

Fen Bilimleri Enstitü Tarafından Yüksek Lisans Tezi Olarak Uygun
Bulunmuştur.

.../.../2005

Prof. Dr. M. Yakup ARICA

Enstitü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak Kimya Anabilim Dalı standartlarına uygun
olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Mustafa YIĞİTOĞLU

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tezi okuduğumuzu ve Yüksek Lisans tezi olarak bütün gerekliliklerini
yerine getirdiğini onaylarız.



Yard. Doç. Dr. Zekeriya YERLİKAYA

Ortak Danışman



Yard. Doç. Dr. Haydar ALTINOK

Danışman

Jüri Üyeleri

Başkan: Prof. Dr. Serpil AKSOY

Üye: Prof. Dr. Mustafa YIĞİTOĞLU

Üye: Yrd. Doç. Dr. Haydar ALTINOK

Üye: Yrd. Doç. Dr. Hayrettin TÜMTÜRK

Üye: Yrd. Doç. Dr. Zekeriya YERLİKAYA



ÖZET

POLİ (ETİLEN TEREFTALAT) İLE
DOĞRUSAL AROMATİK YAPIDA ÜÇ FARKLI MONOMERDEN
TÜRETİLMİŞ TERMOTROPİK SIVI KRİSTAL KOPOLİESTERLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

TAN, Abdullah

Kırıkkale Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Haydar ALTINOK

Ortak Danışman: Yrd. Doç. Dr. Zekeriya YERLİKAYA

Haziran 2005, 80 Sayfa

Bu çalışmada eriyik polikondensasyon tepkimesi ile p-asetoksibenzoik asit (p-ABA), hidrokinon diasetat (HKDA), tereftalik asit (TA) monomerleri ile poli (etilen tereftalat) (PET) poliesterine dayanan bir dizi kopoliester, vakum altında, 280 °C' da, 5 saat süreyle, oldukça yüksek verimle sentezlenmiştir. Bu kopoliesterlerin karakterizasyonu; çözelti viskozite ölçümleri, geniş açılı X-ışını saçılımı (WAXD), diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve ısıtma tablalı polarize mikroskop analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Çözelti viskozitesi ölçüm sonuçlarına göre; 100PHT kopoliesteri hariç poliesterlerin tamamının

trifloroasetik asit/dikloro metan karışımında (30:70 v/v) çözündükleri görülmüştür. Ayrıca, polimer zincirindeki aromatik monomerlerin miktarındaki artışa bağlı olarak viskozite değerlerinde düzenli bir artış gözlenmiştir. WAXD sonuçlarına göre; PET içeren kopoliesterlerin kristal yüzdeleri %10-24 arasında düzenli değişirken, PET birimleri içermeyen 100PHT kopoliesterinin kristal yüzdesi tüm kopoliesterler arasında en yüksek değer olan %46,5 olarak bulunmuştur. DSC ve ısıtma tablalı polarize mikroskop sonuçları, %50 ve daha fazla doğrusal aromatik yapıda p-ABA, HKDA, TA birimleri içeren kopoliesterlerin geniş bir sıcaklık aralığında (180-320 °C) sıvı kristal davranışa ve eriyikte işlenebilecek uygun erime sıcaklıklarına sahip olduklarını göstermiştir. Bununla birlikte, T_g değerleri 51-67 °C arasında, spesifik erime entalpileri de 4-39 J/g arasında gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler : Termotropik, sıvı kristal, kopoliester, karakterizasyon, poli (etilen tereftalat)

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOTROPIC LIQUID
CRYSTALLINE COPOLYESTERS DERIVED FROM
THREE VARIOUS OF LINEAR AROMATIC MONOMERS
WITH POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE)

TAN, Abdullah

Kırıkkale University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry, M. Sc. Thesis

Supervisor: Asst.Prof. Dr. Haydar ALTINOK

Co-Supervisor: Asst. Prof. Dr. Zekeriya YERLİKAYA

June 2005, 80 pages

In this study, a range of copolyesters based on p-acetoxybenzoic acid (p-ABA), hydroquinone diacetate (HQDA), terephthalic acid (TA) monomers with poly (ethylene terephthalate) (PET) copolyester have been synthesized by melt polycondensation reaction process at 280 °C, 5 hours, in a very high yields. Characterization of this copolyesters were performed by solution

viscosity measurement, wide-angle X-ray diffraction (WAXD), differential scanning calorimetry (DSC) and hot-stage polarized light microscopy analysis. According to the solution viscosity measurement, all the copolyesters were soluble in a trifluoroacetic acid/dichloro methane (30:70 v/v) mixture except the 100PHT copolyester. Furthermore, it was observed that intrinsic viscosity values increased regularly with increasing amount of aromatic monomers in the polymer chain. According to the WAXD analysis results; the degree of crystallinity of PET-based copolyesters were found to be between orderly 10-24%. On the other hand, 100PHT copolyester that does not contain PET units, the degree of crystallinity was found to be 46.5% which is the highest value among the all copolyesters. DSC and hot-stage polarized light microscopy results showed that; the copolyesters that contain 50% or more linear aromatic p-ABA, HKDA, TA units have liquid crystalline behaviour in a wide temperature range (180-320 °C), and appropriate melting temperature for melt processing. In addition to that, the T_g values were observed between 51-67 °C, specific enthalpies of fusion were also between 4-39 J/g.

Key Words: Thermotropic, liquid crystalline, copolyester, characterization, poly (ethylene terephthalate)

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca, değerli yardım ve katkıları ile beni yönlendiren tez danışmanlarım Yrd. Doç. Dr. Haydar ALTINOK ve Yrd. Doç. Dr. Zekeriya YERLİKAYA' ya sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı gerçekleőtirmek için bana her türlü imkanı sağlayan Gazi Üniversitesi F.E.F Kimya Bölüm Başkanlığına, O.D.T.Ü F.E.F Kimya Bölüm Başkanlığına, başta Prof. Dr. Serpil AKSOY ve Prof. Dr. Erdal BAYRAMLI olmak üzere her iki bölümün değerli öğretim üyelerine, araştırma görevlilerine, idari personeline ve teknisyenlerine teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi manevi desteği ile her an yanımda olan sevgili aileme teşekkür ederim.

SİMGELER DİZİNİ

Bu çalışmada kullanılan bazı simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklaması
d	Kristal düzlemler arası uzaklık
I_a	X-ışını difraktogramlarında amorf bölgenin alanı
I_k	X-ışını difraktogramlarında kristal bölgenin alanı
K	Huggins sabiti
λ	Monokromatik X-ışını dalga boyu
n	Yansımaya derecesi
$[\eta]$	İntrinsik viskozite
η_{inh}	İnherent viskozite
η_{rel}	Bağıl (relatif) viskozite
η_{sp}	Özgül (spesifik) viskozite
η_{red}	İndirgenmiş (reduced) viskozite
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_e	Erime sıcaklığı
$T_{k \rightarrow n}$	Kristal fazdan nematik faza geçiş sıcaklığı
$T_{n \rightarrow i}$	Nematik fazdan izotropik faza geçiş sıcaklığı
β	Kraemer sabiti
θ	Yansımaya açısı
ΔH_e	Spesifik erime entalpisi

Kısaltmalar	Açıklaması
DKM	Dikloro metan
DMA	Dinamik mekanik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
HK	Hidrokinon
HKDA	Hidrokinon diasetat
¹ H-NMR	Proton nükleer manyetik rezonans
HNA	Hidroksinaftoik asit
IA	İzoftalik asit
m-ABA	m-Asetoksibenzoik asit
m-HBA	m-Hidroksibenzoik asit
MS	Kütle spektroskopisi
p-HBA	p-Hidroksibenzoik asit
p-ABA	p-Asetoksibenzoik asit
PET	Poli (etilen tereftalat)
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SKP	Sıvı kristal polimer
TA	Tereftalik asit
TFAA	Trifloroasetik asit
TGA	Termogravimetrik analiz
TSKP	Termotropik sıvı kristal polimer
WAXD	Geniş açılı X-Işını saçılımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL

