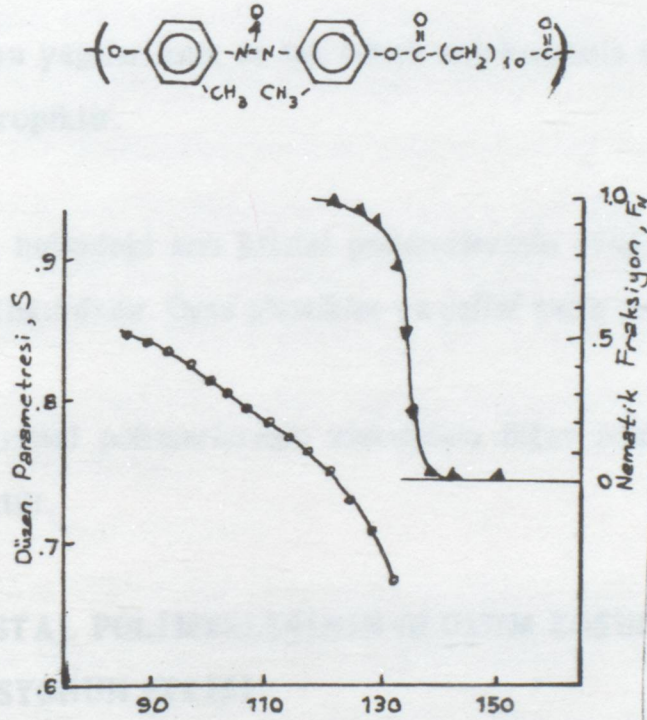
Sıvı kristal fazlarının nematik, kolesterik ve smektik olmak üzere üç ana kategoriye ayrıldığını belirtmiştik. Benzer şekilde sıvı kristal polimerleri de faz geçişlerine sahiptirler. Polimerik kristaller de ısıya bağlı olarak ya smektik yada nematik yapıda oluşurlar. Sıcaklığın biraz artırılması ile tamamen nematik olan bir faz oluşur. Eğer sıcaklık çok artırılsa izotropik eriyik elde edilir. Bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda polimer bozunabildiğinden bu fazı görmek mümkün olmayabilir.

Sıvı kristal polimerlerinin yapılarını araştırmada DSC, XRD, NMR, Polarize mikroskop v.b. çeşitli tekniklerden yararlanılmaktadır. Özellikle ince bir sıvı kristal polimerik filminin çeşitli sıcaklıklarda tanımlanması için ısıtıcılı polarize mikroskop gereklidir. Bu mikroskop altında hem düşük hem de yüksek molekül ağırlıklı sıvı kristal polimerleri benzer renkli yapılar gösterirler. Bu renkler değişen molekül yapı ile geçen polarize ışığın girişimi sonucu oluşur. Bir mikrometre-uzunluklu skalada sıvı kristal polimerlerinin yapısı aynı bulunmuştur. Keza benzer şekilde tüm ana fazlar (nematik, kolesterik ve smektik) sıvı kristal polimerleri için de söz konusudur.

Sıvı kristal polimerlerinin molekül yapısını karakterize etmek için x-ışını kırınım tekniği uygulandığında bir nematik faz için iki tür difüzyon halkası olduğu saptanmıştır. Bunların biri zayıf iç halka, diğeri kuvvetli dış halka olup, oluşumları ana-zincirli sıvı kristal polimerleri için zincir eksen boyunca tekrarlanan birimlerin uzunluğuna, yan-zincirlielerde ise yan zincirin uzunluğuna bağlıdır. Molekül skalada sıvı kristal polimerlerinin

bazı yeni özellikleri vardır. Örneğin ana-zincirli sıvı kristal polimerleri daha çok paralel bir şekilde paketlenmiş uzun polimer molekülleri halinde nematik bir yapı gösterir.

Termotropik sıvı kristal polimerlerini karakterize etmek için NMR spektroskopisinin kullanımı ilk olarak Eastman Kodak ve Celanese araştırmacıları tarafından başlatıldı. Daha sonra proton döteryum ve silisyum NMR'ın kullanımı ile çalışmaların kapsamı genişletildi ve nematik düzen parametresi S ve faz fraksiyonu F_N tanımlandı. Aşağıda verilen grafikte bir örneğin isotropik durumdan soğutulması ile alınan verileri görmek mümkündür[19,20].



Şekil 10: Sıvı kristal polimerlerinde sıcaklık ile düzen parametresi (S) ve faz fraksiyonu (F_N) arasındaki ilişki

Nematik eriyiklerde S'in yüksek değerleri geçiş sııcaklıklarında bile sıvı kristal polimer özelliklerini gösterir. F_N ise S'ye göre sııcaklığa daha çok bağlıdır ve F_N 'in dikkate alınana değerleri geçiş sııcaklıklarında düşer.

X-Ray ve NMR zaman alıcı ve pahalı tekniklerdir. Bazı basit nitel tanımlama yöntemleri vardır. Bunlardan birkaçı aşağıda verilmektedir;

1. Çoęu sıvı kristal polimerleri lifli yapıdadır. Hemen hemen bir yns yapı tekstürüne benzer.
2. Lif veya iplik çıkaran bir yüzey kırığı çok lifli bir yapıyı gösterir.
3. Hem bu yapılar hem de tek çıkışı enjeksiyonla kalıplananlar çok anizotropiktir.
4. Eriyik halindeki sıvı kristal polimerlerinin rengi opak veya inci parlaklığındadır. Oysa plastikler ya şeffaf yada yarı şeffaftır.
5. Sıvı kristal polimerlerinin viskozitesi diğer polimerlerden daha düşüktür.

2.8. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİNİN OLUşUM KOşULLARI VE KOMPOZİSYONUN ETKİSİ

Günümüze kadar pekçok firma sıvı kristal polimerlerinin oluşum koşullarını tam olarak açıklamamıştır. Ancak řu ortak özellikler konuya

bazı yaklaşımları kolaylaştırır;

1. Moleküler şekil, büyük bir uzunluk(veya çap)/genişlik(veya kalınlık) oranına sahiptir.
2. Rijid zincir eksen boyunca olan polarlanabilirlik ters yöndekinden daha büyüktür.
3. Yapıda rijit birimlerin moleküler paralellizmi etkindir.

Bu koşullar sağlanarak ard arda sıralanan p-arilen gruplarının birleşimi ile rijit moleküler yapıda bir sıvı kristal polimeri elde edilecektir. Her p-arilen grubu hemen hemen düz olan bir yapı gösterir (uzunluk/kalınlık oranı büyük) ve ana zincir boyunca çok kuvvetli polarize elektron bulutuna sahiptir. Bu, ana eksen boyunca simetrik ve rijit olan alkil halkalarında sonuçlanır ve tüm moleküller bir kristal şebeke içine yerleşirler. Sıvı kristal polimerinin bir p-arilen tipi, kolayca diğer p-arilen gruplarına, rijit çifte bağlı aralıklara veya amid ve esterlere zincirlerle bağlanabilir. Bununla birlikte, p-arilen grupları ile doldurulmuş bir polimer "sıvı kristal polimer"liği için gerekli değildir. Polimerdeki elektronik düzen ve stereokimya önemlidir.

"Paralellizm kriteri" ile kastedilen ara birimlerin yeterli uzunlukta olmasıdır. Yan-zincirli sıvı kristal polimerlerinde esnek ana-zincirli yapıdaki moleküler hareketlerin etkisiyle aralık azalır. Oysa ana-zincirli sıvı kristal polimerlerinde zincirin esnekliği ve dolaşıklığı sınırlıdır. Rijit rodlike (çubuksu) ana-zincirli sıvı kristal polimerleri pek çok cazip özellikler göstermelerine rağmen, yüksek erime noktalarına sahip olmaları

nedeniyle plastik mühendisliğinde bazı zorluklara neden olurlar. Örneğin; Xydar sıvı kristal polimerinin erime noktası 423°C 'tir. Enjeksiyon kalıplarının çıkış uçlarındaki seramik ısıtıcıların yüksek sıcaklıkta olmaları gerekir. Oysa kalıp $241-279^{\circ}\text{C}$ 'de ısıtılırlar. Bu durum sıvı kristal polimeri elde edilebilme koşullarına göre düzenlenmelidir. Diğer yandan, mezojenik birimler üzerinde bir yan-zincirli sıvı kristal polimerinin ana zincir etkisinin azaltılması, sıvı kristal düzeninin oluşturulması ve ısı kararlılığının sağlanması açısından önemlidir.

Son yıllarda yapılan akademik çalışmalar göstermiştir ki; bir ana veya yan-zincirli sıvı kristal polimerine alifatik birimler eklendiğinde şu üç ortak etki görülebilir;

- 1) Polimer geçiş sıcaklıklarında azalma
- 2) Geçiş sıcaklıkları için tek-çift zigzag profil ve isotropizasyon entropisi
- 3) Mikromoleküler paket yapıda bir değişme

Aşağıdaki şekilde iki ana-zincirli sıvı kristal polimerinin erime noktası T_m ve isotropizasyon noktası T_i üzerinde metilen birimlerinin sayısının etkisini göstermektedir.

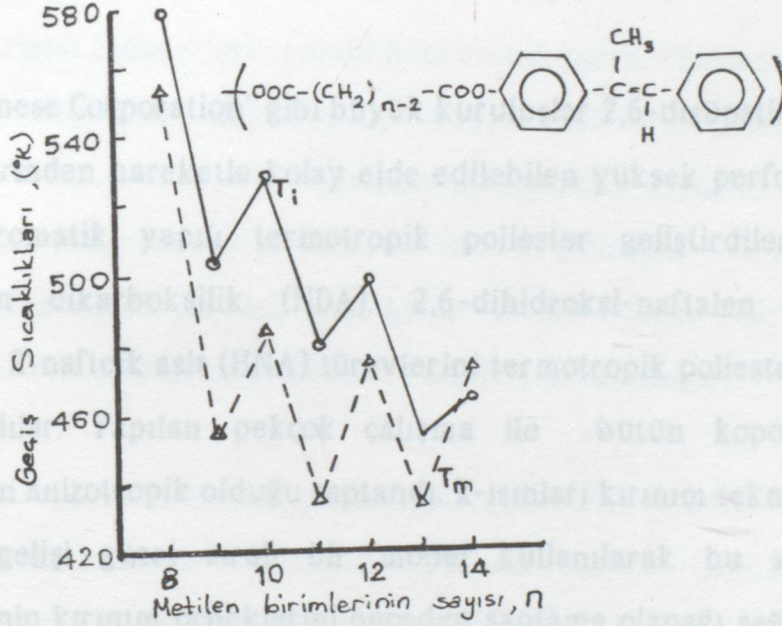
Grafikten görüldüğü gibi T_i değerindeki azalma sonucu aralıkların uzunluğu artar. T_i ile T_i arasındaki (DT) sıcaklık farkı ile mezofazın stabilitesi anlaşılır. Alifatik bağlantı birimleri yerine daha rijit anizodiametrik bağlantı birimlerinin kullanımı ile ısı ve kimyasal kararlılığın daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bu bağlantı birimlerinin etki sırası şöyledir;



mesojenik faz sonucu stabilite sırası ise;



Bu sıralar düşük molekül ağırlıklı sıvı kristallerde gözlenen eğilimden kaynaklanır ve stereokimyasal görüşle açıklanabilir.



Şekil 11: Faz geçiş sıcaklıkları üzerinde metilen birimleri sayısının etkisi.

Lenz ve arkadaşları [21, 22-23], bir mezogenik birimdeki aromatik halkaya alkil veya halojen gruplarının girmesi ile camsı sıcaklığın, erime ve berraklaşma noktalarının düştüğünü bulmuşlardır. Şayet polimerler uzun alkil halka süpstitüentleri içeriyorlarsa sıvı kristal özelliklerini kaybederler. Kapuscinska ve çalışma arkadaşları da, halojen

süstitüsyonunun (Kevlar tipi fiberde Br>CL>F>H sırası ile) hem ısı özellikleri hem de yanabilirliği azalttığını bulmuşlardır. Halojenlerin düşük molekül ağırlıklı kristallerin geçiş sıcaklığı üzerinde benzer etkisi olduğu saptanmıştır.

5. Kolay hazırlanması (özellikle sıvı-polimerize termotropik)

Yan-zincirli sıvı kristal polimerlerinde halka süstitüsyonunun etkileri pekçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Halka süstitüsyonu genellikle para mevkiinde oluşur ve kısa süstitüentlerle nematik bir fazda sonuçlanır. Oysa uzun süstitüentler smektik yapıyı oluşturur.

Sıvı kristal polimerleri genellikle izotropik polimerlerden daha düşük

"Cleanese Corporation" gibi büyük kuruluşlar 2,6-disüstitüe naftalen monomerlerinden hareketle kolay elde edilebilen yüksek performanslı ve tümünden aromatik yapılı termotropik poliester geliştirdiler. Özellikle 2,6-naftalen dikarboksilik (NDA), 2,6-dihidroksi-naftalen (DHN) ve 6-hidroksi 2-naftoik asit (HNA) türevlerini termotropik poliesterler olarak gruplandırıdılar. Yapılan pekçok çalışma ile bütün kopoliesterlerin eriyiklerinin anizotropik olduğu saptandı. X-ışınları kırınım tekniği verileri, tamamen geliş güzel sıralı bir model kullanılarak bu sıvı kristal polimerlerinin kırınım örneklerini önceden saptama olanağı sağlar. Yapıya p-oksibenzoil fraksiyonu ile p-fenilen tereftiloil gruplarının yerleştirilmesi sonucu elde edilen iki-komponentli poliesterler daha simetriktir ve daha yüksek erime noktasına sahiptir.

hızlarında artar

Endüstriyel uygulamalarda elyaf yada reçine yapılı termotropik polimerler için kritik noktaları şöyle özetleyebiliriz;

1. İşlenebilirlik (en ideali polimerin 250-350°C aralığında işlenmesidir).

2. Eriyik anizotropisi (molekülün simetrisindeki denge önemlidir).
3. Son-kullanım özellikleri (optimum sonuçları almak için önemli yapı/özellik parametrelerine ihtiyaç vardır).
4. Monomerin en az maliyetle üretilmesi (önemi herkeze bilindir).
5. Kolay hazırlanması (özellikle sıvı-polimerize termotropik polimerler tercih edilir).

2.9. SIVI KRİSTAL POLİMERLERİNİN REOLOJİK DAVRANIŞI

Sıvı kristal polimerleri genellikle izotropik polimerlerden daha düşük viskoziteye sahiptirler. Liyotropik yapıda bir sıvı kristal polimer çözeltisinin viskozitesi polimer konsantrasyonunun artması ile artmaz. Polimer konsantrasyonunun artması ile normal izotropik sıvı yapıdan, bir anizotropik faz içeren iki-fazlı sistemlere ilk dönüşümler oluşur. Sonraki daha yüksek konsantrasyonlarda tekli anizotropik faz oluşur.

Termotropik sıvı kristal polimerleri genellikle yüksek elastikiyete sahiptirler. Relaksasyon süresi de bilinen eriyek halindeki diğer polimerlerden daha uzundur. Hem liyotropik çözeltiler hem de termotropik eriyekler kesme basıncı (shear stress) yerine uzama geriliminin kullanılmasıyla daha etkin bir şekilde tanımlanabilirler. Eriyiğin viskozitesi test cihazlarının boşluk boyutlarına bağlıdır. Bu olay düşük kesme hızlarında artar.

Termotropik sıvı kristal polimerlerinin akış aktivasyon enerjisi sıcaklık ve kırmaya bağlıdır ve düşük sıcaklıklarda daha büyüktür. İlk normal baskı farkı bazı sıvı kristal polimerlerde negatif olabilir. Bu benzer

karakteristikler (sıvı kristal polimerlerin ısı ve mekanik tarihçesi) kalıplanmış sıvı kristal polimerlerinin reolojik ve mekanik özelliklerini etkiler.

2.10. SIVI KRİSTALLERİN UYGULAMA ALANLARI

20. Yüzyılın başlarından itibaren üretilmeye başlayan ve son 20 yıl içerisinde yapılan araştırmaların endüstrideki uygulamaları, sıvı kristal maddelerin kullanımına artan bir şekilde ihtiyaç göstermektedir. Artık laboratuvar araştırmalarının yerini akademi-endüstri işbirliği çerçevesinde yapılan çalışmalar almıştır.

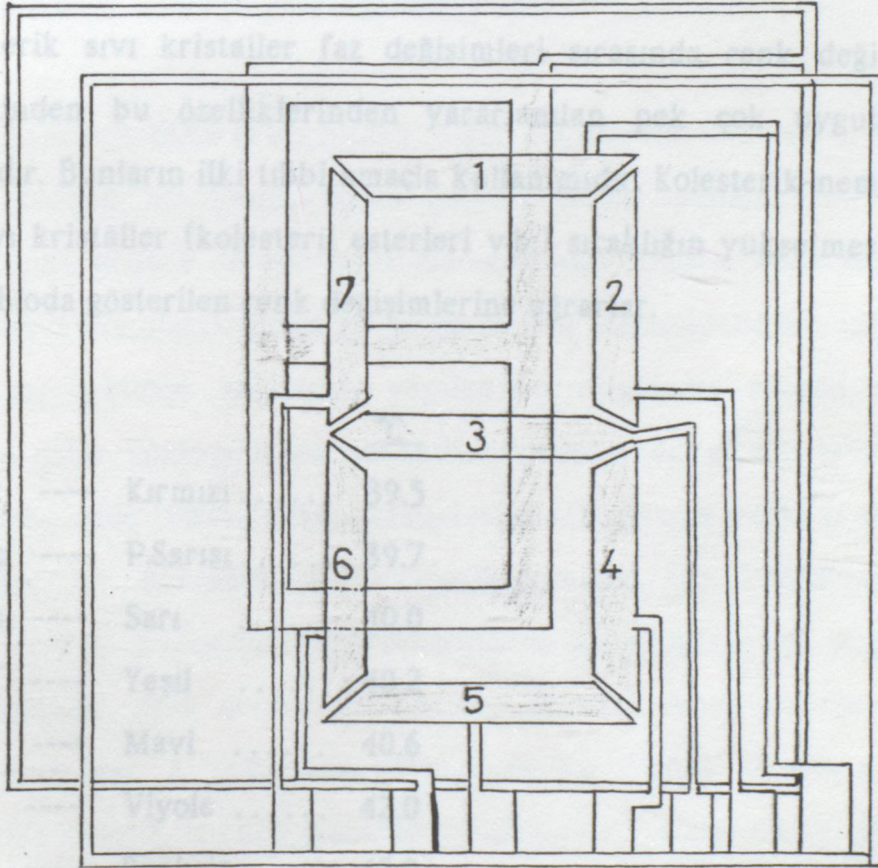
1990 yılında kısa adı SERC olan "Materials Science and Engineering Commission of the Science and Engineering" adlı kuruluş sentetik kimyanın en etkin olduğu dalları yedi komisyon çerçevesinde toplamıştır. Bunlar;

- 1) Moleküler elektronik,
- 2) Süperiletkenlik,
- 3) Seramik ve inorganik materyaller,
- 4) Tıbbi mühendislik ve algılayıcılar,
- 5) Metaller ve magnetik materyaller,
- 6) Polimerler ve
- 7) Yarı iletkenlerdir [24].

Bu komisyonlar içinde önemli yer tutan sıvı kristaller bugün uygulama alanlarını daha da genişleterek optik, uzayda ışık modülasyonu, signal processing, nonlinear optik gibi konulara yöneltmiştir.