1.1. Kristal bir maddede katı, sıvı kristal ve sıvı fazda moleküllerin düzenliliği.....	3
1.2. Bazı sıvı kristallerin kimyasal yapıları.....	7
1.3. a) Nematik sıvı kristal (anizotropik) b) izotropik fazların yapısı	9
1.4. Kolesterik sıvı kristal fazın yapısı.....	11
1.5. Smektik sıvı kristal fazın yapısı	12
1.6. Sıvı kristal ana zincir polimerleri a) ve yan zincir polimerleri b).....	13
1.7. Termotropik ana zincir sıvı kristal polimerlerinin yapısal değişimleri.....	14
1.8. p-ABA, HKDA,TA ve PET' in polimerleşme mekanizması.....	35
1.9. PET ve p- ABA' nın beklenen reaksiyon mekanizması.....	39-40
1.10. Sübstitüe hidrokinonlar, tereftalik asit ve PET ile hazırlanan sıvı kristal kopoliesterlerin polimerleşme tepkimesi.....	41
2.1. Polimer sentezinde kullanılan polikondensasyon sisteminin görünüşü..	50
2.2. X ışını toz difraktogramında kristal ve amorf bölgelerin tespiti.....	54
3.1. Kopoliesterlerin WAXD difraktogramları61-62
a) 30PHT/70PET	
b) 40PHT/60PET	
c) 50PHT/50PET	
d) 60PHT/40PET	
e) 70PHT/30PET	
f) 100PHT	

3.2. Kopoliesterlerin DSC termogramları65-66

- a) 100PET
- b) 100PHT
- c) 30PHT/70PET
- d) 40PHT/60PET
- e) 50PHT/50PET
- f) 60PHT/40PET
- g)70PHT/30PET

3.3. Sıvı kristal davranışı gösteren kopoliesterlerin polarize mikroskopta nematik ve izotropik faza geçiş görüntüleri.....69

- a) 50PHT/50PET, 250 °C, nematik faz
- b) 50PHT/50PET, 295 °C, izotropik faz
- c) 60PHT/40PET, 260 °C, nematik faz
- d) 60PHT/40PET, 340 °C, izotropik faz
- e) 70PHT/30PET, 280 °C, nematik faz
- f) 70PHT/30PET, 330 °C, izotropik faz

ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE

1.1. Ana zincir sıvı kristal polimerlerin sentezinde kullanılan bazı monomer birimlerinde yapısal farklılıklar ve fonksiyonel gruplar.....	25
1.2. Bazı önemli termotropik sıvı kristal polimerler ve erime sıcaklıkları..	26-27
2.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	43
2.2. Monomerlerin yapıları, molekül ağırlıkları ve erime noktaları.....	45
2.3. Kopolierlerin sentezinde kullanılan monomerlerin yüzde mol oranları ve polimer kodları.....	46
3.1. Kopolierlerin sentezinde verim ve polimer rengi.....	58
3.2. Kopolierler için hesaplanan intrinsik viskozite değerleri.....	59
3.3. Kopolierlerin WAXD difraktogramlarından elde edilen yansıma açıları (2θ), d aralıkları pik şiddetleri ve genişlikleri, kristal miktarları.....	63
3.4. Kopolierlerin DSC sonuçları.....	67
3.5. Kopolierlerin ısıtma tablalı polarize mikroskopta tespit edilen bazı özellikleri.....	70

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
İÇİNDEKİLER.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Sıvı Kristaller.....	3
1.1.1. Sıvı Kristallerin Bazı Kullanım Alanları.....	5
1.1.2. Sıvı Kristal Faz İçin Gereklilikler.....	6
1.1.3. Sıvı Kristallerin Türleri.....	7
1.1.4. Termotropik Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması.....	8
1.1.4.1. Nematik Sıvı Kristaller.....	9
1.1.4.2. Kolesterik Sıvı Kristaller.....	10
1.1.4.3. Smektik Sıvı Kristaller.....	11
1.2. Sıvı Kristal Polimerler.....	12
1.2.1. Sıvı Kristal Polimerlerin Yapısal Özellikleri.....	12
1.2.2. Termotropik Sıvı Kristal Kopoliesterler.....	15
1.2.2.1. Termotropik Sıvı Kristal Kopoliesterlerde Sübstitüentlerin Etkisi.....	18

1.2.2.2. Termotropik Sıvı Kristal Kopoliesterlerde Kopolimerleşme ve Komonomer Dizilişi.....	20
1.2.2.3. Termotropik Sıvı Kristal Kopoliesterlerde Doğrusal Olmayan Kink Yapıların Kullanılması.....	23
1.3. PET Esaslı Sıvı Kristal Kopoliesterler.....	34
1.4. Çalışmanın Amacı.....	42
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	43
2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri.....	43
2.2. Monomerlerin ve Kopoliesterlerin Sentezi.....	44
2.2.1. Monomerlerin Sentezi.....	44
2.2.2. Kopoliesterlerin Sentezi.....	45
2.2.2.1. Kopoliester Sentezi İle İlgili Genel Bilgiler.....	45
2.2.2.2. Kopoliester Sentezi.....	47
2.3. Karakterizasyon Yöntemleri.....	51
2.3.1. Çözelti Viskozimetrisi.....	51
2.3.2. Geniş Açılı X-Işını Saçılımı Yöntemi.....	52
2.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri.....	54
2.3.4. Isıtma Tablalı Polarize Işık Mikroskobu Yöntemi.....	55
3. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	57
3.1. Kopoliesterlerin Sentez Sonuçları.....	57
3.2. Kopoliesterlerin Karakterizasyon Sonuçları.....	59
3.2.1. Çözelti Viskozimetrisi Ölçüm Sonuçları.....	59
3.2.2. Geniş Açılı X-Işını Saçılımı Analiz Sonuçları.....	60
3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analiz Sonuçları.....	64
3.2.4. Isıtma Tablalı Polarize Mikroskop Sonuçları.....	67

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	71
4.1. Kopoliester Sentezi.....	71
4.2. Kopoliesterlerin Karakterizasyonu.....	73
4.2.1. Çözelti Viskozimetrisi.....	73
4.2.2. Geniş Açılı X-Işını Saçılımı.....	73
4.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri.....	74
4.2.4. Isıtma Tablalı Polarize Mikroskop.....	76
5. KAYNAKLAR.....	77

1.GİRİŞ

Termotropik sıvı kristal veya mezomorfik kopoliesterler, son yıllarda ticari alanda, yüksek performanslı mühendislik polimerleri olarak ilgi çekmişlerdir. Bu tür polimerlerin anizotropik doğası kalıplama işlemi sırasında yüksek derecede moleküler yönlenmeye sebep olur. Moleküllerdeki bu düzenlilik, çekme yönünde, yüksek değerlerde mekanik mukavemet gösterir. Tamamı aromatik yapıdaki termotropik kopoliesterler ve bu kopoliesterlerden hazırlanan elyafın yanmaya ve oksidasyona karşı yüksek direnç, düşük eriyik viskozitesi, düşük ısıl genleşme katsayısı, yüksek bozunma sıcaklığı, elyaf çekme işlemi sırasında; yüksek derecede moleküler yönlenme ve bu yönlenmelerini uzun süre korumaları gibi ilgi çekici özellikleri nedeniyle, son 35 yıl içinde ilgi çeken polimerler arasında önemli bir grup olmuşlardır. Bu nedenle, araştırmacıların bu tür polimerlere olan ilgisi her geçen gün artarak devam etmektedir.