Tüm bu uygulamaları konunun genişliği nedeniyle anlatma olasılığı sınırlıdır. Burada başlangıçtan günümüze katedilen mesafeyi gösterecek ve en çok uygulandığı alanlardan bahsedilecektir.

En çok kullanılan ve herkes tarafından bilenen hesap makinalarındaki uygulama şu temel üzerinden yürür; Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi aralarında nematik yapılı sıvı kristal bulunan iki cam levha hazırlanır. Arka camdaki parlak iletken topraklanmıştır. Ön camdaki yedi iletken istenilene gerilim uygulanarak sıfır ile dokuz arasında her rakam yazılabilir. Örneğin 3 hariç diğer iletkenlere gerilim uygulanırsa 0, 6 ve 7 dışındaki iletkenlere uygulanırsa 3 yazılmış olur. Bu şekilde hazırlanmış levhaların yanyana konulması sonucu istenen hane sayısı elde edilmiş olur.



Şekil 12. Elektronik görüntüleme sistemlerindeki rakamların

yazılması

"Dynamic Scattering" adı verilen bu özellik sıvı kristal maddeye bir gerilim verildiğinde oluşur. Bu etkisinden yararlanılarak özellikle elektronikte nematik sıvı kristaller çok kullanılır. Dynamic scattering etkisinin yanısıra "Twisted Nematic Effect" etkisi de yine elektronikte çok uygulanan bir özelliktir.

1985'ten sonra faz dönüşüm sıcaklığı çok küçük olan "blue phases", metal atomlarını içeren "discotic phases", çubuksu moleküllere sahip "calamitic smectic phases".... v.b. yeni materyaller geliştirilmiştir. Gözlemele sistemlerindeki son gelişmelerse "supertwisted nematic display", "Thermally and electrically addressed smectic A displays", "polymer dispersion devices" ve "Active matrix displays" sistemleri üzerinde yapılmıştır ve çalışmalar sürdürülmektedir.

Kolesterik sıvı kristaller faz değişimleri sırasında renk değişimi gösterdiklerinden bu özelliklerinden yararlanan pek çok uygulama alanları vardır. Bunların ilki tıbbi amaçla kullanımıdır. Kolesterik-nematik yapıdaki sıvı kristaller (kolesteril esterleri v.b.) sıcaklığın yükselmesi ile aşağıdaki tabloda gösterilen renk değişimlerine uğrarlar.

			°C
Rensiz	----	Kırmızı	 39.5
Kırmızı	----	P.Sarı	 39.7
P.Sarı	----	Sarı	 40.0
Sarı	----	Yeşil	 40.2
Yeşil	----	Mavi	 40.6
Mavi	----	Viyole	 42.0
Viyole	----	Renksiz	 43.0

Soğutmada da renk değişimi olur. Yani olay reversibildir. Termografik çalışmalarla bir yüzeyin ısı haritasını çıkarmak mümkündür.

Tıpta sıvı kristallerin ilk uygulaması termometre olarak yani bir sıcaklık ölçücü olarak kullanılmalarıdır. Faz dönüşümü sırasında oluşan renk değişikliğinin kalibre edilmesi sonucunda yaklaşık 0.3°C hassasiyetle sıcaklık ölçümü mümkündür.

Kolesterik-nematik sıvı kristaller tıpta oral termometre, deri termografisi, jinekoloji, nöroloji, onkoloji, pediatri, cerrahi ve diş hekimliği dallarında uygulanmaktadır. Daha spesifik olarak, meme kanserlerinin teşhisinde, sempatik sinir sistemine bağlı olarak deri sıcaklıklarında oluşan değişimlerin izlenmesi ile pekçok hastalığın tanısı mümkündür [25].

Bir tümör genellikle çevresindeki diğer dokulardan daha ılıktır. Veya üçüncü dereceden bir yanık ikinci dereceden bir yanığa göre daha soğuktur. Çünkü üçüncü derece yanık alanında kan dolaşımı daha zayıftır. Sıvı kristaller kullanılarak yanık bölgenin teşhisi hızlandırılabilir. İnce bir film tabakası şeklinde kolaylıkla yapılabilen uygulama anında sonuç verdiğinden diğer yöntemlerden çok hızlıdır. Ölçüm duyarlılığı milyonda kısım mertebesinde (ppm) olduğundan kontaminasyonlara dikkat etmek gerekir. Eğer bir kontaminant kolesterik-nematik sıvı kristal içinde çözünürse, eriyen maddenin buharlaştırılması sonucunda renk değişimi reversibil olabilir. Eğer madde sıvı kristal ile reaksiyona girerse renk değişimi kalıcı olur. Atmosferden gelebilecek bir kirlilik te sıvı kristal filmini aktive ederek istenen sonucun alınmasını engelleyecektir. Ayrıca oksidasyon, hidroliz ve güneş ışığı da dikkat edilmesi gereken diğer olumsuz

parametrelerdir. Yapılan çalışmalar ve alınan sonuçlar sıvı kristallerin geleceğin tıp dünyasında önemli yer tutacağını göstermektedir.

Yüzyılımızın en önemli konularından olan çevre sorunlarından biri hava kirliliğidir. Bu alanda da sıvı kristallerin kullanımı yaygınlaştırılmaktadır. Kolay ve güvenli olmasının yanısıra saptanabilirlik sınırları ppm mertebesinde oluşu ve selektif seçiciliği nedeniyle pek çok zararlı bileşenin tanısı ve izlenmesi sıvı kristallerle mümkün olabilecektir.

Kolesterik yapılı sıvı kristaller maddelerin "ısı haritalarının" oluşturulmasından kullanılırlar. Bu amaçla ısı haritası yapılmak istenen madde sıvı kristalle kaplanır. Kaplanan yüzeyde sıcaklığı farklı bölgelerde farklı renkler meydana gelir. Böylece hangi bölgelerin daha iyi ısındığı saptanmış olur. Bu işlem en çok güç transistörleri üzerinde uygulanmaktadır.

Sıcaklığa bağlı olarak renk değişimi özelliği olan sıvı kristaller aerodinamik testlerde kullanılmaktadır. Örneğin uçak sanayiiinde ek yerlerinin hatalı birleşip birleşmediğinin tespitinde sıvı kristalin uygulandığı yüzey bir yönden ısıtılırken, diğer yönden soğutulur. Eğer ekler hatasız yapılmışsa yüzeyde dengeye ulaşmış sıcaklıkta sıvı kristal tek bir renkte görülür. Ek yerlerinde hata varsa bu nokta ısıyı iyi iletmeyeceği için diğer yerlere nazaran sıcaklığı yüksek olur. Bunun sonucu ek hatası olan yerde sıvı kristalin rengi değişir. Bu şekilde hatalı ekler kolayca ortaya çıkarılmış olur.

Günümüz cam teknolojisinde "Güneş Kontrol Camları" adı verilen özel bir cam çeşidi üretilmektedir. Güneşten gelen zararlı ışınları engellemek

veya aydınlığın şiddetini kontrol etmek amacı ile, ya cam terkebine doğrudan bazı maddeleri ekleyerek ya da bir yüzey işlemi yaparak bu özellik sağlanmaktadır. Kullanılan maddelerin yüksek maliyeti ve yapılan işlemlerin güçlüğü sıvı kristallerin bu alanda da denenmesi çalışmaların başlatmıştır. P. Van Konynenburg ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada [26] NCAP kısa adlı nematik yapılı kristal madde iki cam plaka arasına konarak oluşturulan düzeneğe bir gerilim uygulandığında cam üzerine düşen ışık akısı düzenlenebilmekte ve ışık radyasyonu kontrol edilebilmektedir. Bunun yanı sıra camın renklendirilmesinde de sıvı kristallerden yararlanılmakta ve çalışmalar sürdürülmektedir. American Rychem firması sıvı kristallerden faydalanarak pembe renkli cam üretildiğini açıklamıştır (27).

3.2. Günümüzde patentli pek çok sıvı kristal polimeri çeşitli alanlarda kullanılmak amacı ile ticari olarak üretilmektedir. İlk olarak patenti alınarak üretilen ve en çok kullanılan bazı sıvı kristal polimerlerinden örnek vermek istersek; öncelikle Aramid fiber'inden söz etmek gerekir. Bu madde 300°C'nin üzerindeki sıcaklıklara dayanıklı, düşük yoğunluklu (1.45), çeliğe göre 2 kez, titana göre 3 kez daha dirençli olduğundan özellikle aerodinamikte kullanılan basınçlı kapların yapımında, optik kabloların güçlendirilmesinde ve ısıya dayanıklı korunma ekipmanlarının yapımı gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Du Pont tarafından üretilen ilk ürün "Fiber B" yerine daha sonra yapısı poli (p-fenilen tereftalat) (PPT) olan "Kevlar" 'a bırakmıştır.

3.2.10. Trietil amin, Fluka 90342, saflık %98

3.2.11. Dimetil sülfoksit, Aldrich M8, 180-2, saflık %99

3.2.12. Toluen, Riedel, saflık %99

3.2.13. p-Toluen sülfonik asit, Eastman Kodak

3. YAPILAN DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar:

3.1.1. Differential Scanning Calorimetry (DSC) "Shimatzu" marka DT-40 model Termal Analizör ve Shimatzu C-R3A Chromatopac çözümleyici.

3.1.2. Nükleer Magnetik Rezonans Spektrometresi (^1H -NMR) "Varian" marka T-60A modeli.

3.1.3. Infrared spektrofotometresi (IR); "Philips" marka PU 9714 modeli.

3.1.4. Erime noktası tayini cihazı; "Fisher-Johns".

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler:

3.2.1. Potasyum hidroksit, Riedel 30614

3.2.2. Metanol, Merck 6009

3.2.3. P, P'-Siyano hidroksi bifenil, (Hull Üniversitesi'nde sentezlenmiş)

3.2.4. Allil dimetil kloro silan, Fluka 05940, saflık %95

3.2.5. 18-Crown-6, Merck 811684, saflık >%99

3.2.6. Dietileter, Merck 822270

3.2.7. 4-Metoksibenzoil klorür; Merck 820106, saflık >%98

3.2.8. 2,5-Dihidroksi benzaldehit, Merck 820474, saflık >%98

3.2.9. Tetrahidrofuran, Merck 8114, saflık >%99

3.2.10. Trietil amin, Fluka 90342, saflık >%98

3.2.11. Dimeti sülfoksit, Aldrich M8, 180-2, saflık : %99

3.2.12. Toluen, Riedel, saflık : %99

3.2.13. p-Toluen sülfonik asit, Eastman Kodak

- 3.2.14. Sodyum karbonat, Riedel, 31432, saflık >%99,5
- 3.2.15. Sodyum borhidrür, BDH Spectrosol, 14131
- 3.2.16. Metil izo bütül keton, Merck, 820820, saflık >%99
- 3.2.17. İtakonik asit, Riedel, 62698, saflık >%99
- 3.2.18. AIBN (α -Azo-izo Butironitril), BDH, saflık %97

3.4. Yapılan Deneyler ve Alınan Ölçümler

3.3. Yapılan Ön Çalışmalar

Deneyssel çalışmalara başlamadan önce sıvı kristal özellikli maddelerin sentezlerine ait literatür taraması yapılmıştır. İncelenen pekçok makale içinde özgün olarak yapılabilecek sekiz ayrı sentez tespit edilmiştir. Daha sonra bu sentezleri oluşturmak için gerekli madde ve ekipmanlar araştırılmış ve en kolay ve ekonomik yünden elde edilebilecekler tespit edilmiştir.

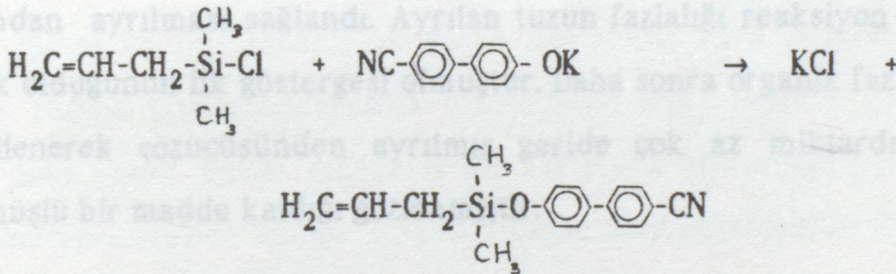
İlk saptanan hedef; termotropik özellikli sıvı kristal madde elde edilecek zincirleme bir reaksiyon akışı polimerizasyon ile tamamlanacak ve her kademedede elde edilen ürün sıvı kristal özelliği açısından incelenecekti.

Silan bileşikleri ile yapılan çalışmalarda A.B.D.'de Griffin [28,31] İngiltere'de Prof.Gray ve grubu [29,33,34], Almanya'da Finkelmann [15,16] ve Ringsdorf [32,35,36] tarafında yapılan pek çok yeni ürünün gerek monomerik yapıda gerekse polimerleştirildiğinde sıvı kristal özellik gösterdiği,yapılan kademeli reaksiyonlarda hem yeni fazların oluşum mekanizmaları hem de endüstriyel uygulanabilirlikleri incelenmiştir.

Bu çalışmanın başlangıcında, Prof.Gray ve grubu tarafından sentezlenen p, p'-siyanohidroksibifenil maddesi temin edildiği için buna doymamış bağ içeren allil dimetil monokloro silan'ın bağlanması ve amaçlanan yeni ürünün "backbone" denen omurga yapısının bu iki maddenin birleştirilmesi sonucu elde edilmesi düşünülmüştür.

3.4. Yapılan Deneyler ve Alınan Ölçümler

İlk olarak p, p'-siyanohidroksibifenil'in potasyum tuzunun yapılması, daha sonra oluşan tuz ile allil dimetil monokloro silan'ın reaksiyonu planlanmıştır.



Bu amaçla ilk kademe olarak 100mL'lik düz tabanlı bir balon içerisinde, 0,56g KOH 12mL metanolde çözüldükten sonra üzerine 1,95g p, p'-siyanohidroksibifenil'in 8mL metanol'deki çözeltisi ilave edildi. Bir manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirilen balondan azot gazı geçirilerek karıştırıldı. Renksiz olan çözeltinin rengi yeşile dönünceye kadar işlem sürdürüldü. Metanol destillenerek ortamdan uzaklaştırıldı. Daha sonra elde edilen p,p'-siyanobifenil potasyum tuzu kurutuldu.

İkinci kademe olarak; ilk kademede elde edilen p, p'-siyanobifenil potasyum tuzunun 0,93 gramı ve 1,06g. 18-Crown-6 ,100mL'lik düz tabanlı bir balon içerisinde tartıldı. Karışım daha önceden elementel sodyum üzerinden destillenmiş tetrahidrofuran'ın 15mL'si içinde çözüldü. Balona en son olarak 0,54g allil dimetilklorosilan'ın 5mL tetra hidro furan'daki çözeltisi ilave edildi. Balon bir ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi. Geri soğutucu altında ve azot atmosferinde 50°C sıcaklıkta iki gün süreyle karıştırıldı.

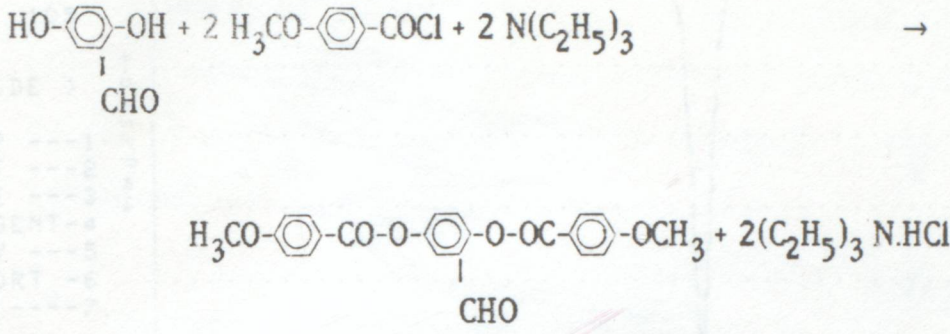
Ancak çözücü buharlarının azot ile taşınmasını önlemek için bir süre sonra azot geçişi durduruldu. Geri soğutucunun çıkışı kapatılarak sistem kapalı duruma getirildi.Oluşan kirli sarı renkteki jelimsi madde kloroformda çözüldükten sonra karışım %10'luk KOH çözeltisi ile ekstrakte edilerek reaksiyona girmemiş olan p, p'-siyanobifenil potasyum tuzunun ortamdan ayrılması sağlandı. Ayrılan tuzun fazlalığı reaksiyon veriminin düşük olduğunun ilk göstergesi olmuştur. Daha sonra organik faz vakumda destillenerek çözücüsünden ayrılmış geride çok az miktarda yağimsi görünüşlü bir madde kaldığı gözlenmiştir.

Yapılan kalitatif testler, reaktif ve ürünlerin IR spektrumları incelendiğinde; elde edilen ürünün allildimetilklorosilan maddesinde klor yerine hidroksil grubunun geçmesi ile oluşmuş bir yapıya dönüştüğü saptanmıştır. Bunun sebebi araştırıldığında ise; neme son derece duyarlı olan maddenin çalışma koşullarımız içinde hidrolizlenme tehlikesinden korunamadığı, eser miktarda bile su içeren çözücülerle karıştırıldığında kolaylıkla hidrolizlendiği ortaya çıkmıştır.

Bu nedenle çalışmanın daha önceden tasarlanan diğer sentezlerden biri ile sürdürülmesi amaçlanmıştır. Daha önce de belirtildiği gibi elde edilmesi düşünülen aromatik yapıli monomerde, hem doymamış asitlerle hem de doymamış alkollerle esterleştirilebilmesi amacı ile aromatik halkada aldehid grubunun bulunmasının uygun olacağı düşünülmüştür. Böylece aldehidi indirgeyerek alkol, yükseltgeyerek karboksilik asid elde edebilme olanağı doğacaktır. Bu amaçla başlangıç maddelerinden biri 2,5-dihidroksibenzaldehit olarak seçilmiştir. Ana zincirin uzatılması için fenolik -OH grubunun hidrojenini p-alkoksi benzoil grupları ile yer değiştirilmesi düşünülmüş ve bu amaçla da reaktif olarak 4-metoksibenzoil klorür kullanılmıştır.