Eriyikte işlenebilen ve genelde nematik sıvı kristal özellik gösteren termotropik kopoliesterlerin özellikleri, araştırmacılar tarafından 1970' li yıllardan itibaren açıklanmaya başlanmıştır. Tamamı para süstitüe aromatik yapılar içeren monomerlerden sentezlenen ilk polimer örneklerinde, yüksek moleküler düzenlilik nedeniyle, yüksek erime sıcaklığı ve az çözünürlük gibi sorunlarla karşılaşmıştır. Hazırlanan ilk polimerler işlenmeleri zor ve özellikleri istenen seviyede olmayan polimerlerdi^(1,2,3). Daha sonraki yıllarda, bu alanda kaydedilen gelişmeler, kolay işlenebilir ve aynı zamanda termotropik sıvı kristal davranışı gösteren polimerlerin sentezi ve

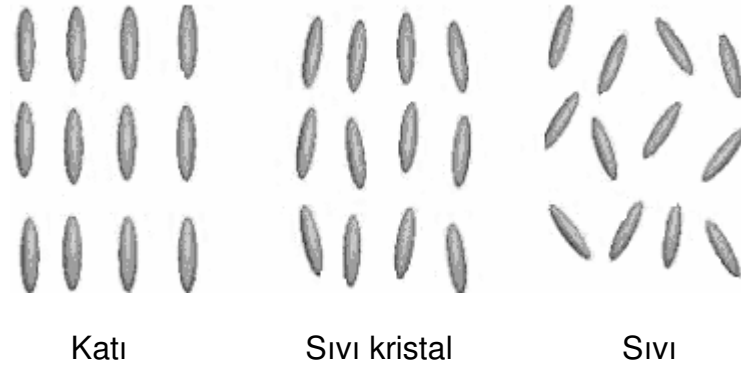
karakterizasyonuna yönelik olmuştur. Bu amaçla, polimerin termotropik sıvı kristal özelliğini kaybettirmeden erime sıcaklığını düşürmek ve kolay işlenebilir hale getirmek için polimerlerde bazı yapısal değişikliklere gidilmiştir⁽³⁾. Bu değişikliklerden en önemlileri şunlardır:

- Aromatik halkaya büyük sübstitüentler takarak zincirler arası mükemmel istiflenmeyi bozmak
- Yapıdaki simetriyi düşürmek ve aynı zamanda gelişigüzel kopolimerler elde etmek için, farklı monomerler kullanarak kopolimerleşme yöntemini uygulamak
- Sıvı kristal bölgelere esnek bağlayıcılar veya boşluk sağlayıcı yapılar yerleştirmek
- Doğrusal olmayan, meta sübstitüe veya bükülmüş yapılar kullanarak polimer zincirinin uzunluğunu düşürmek ve katı haldeki iç etkileşimleri bozmak

Günümüze kadar gerçekleştirilen hem akademik araştırmaların hem de endüstrideki çalışmaların çoğu termotropik sıvı kristal polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve işlenebilirliği üzerinde yoğunlaşmıştır. Üretilen polimerler, elyaf üretiminde, kablo, boru ve kompozit malzemelerinde, film uygulamalarında, paketlenme malzemeleri olarak, elektronik parçalarda ve havacılıkta düşük ağırlıktaki malzeme kullanımında, kalıplama uygulamalarında, elektrik bağlantıları ve spektrofotometre tüplerinde yaygın kullanım alanı bulmuşlardır.

1.1. Sıvı Kristaller

Sıvı kristal hal; yönlenmiş bir düzenliliğe sahip olmayan izotropik sıvı hal ile üç boyutlu uzun mesafeli periyodik bir düzenliliğe sahip katı (kristal) hal arasında oluşan özel bir fiziksel durum olarak düşünülmüş ve ilk olarak 1888 yılında saptanmıştır (Şekil 1.1). Avusturyalı botanikçi ve kimyacı Friderich Reinetzer tarafından bitkilerde ve hayvanlarda doğal bir ürün olarak oluşan kolesterolün değişik ürünleri sentezlenmiş ve bu esterlerde 'çift erime' olayı gözlenmiştir. Belli bir sıcaklıkta, bileşik kristal halden bulanık bir hale (anizotropik) ve daha yüksek bir sıcaklıkta da optik olarak berrak (izotropik) bir sıvıya dönüşmüştür. Bu tür hal değişimleri, artan ve azalan sıcaklık değişimleri ile tekrarlanabilirlik göstermişlerdir.



Şekil 1.1. Kristal bir maddede katı, sıvı kristal ve sıvı fazda moleküllerin düzenliliği.

Reinetzer 'çift erime' ve bulanık sıvının varlığını açıklayamadığından bu bileşiklerin numunesini Karlsruhe Yüksek Teknik Okulunda fizik profesörü olan Otto Lehmann' a gönderdi. Lehmann numuneleri polarize mikroskopta incelediğinde, kolesterol esterlerin bulanık sıvı hallerinin optik anizotropisini buldu ve bu sıvıların anizotropisinin uzun eksen boyunca paralel olarak yönlenmiş moleküller (mezojenler) nedeniyle olabileceğini ileri sürdü. Bugün,

genel olarak, bu açıklamanın geçerli olduğu kabul edilmektedir. Lehman, bu şekilde 'akışkan kristaller' ve 'sıvı kristaller' terimlerini ortaya attı.

Belli sıcaklık aralıklarında sıvı kristal davranış gösteren bileşikler 'termotropik sıvı kristaller' şeklinde ifade edilmişlerdir. Lehman ve diğerleri, genel olarak belirli organik tuzlar ve su karışımları ile yaptıkları deneylerde, sadece bu tür karışımlarda görülen sıvı kristaller saptadılar ve bunları 'liotropik sıvı kristaller' olarak adlandırdılar.

Sonraki yıllarda değişik sıvı kristaller tesadüfen keşfedildi. Çünkü o zamana kadar sıvı kristal faz ile moleküler şekil arasındaki ilişki tam olarak bilinmiyordu. 1900 yılından sonra Halle Üniversitesinde kimya profesörü olan Daniel Vorländer, kimyasal bileşiklerin moleküler yapısı ile sıvı kristal fazın oluşması arasındaki ilişkiyi bulmak için sistemli şekilde çalışmalarına başladı. Bir çok deneyden sonra 1908' de Vorländer, sıvı kristal bileşiklerin mümkün olduğu kadar düzgün (doğrusal) bir moleküler yapıya sahip olmaları gerektiğini ortaya koydu. Vorländer tarafından, 1935 yılına kadar yaklaşık olarak 1100 adet sıvı kristal madde sentezlendi. 1960 yılına kadar bu miktar, sıvı kristallerin % 90' ını kapsıyordu⁽¹⁾.

Sıvı kristallerle ilgili sistemli çalışmalar daha sonraki yıllarda bir kaç merkezden yola çıkarak, gelişmiş ülkelerde bir çok kuruluşun ilgi alanına girmiş ve günümüze kadar bu çalışmalar hızlı bir gelişme kaydetmişlerdir.

1.1.1. Sıvı Kristallerin Bazı Kullanım Alanları

Sıvı kristallerin laboratuvar masalarından çeşitli uygulama alanlarına geçiş yapmasıyla, temel bilimciler kadar mühendis ve tıp araştırmacıları da yoğun ilgi göstermişlerdir. Bu çalışmaların sonucunda, sıvı kristaller, elektronik göstergelerde, spektroskopide, yüksek performanslı polimerik malzeme ve elyaf üretiminde yaygın olarak kullanım alanları bulmuşlardır⁽⁴⁾.

Sıvı kristallerin göstergeler (alçak güç teşhir sistemleri) de kullanımı yeni ufuklar açmıştır. Sıvı kristal göstergeler, bilgisayar, televizyon ve cep telefonu ekranlarında, elektronik saat ve hesap makinesi göstergelerinde, uygulama alanları bulmuştur. Düşük güç kaybı ve düşük voltajlarda çalışma özellikleri avantajlı yönleridir. Sıvı kristal gösterge elde etmek için elektrik ve manyetik alana duyarlılıkları sebebiyle çoğunlukla nematik sıvı kristaller kullanılmaktadır.

Sıvı kristaller sıcaklık sensörü olarak da yaygın kullanım alanı bulmuşlardır. Kolesterik sıvı kristallerin sıcaklık değişimine bağlı olarak renk değiştirmeleri özelliğine dayanarak, elektronik bir devre içindeki devre elemanlarının sıcaklık dağılımı ve bozuk devre elemanlarının tespiti yapılabilmektedir. Yine aynı prensibe dayanarak, sayısal göstergeli sıvı kristal termometreler geliştirilmiştir.

Uçak sanayinde, uçağın ek yerlerinin hatalı olup olmadığını anlamak için kolesterik sıvı kristaller kullanılmaktadır. Hata aranan yüzeye kolesterik sıvı kristal kaplanır ve bir yönden ısıtılıp diğer yönden soğutulur. Kısa bir süre sonra yüzeyde hareket dağılımı dengeye ulaşacağından, ekler hatasız imal edilmişler ise yüzey tek renk görülür. Eğer bir ek hatası varsa ısıyı iyi

iletemeyeceğinden diğer noktalara nazaran daha yüksek hararete ulaşılır ve o noktanın rengi değişir.

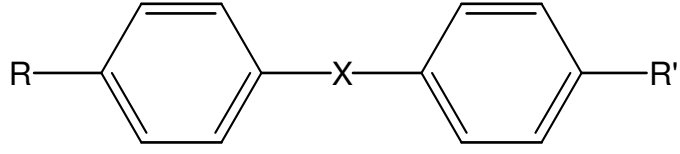
Tıpta, hastalıklı dokuların teşhisinde sıvı kristalli sensörler yaygın olarak kullanılmaktadır. Deri sıcaklığındaki değişimleri gözleyerek, sinir ve damar yollarının açık olup olmadığı belirlenebilir. Deri enfeksiyonları ve tümörlerin sıcaklığı, bunları çevreleyen derinin sıcaklığından 2-3 derece daha büyüktür. Bu sıcaklık farkı sıvı kristalli sensörler yardımıyla tespit edilebilir.

Ayrıca kolesterik sıvı kristallere karışan yabancı gazlar da yapıda değişmelere ve renk değişimine neden olmaktadır. Hava kirliliğinin büyük sorun olduğu günümüzde, sıvı kristaller hava kirliliğinin tespiti için de kullanılmaktadır.

1.1.2. Sıvı Kristal Faz İçin Gereklilikler

Termotropik sıvı kristallerin bileşikleri değişik kimyasal yapılara sahiptirler. Fakat hepsinin ortak yanı moleküllerin geometrik anizotropi göstermeleridir.

Organik bileşiklerin sıvı kristal özellik göstermeleri için çeşitli gruplara ihtiyaç vardır. Aromatik halkalar, esterler, nitril grupları, çok esnek n-alkil veya n-alkoksi grupları bunlara örnektir.



X: köprü grubu:

-N=N-

-N=NO-

-CH=CH-

-C=C-

CH=N(O)-

-CH=N-

-O-CO-

R, R' grupları

$-C_nH_{2n+1}$ $n=1-9$ $-OC_nH_{2n+1}$ $n=1-9$

Şekil 1.2. Bazı sıvı kristallerin kimyasal yapıları.

Termotropik sıvı kristallerin büyük çoğunluğu karakter itibariyle aromatiktir. Aromatik bileşiklerde sistemin doğrusallığını korumak gerekir. Bu nedenle benzen türevlerinin çoğu para – süstitüe şeklindedir.

1.1.3. Sıvı Kristallerin Türleri

Sıvı kristal faz, ayrıca kristal sıvı, mezofaz (ara faz) veya mezomorfik faz olarak da adlandırılır. Mezomorfik özelliklere sahip bileşikler de, mezojenik bileşikler olarak bilinir. Sıvı kristaller ikiye ayrılır; Birincisi, sıvı kristal fazın belli bir basınç ve sıcaklık aralığında görüldüğü 'termotropik' sıvı kristallerdir. İkincisi, göreceli olarak sadece yüksek polariteye sahip bileşikler

ve belli çözücülerden oluşan karışımlarda görülen 'liyotropik' sıvı kristallerdir. Bu tür sıvı kristallerin gözlenmesi için gerekli olan durum, polar bileşiklerle çözücü molekülleri arasındaki kuvvetli bir etkileşimdir. En iyi bilinen örnekler, alkali n-alkanoatlar (sabunlar) ve su karışımlarıdır⁽⁵⁾.

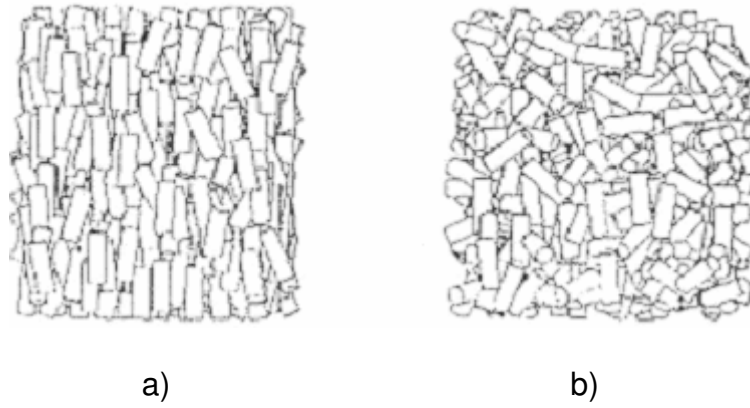
Bazı bileşikler de hem termotropik hem de liyotropik sıvı kristal faz oluşturabilirler. Bu tür bileşiklere de 'amfotropik' bileşikler denir. Amfotropik davranışlara örnek olarak, alkali alkanoatlar verilebilir.

1.1.4. Termotropik Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Nematik, kolesterik ve smektik olmak üzere üç çeşit termotropik sıvı kristal tanımlanmıştır^(1,2,6). Genel olarak sıvı kristal fazlarla ilgili gözlemler bir ısıtma tablalı polarize ışık mikroskobu yardımıyla yapılır. Fakat, farklı fazlar arasındaki ayrımın yapılması zor veya imkansızdır. Daha detaylı araştırmalar polarize ışık mikroskobu ve kalorimetrik yöntemlerin birlikte kullanılmasıyla yapılmaktadır. Kalorimetrik araştırmalar sonucunda sadece geçiş sıcaklıkları değil, aynı zamanda entalpi, entropi ve molar ısı kapasitesi değişimleri de ölçülmektedir. Sıvı kristal özelliğine sahip maddelerde, yüksek yapısal değişimli geçişler yüksek entalpi değişimleri gösterir ve küçük yapısal değişimli geçişler göreceli olarak düşük entalpi değerleri gösterir. Bu bağlamda, aynı durum faz geçişlerinde hacim değişimlerine de uygulanabilir. Deneysel sonuçlara göre, kristal→nematik, nematik→izotropik, smektik→izotropik geçişleri birinci dereceden geçişlerdir⁽¹⁾.

1.1.4.1. Nematik Sıvı Kristaller

Nematik kelimesi ipliğimsi anlamına gelir ve aynı zamanda anizotropik bir sıvı olarak ta adlandırılır. Nematik özelliğe sahip bir bileşikte moleküller, düz ve ortalama bir yön veya doğru boyunca yönlenmiştir (Şekil 1.3.a). Nematik durumda, moleküller uzun moleküler eksen boyunca döngüsel (rotasyonel) serbestliğe sahip oldukları için etkin moleküler şekil aromatik bileşiklerde benzen halkasının düz karakterine rağmen düz değildir. Fakat, en doğru şekilde bir döngüsel silindir ile açıklanabilir. Bu nedenle, nematik sıvı kristallerin teorik modellerinin çoğunda, moleküller döngüsel silindirlerle ilişkilendirilmişlerdir. Bir sıvı kristal fazın yapısı izotropik bir sıvı (Şekil1.3.b) ile karşılaştırıldığında, sadece düz çubuklar moleküler model olarak kullanılabilir.