2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzaldehit'in elde edilmesi:

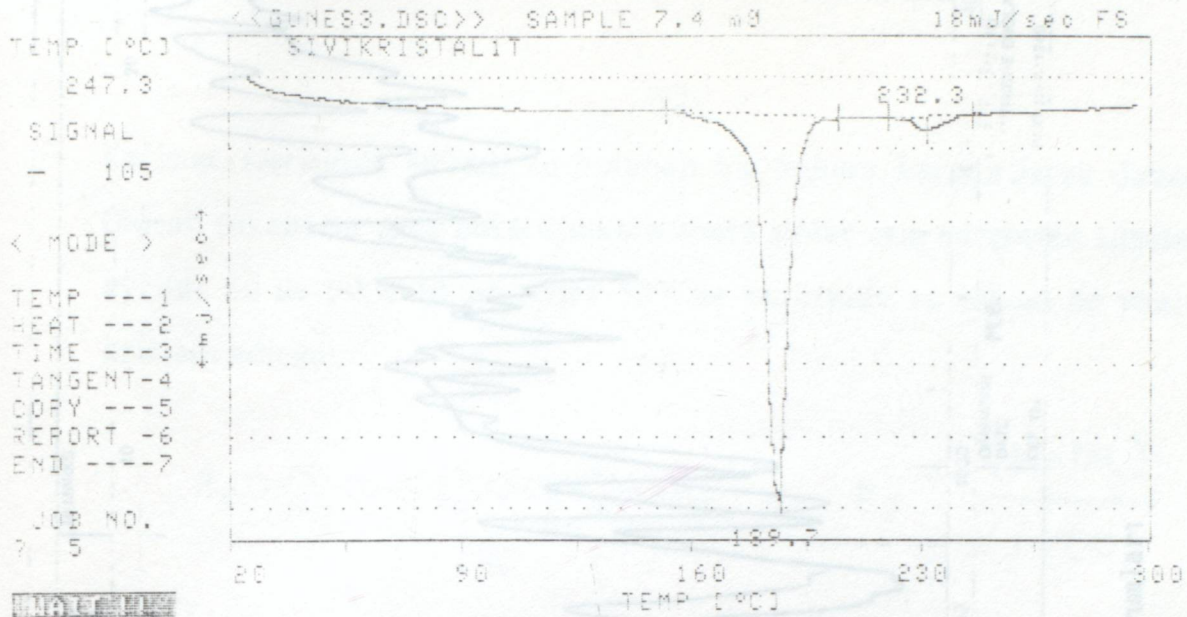
250mL'lik düz tabanlı bir balon içerisinde, 15 g. 4-metoksibenzoil klorür 100mL tetrahidrofuran'da çözüldükten sonra üzerine 15mL trietil amin ilave edildi. Balon, manyetik bir karıştırıcı üzerindeki buz banyosu içerisine yerleştirildi. Balona 2,5g. 2,5-dihidroksibenzaldehitin 25mL tetrahidrofurandaki çözeltisi damla damla ve karıştırılarak eklendi. İşlem tamamlandıktan sonra karıştırmaya oda sıcaklığında 24 saat devam edildi. Ürün ile birlikte trietilamin-HCl tuzu çöktü. Karışım sinter cam süzgeçten süzöldü ve su ile yıkandı. Daha sonra çözelti 500mL %5'lik Na_2CO_3 çözeltisi ile yıkandı. Yıkama suları nötral reaksiyon verinceye kadar su ile yıkamaya devam edildi. Elde edilen ham ürün vakumda 40°C'de kurutulduktan sonra metil izo bütill keton ile yeniden kristallendirildi.



Elde edilen ürünün erime noktasına ve DSC termogramına bakıldığında sıvı kristal özelliğe sahip olduğu belirlendi. Katı haldeki madde ısıtıldığında 189°C civarında erimeye başladı. Ancak bulanık renkli ve viskoz olan yapı, 232°C'den sonra berraklaştı. Alınan DSC termogramında (Şekil 13.) ilk faz dönüşümünün 189,7°C'de başladığı, izotropik çözeltiye 232,3°C'de ulaşıldığı termogramdaki iki ayrı pik şeklinde görülmektedir. Ürünün yapısal özelliklerini belirlemek amacı ile alınan IR spektrumu Şekil 14 a.'da görülmektedir. Spektrum incelendiğinde çifte bağların yer aldığı 1550-1950 cm⁻¹ aralığında esterdeki C=O ve aldehitteki -CH=O çifte bağlarına ait pikler görülmektedir. 1550-600 cm⁻¹ aralığında ("parmak izi" spektrumu) ise; -O- yapısı ve aromatik halkalara bağlı diğer gruplar yer almaktadır.

2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzil alkolün elde edilmesi:

100mL'lik yuvarlak tabanlı bir balon içerisinde, 1,5g 2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi)benzaldehit, 60mL dimetilsülfoksit'te çözöldü. Balon, manyetik bir karıştırıcı üzerindeki buz banyosu içerisine yerleştirildi. Üzerine 0,5g sodyumborhidrür'ün 5mL sudaki çözeltisi 5 saatlik bir süre içerisinde damla damla ve karıştırılarak eklendi.



-----<GUNE93.DSC>-----

SAMPLE : SIVIKRISTALIT

REPORT FILE GUNE93.DSC(41)

SAMPLE WEIGHT 7.4 m9

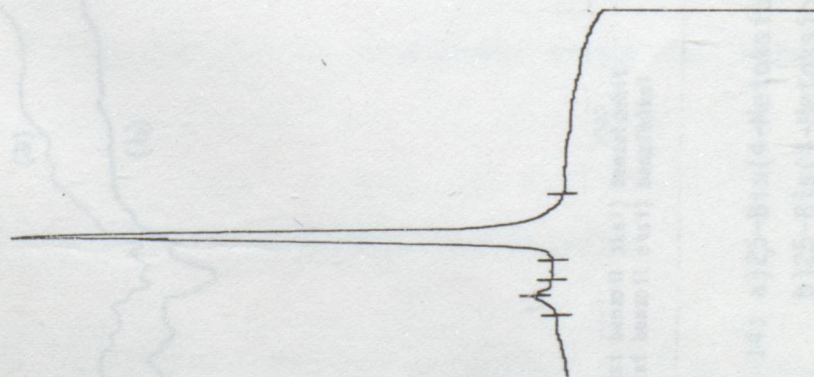
AMP RANGE S1= 20 S2= 0

INTERVAL TIME 10 sec

STAGE	RATE	H.TEMP	H.TIME	AT	STEP
1	10	300	0	0	0
2	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0
5	0	0	0	0	0

TEMP 25.2 TO 297.1

RANGE 17.5 mJ/sec FS



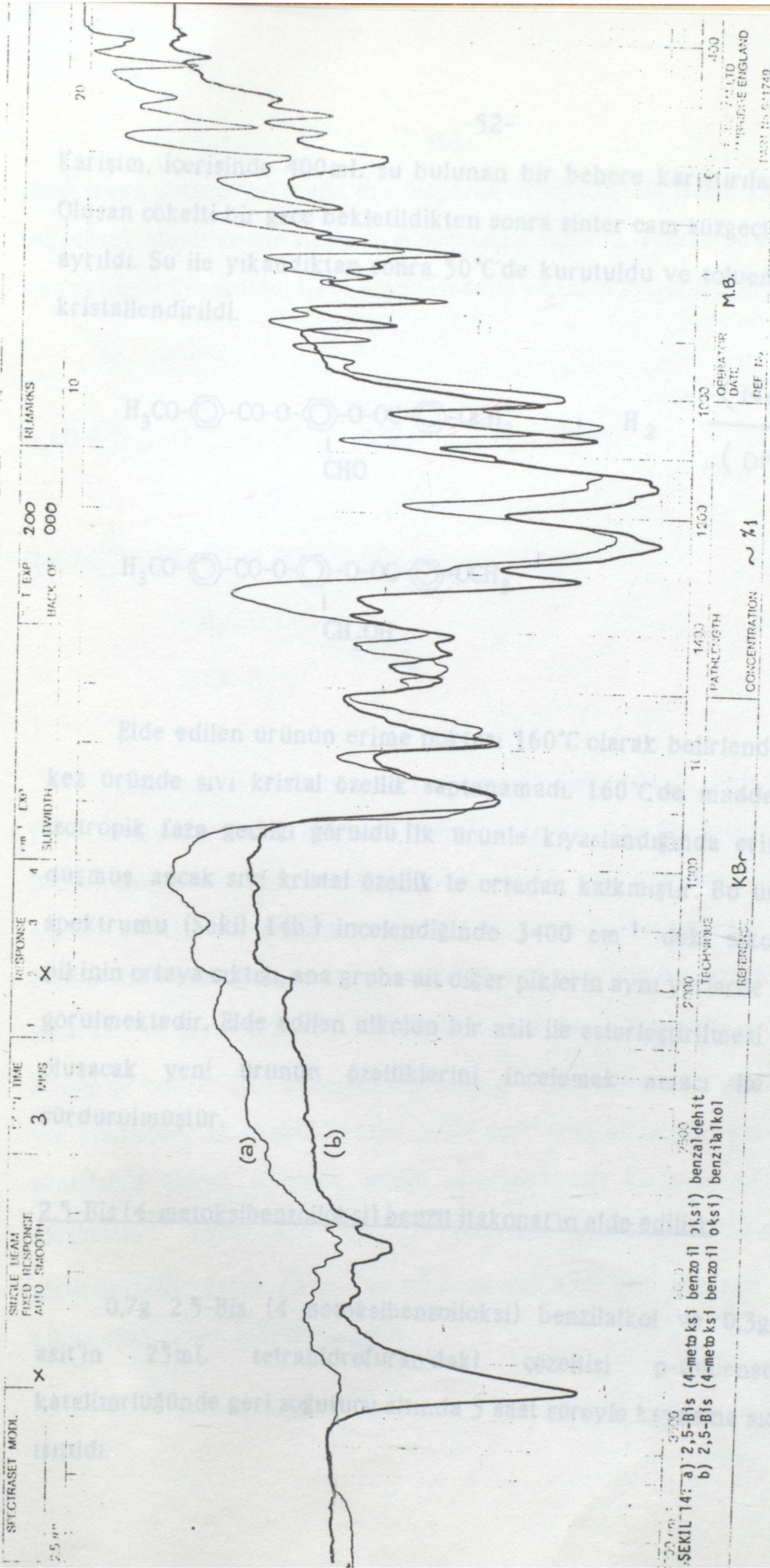
<TEMP>-----

189.7	232.3		
-------	-------	--	--

<Q>-----

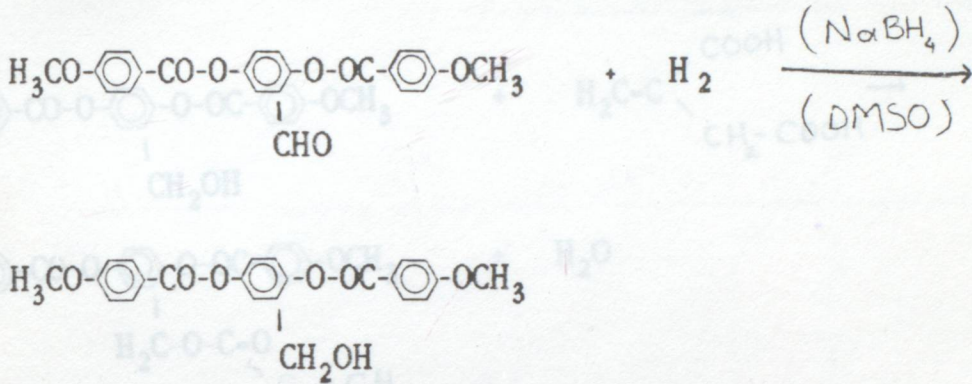
To	Te	+Q	-Q
152.9	205.8	0	660.75
220.8	247.3	0	29.65