Şekil.1.3. a) Nematik sıvı kristal (anizotropik) **b)** izotropik fazların yapısı.

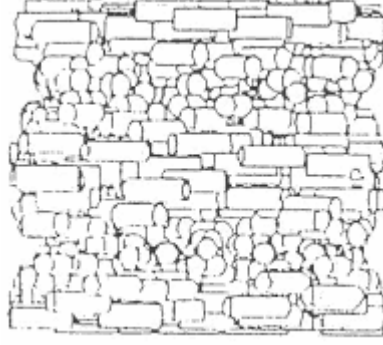
İzotropik fazın aksine, nematik haldeki uzun moleküler eksenler, ortalama olarak paraleldirler. Bununla birlikte, moleküller uzun eksen yönünde serbestçe hareket edebilirler. Diğer bir ifadeyle, nematik faz, uzun mesafeli yönelme düzeni ve kısa mesafeli yerleşme düzeni ile tanımlanmıştır. Moleküller, uzun eksen ve kısa eksen etrafında dönebilir ve özellikle

konformasyonel değişimlere izin verilmiş olan bir çok bileşikte, değişik yapıda molekül arası iç hareketlilik (intramoleküler) imkanına sahiptirler.

Yüksek hareketlilik nedeniyle nematik fazlar, izotropik fazlara benzer şekilde düşük viskoziteye sahiptirler. Nematik sıvı kristaller çift kırınım gibi optik özelliklere, elektrik ve manyetik hassaslığa, elektrik ve ısı iletkenliğe göre anizotropiktirler, yani farklı yönlerde farklı özellikler gösterirler. Kristalde moleküllerin paralelligi tam değildir. Diğer yandan, paralellik sıcaklığa oldukça bağımlıdır. Bir sıvı kristal davranışın gözlenmesi en iyi şekilde bir ısıtma tablalı polarize ışık mikroskobu yardımıyla, iki cam lamel arasına yerleştirilen ince bir polimer film örneği ile yapılabilir. Sıvı kristalin yönlenmesine bağı olarak yapıda örgü (texture) tarzında farklı şekiller gözlenebilir. Bu şekiller; masket (marbles), iplik (thread) ve parlaklık (schlieren) olarak adlandırılmışlardır.

1.1.4.2. Kolesterik Sıvı Kristaller

Kolesterik faz, kiral (chiral) bileşiklerde oluşması nedeniyle nematik fazdan farklıdır. Kolesterik tanımlaması bu faz tipinin kolesterol türevlerinde gözlenmesi gerçeğinden türetilmiştir ve moleküllerin düşük simetrikli şiddet alanında yeniden elde edilir ve çevrilmiş bir yapıya sebep verir (Şekil1.4). kolesteriklerin çevrilmiş yapısı, optikçe oldukça yüksek aktiflik ve dairesel ışığın seçici yansıması gibi farklı optik özelliklerin başlıca nedenidir.



Şekil.1.4. Kolesterik sıvı kristal fazın yapısı.

1.1.4.3. Smektik Sıvı Kristaller

'Smektik' kelimesi Yunanca da sabun kelimesinden türetilmiştir. Çubuk şeklinde moleküllerin uzun moleküler eksen boyunca yönlenmiş düzenliliğinden başka, ağırlık merkezleri, ortalama olarak eşit mesafeli düzenli tabakalar halinde dizilmiş ve sonuçta elverişli bir yapı ortaya çıkmıştır. Bu tür fazlar smektik fazlar olarak adlandırılmışlardır. Bir çok farklı smektik faz türleri vardır. Kronolojik sıralanışa göre; A, B, C M kodlu harflerle belirtilmişlerdir. Bu türler ortak düzlem üzerinde, çubuk moleküllerin baş ve son grupların farklılıklarını göz önünde tutarak, sahip olduğu tabakalı (katlı) yapıyla tanımlanmışlardır. En çok bilinen smektik A ve smektik B fazlarıdır (Şekil1.5).



Şekil.1.5. Smektik sıvı kristal fazın yapısı.

1.2. Sıvı Kristal Polimerler

1.2.1. Sıvı Kristal Polimerlerin Yapısal Özellikleri

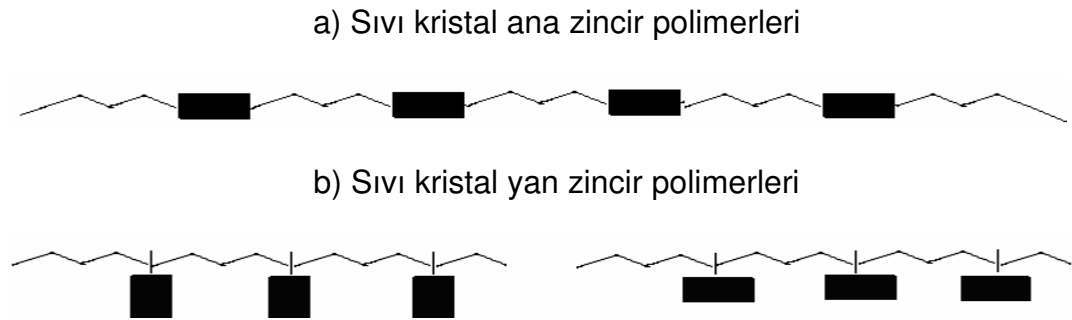
Sıvı kristal polimerlerin özellikleri göz önünde bulundurulursa, bu tür polimerlerin elde edilmelerinin zor olacağı görülür. Çünkü, polimer zincirleri, genellikle istatistiksel bir sarım konformasyonuna sahiptirler. Sıvı kristal fazlar ise, yönlendirilmiş ve yerleşik bir uzun mesafeli düzene sahiptirler. Buna rağmen polimer zincirleri sıvı kristal ile iki yolla ilişkilendirilir:

1) Genel olarak, her polimer zinciri anizotropik özelliğe sahiptir. Şayet, polimer zinciri sert ve bükülmez veya görülen uzunluk yeterince uzun ise, o zaman polimer zinciri kendisi mezojenik bir element olarak davranabilir (sıvı kristal ana zincir polimerleri) (Şekil1.6.a). Onun için sıkı istiflenmiş zincirlere sahip polimerlerin, erime noktalarının üzerinde nematik fazlar oluşturmaları beklenir (termotropik ana zincir polimerleri)^(1,2,7). Halbuki, bu fazlar sıklıkla gözlenmezler. Çünkü sert ve bükülmez polimerlerin beklenen erime sıcaklıkları bozunma sıcaklıklarının çok üzerindedir. Böyle durumlarda ancak

uygun bir çözücü içinde sıvı kristal faz gözlenebilir (liyotropik sıvı kristal ana zincir polimerleri).

2) Alternatif olarak, esnek polimer zincirleri düşük molar kütleli sıvı kristalden oluşan anizotropik mezojenlerle işlevli hale getirilebilirler. Şayet esnek bir yerleştirici mezojen, yan grup olarak polimer zincirine yerleştirilirse sıvı kristal faz gözlenebilir. Bu şekilde oluşturulan sıvı kristal yan zincir polimerlerinde, polimer zincirlerinin ve mezojenik yan grupların yönlenmesi birbirinden oldukça farklı davranarak her bir alt sistem kendi yönlenme eğilimlerini tercih eder (Şekil 1.6.b).