Şekil 13. 2,5-Bis (4-metoksi benzoil oksi) benzaldehit'in DSC termogramı



Şekil 14: a) 2,5-Bis(4-Metoksibenzoiloksi)benzoaldehit 'e } ait IR spektrumları
b) 2,5-Bis(4-Metoksibenzoiloksi)benzoilalkol'e }

Karışım, içerisinde 400mL su bulunan bir behere karıştırılarak döküldü. Oluşan çökelti bir gece bekletildikten sonra sinter cam süzgeçten süzülerek ayrıldı. Su ile yıkandıktan sonra 50°C'de kurutuldu ve toluen ile yeniden kristallendirildi.

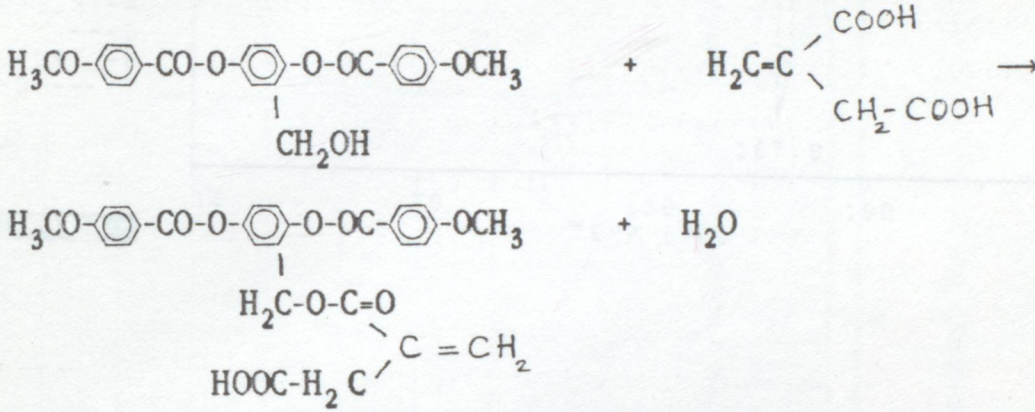


Elde edilen ürünün erime noktası 160°C olarak belirlendi. Ancak bu kez üründe sıvı kristal özellik saptanamadı. 160°C'de maddenin hemen izotropik faza geçtiği görüldü. İlk ürünle kıyaslandığında erime noktası düşmüş, ancak sıvı kristal özellik te ortadan kalkmıştır. Bu ürüne ait IR spektrumu (Şekil 14b.) incelendiğinde 3400 cm⁻¹'deki alkole ait O-H pikinin ortaya çıktığı, ana gruba ait diğer piklerin aynı yerlerde bulunduğu görülmektedir. Elde edilen alkolün bir asit ile esterleştirilmesi sonucunda oluşacak yeni ürünün özelliklerini incelemek amacı ile deneyler sürdürülmüştür.

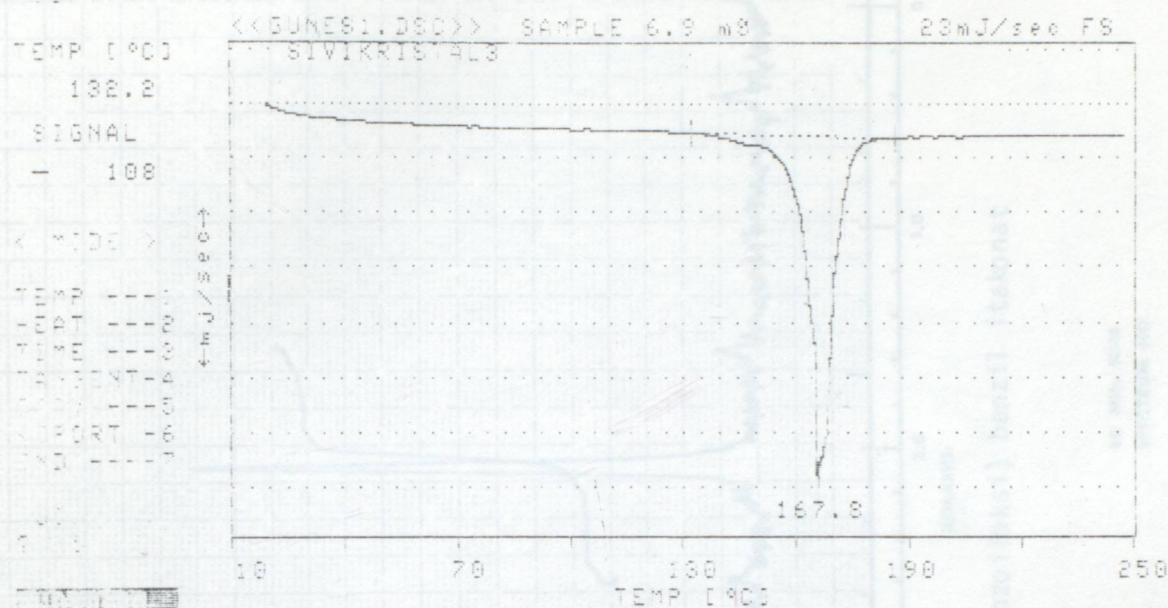
2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzil itakonit'in elde edilmesi:

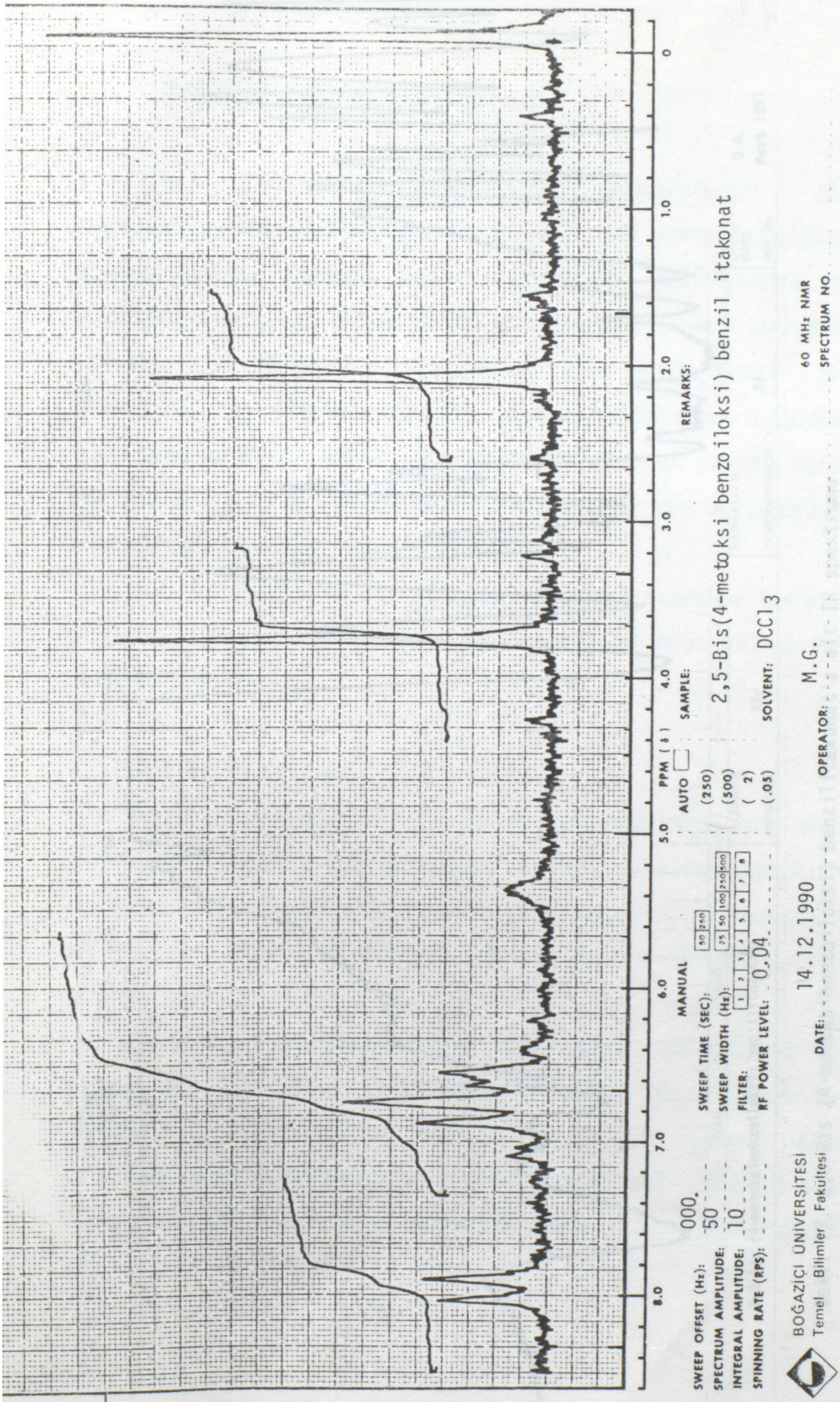
0,7g 2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzilalkol ve 0,3g itakonik asit'in 25mL tetrahidrofuran'daki çözeltisi p-toluensülfonik asit katalizörlüğünde geri soğutucu altında 5 saat süreyle kaynama sıcaklığında ısıtıldı.