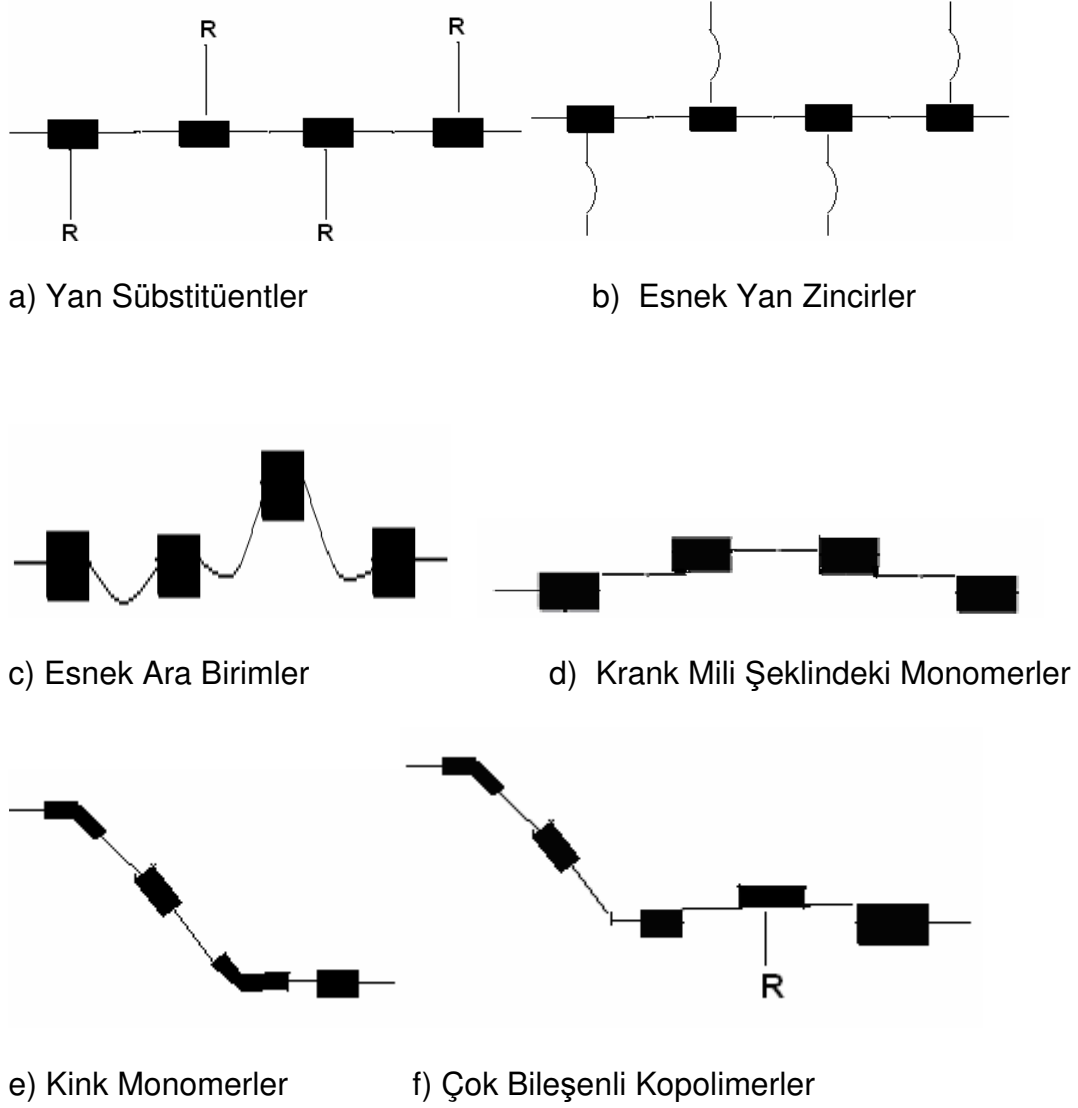
Sıvı kristal ana zincir ve yan zincir polimerlerin özellikleri birbiriyle karşılaştırıldığında, bu özelliklerin birbirinden çok farklı olduğu görülür. Sıvı kristal ana zincir polimerleri önce deneysel olarak hazırlanmış, fakat teorileri halen erken safhadadır. Ana zincir polimerlerde, polimer zinciri mezojenik elementin kendisidir. Bu yüzden, sıvı kristal fazın görülebilmesi için polimer zincirinin etkisi önemlidir. Diğer yandan, yan zincir polimerleri iki veya daha fazla ve birbirinden bağımsız alt sistemlerden oluşmuşlardır (polimer zincirleri ve mezojenler)^(3,5).



Şekil.1.6. Sıvı kristal ana zincir polimerleri **a)** ve yan zincir polimerleri **b)**.

■ :Mezojen — : Polimer

Sıvı kristal fazı istenen sıcaklık aralığına getirmek için kristal fazdaki kusursuz istiflenmeyi bozmak gerekir. Bu amaçla kink veya meta disüstitüe komonomerler, alifatik (esnek) gruplar, yandan bağlı süstitüenler, esnek yan zincirler ve çok bileşenli kopolimerler gibi yapısal değışimler kullanılmıştır (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Termotropik ana zincir sıvı kristal polimerlerinin yapısal değışimleri.

Tamamen aromatik yapıdaki sıvı kristal polimerler, teknolojik olarak termoplastik poliesterler kadar önemlidirler. Kimyasal kararlılık, az

Çözünürlük, tüm aromatik termoplastiklere nazaran düşük eriyik viskozitesi, ısıya karşı yüksek dayanıklılık ve mükemmel mekanik mukavemet bu tür polimerlerin en önemli özellikleridir^(1,9). Bu önemli özellikleri nedeniyle, üretilen sıvı kristal polimerler, önemli oranda tüketici–uygulama alanında, ve kayda değer oranlarda endüstride, elektrik-elektronik alanında, iletişim araçlarında, taşımacılıkta, havacılıkta ve elyaf üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar^(4,7).

1.2.2 Termotropik Sıvı Kristal Kopoliesterler

En az iki veya daha fazla, uygun fonksiyonel gruplara sahip monomerlerden oluşan termotropik sıvı kristal kopoliesterlerin sentezi için eriyik kondensasyon yöntemi en elverişli yöntem olmuştur. Polimerleşme tepkimesi tersinirdir. Polimerin molekül ağırlığının artırılması için yan ürünün reaksiyon ortamından uzaklaştırılması gerekir. Yan ürünün uzaklaştırılması kolaylığı, polimerleşme şartlarında onun uçuculuğuna bağlıdır. Bunun için fenollerin diesterleri kullanılabilir. Fenollerin diasitlerle tepkime vermeleri güç olduğundan, bu maddelerin aset anhidrit içinde ve asit katalizörü yardımıyla diasetata dönüştürülmesi en çok tercih edilen yöntem olmuştur. Çünkü diasetatların yan ürünleri uçucudurlar. Çoğu durumlarda tepkime bir katalizöre ihtiyaç duymaz. Buna rağmen, bazen tepkime hızını arttırmak için dibütil kalay oksit, diaril kalay oksit, titanyum oksit, çinko asetat gibi katalizörler kullanılmıştır. Kullanılan katalizör miktarı genelde, ağırlıkça % 0.01' den % 0.02' ye kadar olmuştur.

Poliesterleşme tepkimeleri özel olarak imal edilmiş metal veya cam reaktörler içinde ve yüksek sıcaklıkta, monomerleri azot veya helyum atmosferinde karıştırarak gerçekleştirilir. Yan ürünler damıtma ile toplanır ve polimerin molekül ağırlığını artırmak için tepkime bir süre vakum ortamında devam ettirilir. Laboratuvar ortamında ısıtma banyosu olarak metal, silikon yağ veya buhar banyosu, 200-350 °C arasında kullanılmaktadır.

Isı transferinin kolayca gerçekleştiği çözelti ortamında da polimerleştirme işlemi gerçekleştirilmiştir. Kaynama noktası 350 - 400 °C' a kadar olan çözücüler tercih edilmiştir. Dowtern A ve Terminol 66, 77, 88 veya Marloterm S bu amaç için kullanılmıştır. Fakat çözücü ortamında polimerleşme, genelde blok polimerlerin oluşmasına sebep olduğu için, random (gelişigüzel) polimerleşmenin istenildiği durumlarda tercih edilmemiştir.