Daha sonra çözücü vakumda destillenerek uzaklaştırıldı. Kalan kısım su ile yıkanarak alındı ve bir sinter cam süzgeçten süzüldü. Tekrar su ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ham ürün toluende yeniden kristallendirildi.



Elde edilen ürünün erime noktasına bakıldığında katı maddenin 170°C civarında aniden eriyerek berrak izotropik faza dönüştüğü gözlemlendi. DSC termogramının da (şekil 15.) doğruladığı gibi maddenin 167,8°C'de aniden eridiği sıvı kristal özelliğinin olmadığı belirlenmiştir. Maddenin yapısını belirlemek amacı ile alınan NMR ve IR spektrumları ise şekil 16. ve şekil 17. ' de görülmektedir. NMR spektrumunda 3,78 ppm'de -OCH₃ yapısı, 8 ppm'de benzen halkaları, 6,4-7,0 ppm aralığında ise bağlı süstitüentler yer almaktadır. IR spektrumunda 3400 cm⁻¹'deki alkol piki yerinde daha genişlemiş olarak itakonik asidin esterleşmemiş kısmına ait O-H piki oluşmuştur. 1410-1430 cm⁻¹'de itakonik asidin >C=CH₂ piki görülmektedir. Diğer pikler ise alkol ve aldehitte bulunan ana gruba ait pikler olup aynen tekrarlanmıştır.

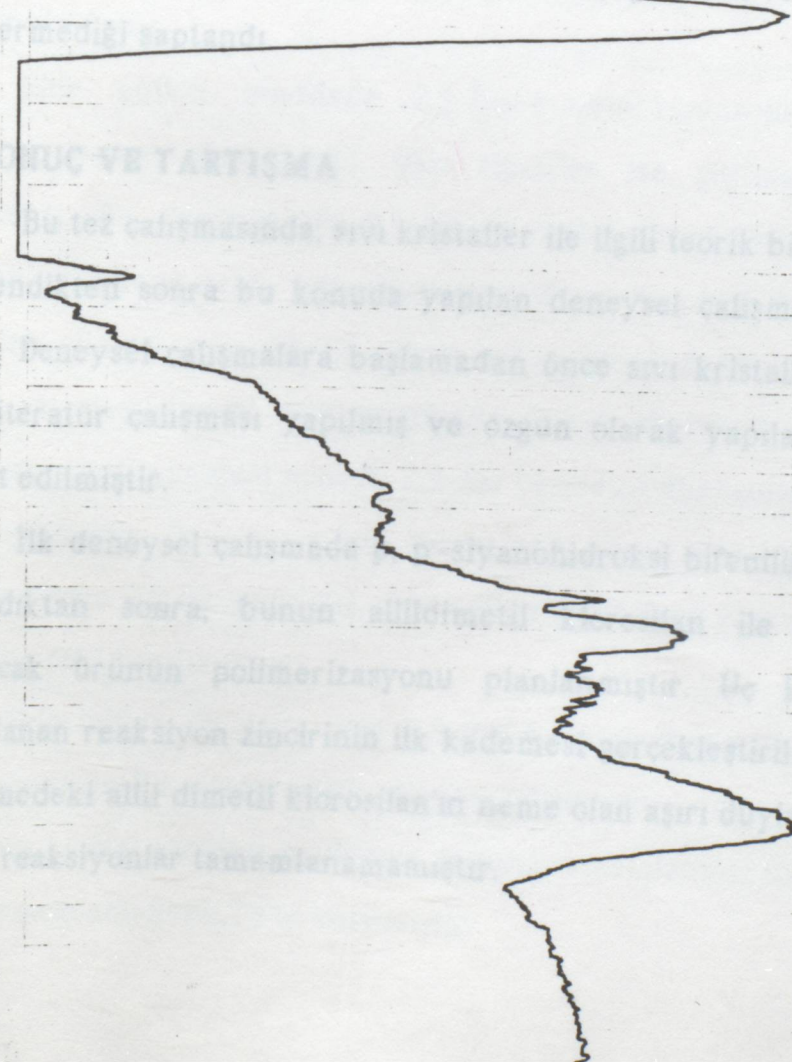




Şekil 16. 2,5-Bis(4-Metoksibenzoiloksi)benzil itakonat'a ait NMR spektrumu

INSTRUMENT MODEL: 7000
 SAMPLE BEAM: 7
 REFERENCE BEAM: 1
 SAMPLE PREP: 4
 EXP: 1

500
 1000
 1500
 2000
 2500
 3000
 3500



2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzililakonat

TECHNIQUE
 REFERENCE
 KBr

PATHLENGTH
 CONCENTRATION
 %1

OPERATOR
 DATE
 REF No
 O.A.
 Mart 1991

Şekil 17. 2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzililakonat'a ait IR spektrumu

Polimerizasyon işleminin yapılması:

0,5g 2,5-Bis(4-metoksibenzoiloksi) benzil takonat 15mL tetrahidrofuran'da çözüldükten sonra 25mL'lık dibi yuvarlak bir balon'a aktarıldı.İçerisine radikalik başlatıcı olarak azo izobutironitril ilave edildikten sonra geri soğutucu altında ve azot atmosferinde 5 saat süreyle kaynama sıcaklığında ısıtıldı.Daha sonra balon içeriği, içinde 100mL metanol bulunan bir behere karıştırılarak döküldü. Bir gece bekletildikten sonra beherin dibinde çok az miktarda çökelek olduğu görüldü. Karışım sinter cam süzgeçten süzüldü. Ayrılan çökelek metanol ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığındaki vakumda kurutuldu.

Elde edilen ürünün çok az miktarda olması nedeniyle tanımlama ölçümleri yapılamadı. Sadece erime davranışı gözlemlendi ve sıvı kristal özellik göstermediği saptandı.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında; sıvı kristaller ile ilgili teorik bilgiler özet olarak derlendikten sonra bu konuda yapılan deneysel çalışmalar anlatılmıştır.

Deneysel çalışmalara başlamadan önce sıvı kristallerin sentezlerine ait literatür çalışması yapılmış ve özgün olarak yapılabilecek deneyler tespit edilmiştir.

İlk deneysel çalışmada p, p'-siyanohidroksi bifenilin potasyum tuzu yapıldıktan sonra, bunun allildimetil klorosilan ile reaksiyonundan oluşacak ürünün polimerizasyonu planlanmıştır. Üç kademeli olarak tasarlanan reaksiyon zincirinin ilk kademesi gerçekleştirilmiş ancak ikinci kademedeki allil dimetil klorosilan'ın neme olan aşırı duyarlılığı nedeniyle diğer reaksiyonlar tamamlanamamıştır.

Tasarlanan ikinci çalışma ile; para mevkiinde alkoksi grupları içeren birbirine karbonil grubu ile bağlanmış benzen halkalarından oluşan moleküllere, polimerizasyon olanağı verebilecek, çifte bağlı yan zincirlerin takılması ve elde edilecek ürünün sıvı kristal davranışının izlenmesi amaçlanmıştır.

Daha önce bölüm 3.4'te anlatıldığı gibi 2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzaldehit, 2,5-Bis(4-metoksibenzoiloksi)benzilalkol ve 2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzil itakonit maddeleri sentez edilmiştir. Bundan amaç nispeten düşük sıcaklıkta ve geniş bir intervale sahip faz geçiş özelliği olan sıvı kristal maddeler elde etmektir. İlk elde edilen ürün sıvı kristal özelliğe sahip olmakla birlikte monomer yapıda ve polimerizasyon imkanının bulunmaması nedeni ile aynı grubu muhafaza ederek polimerizasyon yapma olanağı verecek bir maddenin sentezi düşünülmüştür.

Elde edilen maddede 2,5-Bis(4-metoksibenzoiloksi) benzaldehit omurga yapısı oluşturacak, yan zincirler ise polimerizasyon olanağı verecekti. Bu düşünce ile 2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzaldehitin aldehit grubunun aside yükseltgenerek doymamış bağ içeren bir alkol ile esterleştirilmesi veya aldehiti alkole indirgeyerek doymamış bağ içeren bir asitle esterleştirilmesi düşünülmüştür. İkinci alternatif izlenerek aldehit grubunun indirgenmesi sonucu 2,5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzil alkol elde edilmiştir. Doymamış bağ içeren asit olarak itakonik asit seçilerek esterleştirme işlemi yapılmış, elde edilen ester daha sonra polimerizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

Elde edilen ilk ürün olan 2,5-Bis(4-Metoksibenzoiloksi) benzaldehit sıvı kristal özellik göstermiştir. Bu tez çalışmasının ana amaçlarından biri olan sıvı kristal özellikli maddenin sentezi tamamlanmış olup maddeye ait DSC termogramı Şekil.13'te verilmiştir.

NMR Elde edilen sıvı kristal özellikli madde ilk faz dönüşümüne 189,7°C'de başlamış izotroik faza 232,3°C'de geçmiştir. Maddenin ne tür bir sıvı kristal olduğunun belirlenmesi ve daha düşük sıcaklıkta ve daha geniş intervale sahip yeni bir madde elde edilmesi amacıyla çalışmalar sürdürülmüştür. Ayrıca ürüne ait IR spektrumu incelendiğinde; 1550-1950 cm^{-1} aralığında esterdeki C=O ve aldehitteki -CH=O çifte bağlarına ait pikler, 1550-600 cm^{-1} aralığında ise benzen halkalarına bağlı grupların yer aldığı görülmektedir.