1972' de hazırlanan enjeksiyonla kalıplanabilen veya eriyikten elyaf olarak çekilebilen ilk termoplastik sıvı kristal kopoliesteri, %40 mol oranında poli (etilen tereftalat) (PET) ve %60 mol oranında p-hidroksibenzoik asit (p-HBA) ile hazırlanan bir kopoliesterdir (40 PET/60 p-HBA)⁽¹⁰⁾.

Genel olarak, aromatik sıvı kristal polimerler, aromatik diollerin ve hidroksi asitlerin asetatlarından hazırlanmışlardır. PET/p-HBA sıvı kristal polimerlerine yönelik ilk araştırmalarda, polimerin aromatik içeriğini arttırarak PET elyafının mekanik özelliklerini, ısı kararlılığını ve aleve karşı direncini arttırmak amaçlanmıştır. Aynı yıl, Carborundum patentiyle, tereftalik asit (TA), hidrokinon (HK) ve p-HBA monomerlerinden, enjeksiyon kalıplaması ve elyaf çekimi oldukça zor, ancak çok yüksek basınç ve sıcaklıkta kolayca

şekillendirilebilen bir kopoliester sentezi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, yine Carborundum firmasında, bu polimerdeki hidrokinonun yerine 4,4'-bisfenol kullanılarak ticari markası Ekkcel C-1000 olan ve sıkıştırma ile kalıplanabilen başka bir kopoliester üretilmiştir.

Yine, 1972 yılında Du pont firması tarafından, poli (p-fenilen teraftalamid) polimerinden ticari amaçla, yüksek performanslı ve 'Kevlar' ticari isimli elyaf üretimi gerçekleştirilmiştir⁽³⁾. Bu elyaf, anizotropik özelliğe sahip bir çözültiden yaş çekim yöntemi ile üretilmiştir. Çekme sırasında, çubuk şeklinde polimer zincirlerinin çekme yönünde kazandığı yüksek yönlenme derecesi, elyafa kayda değer derecede yüksek mekanik özellikler kazandırır. Fakat, böyle bir yöntemle hazırlanan elyaf pahalıdır ve dolayısıyla ekonomik değildir.

1976 yılında, Kottis, Economy ve Wohrer; tamamı aromatik yapıda olan tereftalik asit, izoftalik asit, 4,4'-bisfenol ve p-hidroksibenzoik asit monomerlerinden hazırlanan poliesterden, 40 PET/60 p-HBA elyafından daha üstün mekanik özelliklere sahip elyaf üretmeyi başarmışlardır. İzoftalik asit gibi kink gruplar poliesterin erime noktasını aşağı çekmek için kullanılmıştır. Bu elyaf, 350–400 °C arasında kolay bir şekilde işlenmiştir.

Bu çalışmalardan sonra, dikkat çekici araştırmalar, daha çok eriyikte sıvı kristal özelliği gösteren termotropik sıvı kristal polimerler üzerinde yoğunlaşmıştır. Akademik ilgi, genelde, bu sistemlerin tanımlanması ve bu polimerlerin yapısına bağlı özelliklere yönelik olmuştur. Endüstrideki ilgi ise, eriyikte işlenebilen özellikle enjeksiyonla kalıplanabilen veya eriyikte elyaf olarak çekilebilen, yüksek mukavemetli plastik ve elyaf ürünleri üzerinde yoğunlaşmıştır^(5,11-17).

Endüstriye yönelik ve mükemmel fiziksel ve mekanik özelliklere sahip, kolay işlenebilen aromatik poliesterler üzerinde yapılan çalışmalar günümüze kadar yoğun bir şekilde sürdürülmüştür. İstenen özelliklere sahip ürünlerin elde edilmesi için termotropik ana zincir kopoliesterlerin incelenen en önemli yapısal değişkenleri şunlardır :

- 1) Mezojenik birimin yapısı ve uzunluğu
- 2) Mezojenik birim üzerinde sübstitüentlerin yapısı, sayısı ve yerleşme durumu
- 3) Esnek grupların yapısı ve uzunluğu
- 4) Kopolimerleşme

1.2.2.1. Termotropik Sıvı Kristal Kopoliesterlerde Sübstitüentlerin Etkisi

Uygun ve yönlendirilebilir geçiş sıcaklıklarına sahip polimerlerin karakterizasyonu ve işlenmesi kolaydır. Bu nedenle, bu özelliklere sahip polimerlerin elde edilmesi için, kopolimerleştirme yöntemi ve simetrik olmayan sübstitüe monomerlerin kullanılması en sık başvurulan iki sentetik yaklaşım olmuştur (Çizelge 1.1). Yandan sübstitüe grupların sterik ve elektronik etkileri değişik araştırma grupları tarafından detaylı bir şekilde çalışılmıştır⁽¹⁸⁻²⁰⁾. Schaelgen ve yanındakiler tamamen aromatik ve eriyikte işlenebilen aromatik kopoliesterleri hazırlamak için sübstitüe hidrokinonları kullanan ilk araştırmacılar olmuşlardır. Daha sonraları Jackson ve Kuhfuss metil, t-bütil ve 1,1-dimetilhekzil sübstitüentlerini kullanarak kopoliesterlerin sentezini ve özelliklerini rapor etmişlerdir^(10,21). Bu kopoliesterler 350 °C' dan 400 °C' a kadar değişen erime sıcaklıkları göstermişlerdir. Hidrokinon, bir

fenil grubu ile sübstitüe olduğu zaman zincir çapı belirgin bir şekilde artar ve erime sıcaklığı 340 °C' a kadar düşer⁽²¹⁾. Sübstitüentlerin, polimerin erime sıcaklığında böyle bir düşüşe yol açmalarının nedeni, hem zincir çapının belirgin bir şekilde artması, ki böyle durumlarda etkili bir zincir istiflenmesi engellenmiş ve kristal miktarı düşmüştür, hem de zincir boyunca kendi yerleşme düzensizliği (gelişigüzel yerleşme) olmuştur. Sübstitüe grupların sayısına ve büyüklüğüne bağlı olarak, polimerin erime sıcaklıkları 180-365 °C arasında değişmiştir. Bu polimerin geçiş sıcaklıklarındaki ve azalan kristal miktarındaki düşüşün nedeni, sterik etki ile moleküllerin istiflenmesini bozan büyük sübstitüentlerdir⁽²²⁾.

Diğer ilginç çalışmaların sonucunda da, uzun alkil⁽²³⁾, sikloheksil⁽²⁴⁾ ve alkoksi⁽²⁵⁾ sübstitüentlerin poli (p-fenilen tereftalat), poli (p-oksibenzoat) veya poli (p-fenilen tereftalamid) üzerinde bulunması neticesinde geçiş sıcaklıklarının 200 °C' ın altına düştüğü saptanmıştır. Alkil ve alkoksi zincir uzunluğu yeterince uzun (sekiz karbondan fazla) olduğu zaman yan zincir erimesi gözlenmiştir. Bu tür polimerlerde yan zincir, ya bir çözücü ya da bir yumuşatıcı olarak davranır. Onun için bu tür polimerler organik çözücülerde kolay çözünür.

Genel olarak, simetrik olmayan bir halkalı sübstitüentin polimer zincirine yerleştirilmesi erime sıcaklığını düşürmekle beraber polimerin sıvı kristal özelliklerini de olumsuz yönde etkiler ve izotropik geçiş sıcaklığında bir düşüşe neden olur. Simetrik olmayan sübstitüentler moleküler istiflenmeyi bozar ve ayrıca zincirler arası uzaklığı artırır. Bu nedenle, izotropik geçiş sıcaklığı sübstitüentin büyüklüğü ile düşer.