Aldehitlerin alkollere indirgenmesinde selektif bir reaksiyon olan dimetilsülfoksitli ortamda sodyumborhidrür'ün kullanılması yöntemi uygulanarak tasarlanan ikinci reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Elde edilen 2,5-Bis(4-metoksibenzoiloksi)benzilalkol'ün erime davranışı izlenerek sıvı kristal özelliğinin olmadığı belirlenmiştir. Elde edilen ürüne ait IR spektrumunda 3400 cm^{-1} 'de alkole ait OH pikinin ortaya çıktığı, ana gruba ait diğer piklerin aynı yerlerde bulunduğu görülmüştür.

Doymamış bağ içeren karboksilli bir asit olan itakonik asit ile 2,5-Bis(4-metoksibenzoiloksi) benzil alkol'ün esterleştirilmesi azot atmosferinde ve çözücünün kaynama sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Oluşan ester sıvı kristal özelliği açısından incelendiğinde sıvı kristal özelliğinin olmadığı gözlenmiştir. Alınan DSC termogramının da doğruladığı gibi madde 167,8°C'de birden izotropik faza geçmiştir. Maddenin yapısal özelliklerini belirlemek amacı ile alınan IR ve NMR spektrumları bölüm 3.4'te verilmiştir. IR spektrumunda 3400 cm^{-1} 'deki alkol piki yerinde daha genişlemiş olarak itakonik asidin esterleşmemiş kısmına ait OH piki oluşmuştur. 1410-1430 cm^{-1} 'de itakonik asidin >C=CH_2 piki görülmektedir.

NMR spektrumunda ise; 3,78ppm'de $-OCH_3$, 8ppm'de benzen halkaları ve 6,4-7,0ppm aralığında ise bağlı süstitüentler yer almıştır.

Son kademe olarak elde edilen ürünün polimerizasyonu yapılmıştır. Ancak düşük verimlilik nedeniyle diğer ölçümler alınamamış ve erime davranışı gözlenen ürünün sıvı kristal özellik göstermediği saptanmıştır.

Gerçekleştirilen dört kademeli reaksiyonların sadece ilk aşamasında elde edilen üründe sıvı kristal özellik olduğu, diğerlerinin bu özelliğe sahip olmadıkları saptanmıştır..

Alınan sonuçlara göre bu çalışma deneysel yönden iki ayrı yönde sürdürülebilir. Bunların ilki yukarıda da belirtildiği gibi aldehit grubunu içeren birinci ürünün aside yükseltgenmesi ve doymamış bağ içeren bir alkol ile esterleştirilerek daha sonra polimerizasyona gidilmesidir. İkincisi ise; bu çalışmada olduğu gibi bir yol izlenmesi, ancak esterleştirme aşamasında itakonik asit gibi dallanmış bir asit yerine doymamış bağ içeren düz zincirli bir asit kullanılmasıdır. Bu şekilde esterleştirme işlemi daha kolay bir şekilde kontrol altına alınabilir ve polimerizasyon verimi artırılabilir.

Çalışma ölçümler açısından da elde edilen 2.5-Bis (4-metoksibenzoiloksi) benzaldehit'in sıvı kristal türü hakkında bilgi edinilmek amacı ile yapılacak çalışmalarla sürdürülebilir. Maddenin ne tür bir sıvı kristal olduğu XRD ve ısıtıcılı polarize mikroskop ile incelenerek belirlenebilir. Bunun sonucunda endüstriyel uygulanabilirliği üzerinde yeni bir çalışma oluşturulabilir.

12) A.A.Colyer "Thermotropic Liquid Crystal Polymers for Engineering Application" Material Science and Technology, Vol 5, s 312, 1989.

KAYNAKLAR

- 1) P.J. Flory, Proc. R. Soc. London, A234: 73, 1956.
- 2) S.L. Kwolek, U.S. Pat. 3,600, (DuPont), 350, 1971.
- 3) S.G. Cottis, J.Economy and B.E. Nowak, U.S. Pat. 3,637, Carborundum, 595, 1972.
- 4) S.G. Cottis, J. Economy and L.C. Wohrer, U.S. Pat. 3,975, Carborondum, 487, 1976.
- 5) F.E. Mc Farlane, lecture, Gordon Res. Conf. on Polymers (1974); H.F. Kuhfuss and W.J. Jackson, Jr., U.S. Pat. 3,778, Eastman Kodak, 410, 1973
- 6) W.J. Jackson, Jr., and H.F. Kuhfuss, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 14; 2043, 1976.
- 7) G.W. Calundann and M. Jaffe, "Anisotropic Polymers, their Synthesis and Properties, "Proceedings of the R.A. Welch Conf. on Chem. Res. XXVI Synthetic Polymers, 1982.
- 8) J.I. Jin, S. Antaun, C. Ober and R.W. Lenz, British Polym. J., Dec., 132, 1980.
- 9) H. Finkelmann and G. Rehage, ibid., 60/61, 99, 1984.
- 10) N.H. Hartshorne "The Microscopy of Liquid Crystals" Microscope Publ. Ltd., London, 1974.
- 11) D. Demus and L. Richter "Textures of Liquid Crystal" Verlag Chemie, Weinherim, 1978.
- 12) A.A. Collyer "Thermotropic Liquid Crystal Polymers for Engineering Application" Material Sciene and Technology, Vol.5, s.312, 1989.

- 29) P.A. Gemmell, G.W. Gray ve D.Lacey, Effects of Molecular Structure on
- 13) W.Brostow "Properties of Polymer Liquid Crystals: Choosing Molecular Structures and Blending" Polymer Review, Polymer, Vol.31, June, 1990.
- 14) N.P. Cheremisinoff "Handbook of Polymer Science and Technology" Vol.2, s.630, 1989
- 15) H.Finkelmann, H.J. Kock and G.Rehage, Makromol. Chem. Rapid Commun., 2:317, 1981.
- 16) H.Finkelmann and G. Rehage, Makromol. Chem. Rapid Commun., 1:31 1980.
- 17) L. Strzelecki and L.Lie'bert, Bull. Soc. Chim. Fr., 2:597, 603, 1973.
- 18) E.Perplies, H.Ringsdorf and J.H. Wendorff, J. Polym. Sci. Lett., 13:243 1975.
- 19) T.S. Chung, Poly. Eng. Sci., 26.901, 1986.
- 20) F.Volino, J.N. Allonneau, A.M. Giroud-Godquin, R.B. Bulmstein, Md.Cryst. Liq. Cryst., 102:21, 1984.
- 21) C.K. Ober, J.I. Jin, and R.W. Lenz, Adv. Polym. Sci., 59:103, 1984.
- 22) Q.F. Zhou and R.W.Lenz, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 21.3313, 1983.
- 23) G.Chen and R.W. Lenz, J.Polym. Sci. Polym. Chem., 22.3189, 1984.
- 24) G.W.Gray, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **330**, 73-94, 1990.
- 25) G.H. Brown, J.J. Wolken, "Liquid Crystals and Biological Structure" Academic Press, London, 1979.
- 26) P. Van Konynenburg, S. Marsland, J. McCoy, "Solar Radiation Control Using NCAP Liquid Crystal Technology", Solar Energy Materials, 19 (1989) 27-41.
- 27) 26.11.1990 tarihli Cumhuriyet Gazetesi.
- 28) A.C. Griffin, A.M. Bhatti ve R.S.L. Hung, "Side Chain Liquid Crystalline Copolymers for NLO Response "Nonlinear Optical and Electroactive Polymers, Plenum Publ. Co., 375-391, 1988.

- 29) P.A. Gemmell, G.W. Gray ve D.Lacey, "Effects of Molecular Structure on the Properties of Terminally Cyano-Substituted Side Chain Liquid Crystalline Polysiloxane" Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 122, 205-218,1985.
- 30) D. Creed, A.C. Griffin, J.R.D. Gross, C.E. Hoyle ve K. Venkataram, "Photochemical Crosslinking of Novel Polycinnamate Main Chain Mesogens" Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 155, 57-71,1988.
- 31) A.C. Griffin, A.M. Bhatti ve R.S.L. Hung, "Side Chain Polymalonate Liquid Crystals for Nonlinear Optics" Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol. 155, 129-139,1988.
- 32) C. Aguilera, H.Ringsdorf, "Liquid Crystal Polymers", Polymer Bulletin, 12, 93-98,1984.
- 33) G.W. Gray, D.L. G. Nestor and M.S. White "Preparation of liquid crystalline polysiloxanes with terminal cyano groups in the side chains" Makromol. Chem., Rapid Commun, 7, 71-76 ,1986.
- 34) M.S.K. Lee, G.W. Gray, D. Lacey and K.J. Toyne "Polysiloxanes with laterally attached side chains bearing terminal cyano groups" Makromol. Chem., Rapid Commun. 19, 325-331 ,1989.
- 35) H.Ringsdorf and A. Schneller, Makromol. Chem., Rapid Commun. 3,557-562 ,1982.
- 36) S.Diele, S.Oelsner and F. Kuschel "Structure and dilution of mesogenic side chains in liquid crystalline polysiloxane" Mol. Cryst. Liq. Cryst. Vol.155 399-408,1988.

ÖZGEÇMİŞ

1953 yılında Borçka'da doğdum. İlk ve Orta öğrenimimi Erzurum'da tamamladım. 1971 yılında Erzurum Kız Lisesi'nden mezun oldum. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Bölümüne girdim. 1975 yılında "Kimya Mühendisi" olarak mezun oldum. Kısa bir süre özel bir kuruluştaki proje mühendisi olarak çalıştıktan sonra yabancı dil eğitimi yapmak üzere İngiltere'ye gittim. 1977-1980 yılları arasında İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesinde, 1981-1988 yılları arasında ise Türkiye Şişe ve Cam Fabrikaları A.Ş. Araştırma Merkezi'nde araştırma mühendisi olarak çalıştım. 15 Şubat 1988 tarihinden beri Boğaziçi Üniversitesi Biyo-Medikal Mühendisliği Enstitüsü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktayım.