Polimerin kristal özelliklerini etkileyen diğer bir süstitüent etkisi de süstitüentlerin yerleşme düzenliliğidir. Düzenli olarak yerleşmiş süstitüentlere sahip polimerlerde kristal miktarı daha fazladır. Tekrarlanan birim bir tane ve bir R-Br veya R-Cl gibi küçük bir süstitüent ise gelişigüzel polimerde kristal miktarı yüksektir. Bununla birlikte, düzenli ve düzensiz süstitüent olmuş polimerlerin X-ışını difraktogramları çok farklıdır ve farklı kristal miktarlarına sahip oldukları görülür.

1.2.2.2. Termotropik Sıvı Kristal Kopoliesterlerde Kopolimerleşme ve Komonomer Dizilişi

Ekonol (Carborundum), Xydar (Amoco) ve Vectra (Hoechst-Celanese) en önemli ticari poliester örnekleridir. Ekonol, p-hidroksibenzoik asitten yapılmış bir homopolimerdir. Bu polimer fevkalâde ısı oksitlenme dayanıklılığına ve mükemmel kimyasal, sürtünme ve aşınma direnci gibi farklı özelliklere sahiptir. Fakat, polimerin erime sıcaklığı çok yüksektir (561 °C). Bu nedenle, eriyikte elyaf çekimi ve enjeksiyonla kalıplamada kullanılabilmesi için erime noktasının aşağı çekilmesi gerekir. Bunun için temel yapının değiştirilmesi gerekir. Daha sonraki araştırmalarda, %70 p-HBA monomeri ile %30 PET içeren kopoliester Hamb metodu kullanılarak hazırlanmış ve oldukça anizotropik, bulanık bir eriyik elde edilmiştir. Kalıplanan kopoliester örneklerinin mekanik mukavemetinin, polimer eriyiğinin akma yönünde ölçüldüğünde, p-oksibenzoat miktarındaki artışla arttığı gözlenmiştir. Bu durum, kalıplama yönünde moleküler yönlenmenin gerçekleştiğini açıklar. Sonraki yıllarda, p-HBA ve PET veya PET oligomerleri veya ikiden fazla

monomer arasında değişik oranlarda hazırlanan ve katı hal polimerleşmeye veya ısı işleme maruz bırakılan kopoliesterler hazırlanmış ve daha detaylı karakterizasyonu yapılmıştır⁽²⁶⁻²⁸⁾. Hidrokinonlar, bisfenoller ve diğer aromatik diollerle değiştirilmiş (modifiye edilmiş) PET üzerinde ayrıca çalışılmıştır.

Benzer sıvı kristal kopoliesterler, aynı yolla PET ile hidrokinon veya sübstitüe hidrokinonlar ve tereftalik asit arasında gerçekleştirilen tepkimelerle hazırlanmışlardır. Disübstitüe hidrokinonlar erime noktalarını arttırırken, monosübstitüe hidrokinon bileşikleri erime noktalarını düşürmüştür. Kopoliesterlerin diğer önemli bir sınıfı olan Vectra, 2-asetoksi-6-naftoik asit ve p-hidroksibenzoik asit arasında oluşan tepkimeden üretilmiştir. Bu poliesterlerde, moleküler istiflenme, komonomer birimlerinin farklı büyüklükleri ve gelişigüzel bir komonomer diziliş tarafından bozulmuştur. Sonuç olarak, kopolimerin erime sıcaklıkları homopolimerine göre düşürülmüştür. Teknolojik öneme sahip diğer kopoliester örnekleri p-hidroksibenzoik asit, tereftalik asit ve 4,4'-bifenol monomerlerinden üretilmiş ve 'Xydar' ticari ismini almışlardır. Bu ürünler, enjeksiyonla kalıplamada kullanılmış ve sıkıştırarak kalıplamada, bir miktar tereftalik asit yerine izoftalik asit kullanılarak, polimerin kalıplama sırasında akma özelliklerinin geliştirilmesi sağlanmıştır. Poli(klorofenilen tereftalat) polimeri için, farklı bisfenol komonomer miktarlarının sıvı kristal özekliklerine etkisi çalışılmıştır. Genel olarak, kopolimerleşmiş bisfenol' ün stereogeometrisinin, bisfenolde iki fenolik halkayı birbirine bağlayan bağlayıcı grubun türü tarafından verilen polar etkilerden daha önemli olduğu görülür. Büyük sübstitüentler aromatik halkaya nazaran doğrusallıkta ve ortak düzlemde (koplanarity) daha fazla sapmaya neden olurlar. Bununla birlikte, daha etkin

bir şekilde sağlam ve çubuk şeklindeki polimerlerin yapısını bozarlar ve erime noktalarını düşürmekle birlikte onların termotropik doğasını da bozarlar.

Uygun geçiş sıcaklıklarına ve termotropik özelliklere sahip kopoliesterlerin elde edilmesinde, sentez şartlarına bağlı olarak, komonomer dizilişinin düzenli veya gelişigüzel olduğunun anlaşılması önemlidir. Komonomer dizilişinin kondensasyon yöntemi ile elde edilen kopoliesterlerin fiziksel ve mekanik özelliklerine etkisi ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlıdır. Polimetilen grupları içeren ana zincir termotropik kopoliesterlerin ısıl geçiş davranışları komonomer dizilişine oldukça bağlıdır. p-Hidroksibenzoik asit ve 1,6-naftalin diol monomerlerinden bir dizi düzenli ve gelişigüzel komonomer dizilişine sahip aromatik kopoliesterler hazırlanmıştır. Gelişigüzel kopoliesterler amorf, fakat termotropik sıvı kristal davranışı göstermişlerdir. Diğer taraftan, düzenli dizilişe sahip olanların kristal miktarları fazlaydı ve termotropik özelliklerden yoksundular. Amorf kopoliesterlerin zincirlerindeki ilave düzensiz yapılar komonomerlerin gelişigüzel dizilişinin bir sonucudur. Komonomer dizilişinin düzenli olması, zincir boyunca oluşan yapısal düzenlilik nedeniyle daha iyi bir zincir istiflenmesine yol açar. Aromatik-alifatik ve aromatik-aromatik düzenli dizilişine sahip ardışık (alternating) kopoliesterler düşük sıcaklıkta, iki veya daha fazla monomerin, çözelti kondensasyonu ile hazırlanabilir. Halbuki, istenen özelliklerde ve gelişigüzel dizilişe sahip kopoliesterler, yüksek sıcaklıkta, monomerlerin eriyik kondensasyonu ile hazırlanabilir⁽²⁹⁾. Ester grupları karasızdırlar ve değişik türdeki kimyasal tepkimelerde, yüksek sıcaklıkta, komonomer dizilişinde gelişigüzel bir duruma neden olurlar⁽³⁰⁻³²⁾. Bu gelişigüzel durumun, tamamı

aromatik olan kopoliesterler için düşük sıcaklıklarda çok yavaş yürüdüğü saptanmıştır.

1.2.2.3. Termotropik Sıvı Kristal Kopoliesterlerde Doğrusal Olmayan Kink Yapıların Kullanılması

p-Hidroksibenzoik asit, tereftalik asit ve sübstitüe hidrokinonlardan hazırlanan kopoliesterler, monomer oranına ve sentez koşullarına bağlı olarak, termotropiktir ve ester grubu boyunca para sübstitüe olmuş benzen halkalarından oluşmuşlardır. Şayet, tereftalik asit birimi izoftalik asit ile yer değiştirirse termotropik özellik tamamen kaybolur. İzoftalik asit meta konumda iki karboksilik asit grubuna sahiptir ve aralarındaki açı 120° dir. Bu nedenle, izoftalik asit doğrusal mezojenik birimler oluşturmayan açısız bir monomer olarak alınabilir (Bkz. Çizelge 1.1). Benzer şekilde, bir karboksilik asit ve hidroksi grubuna sahip olan m-hidroksibenzoik asit (m-HBA) monomeri açısız monomer olarak kullanılabilir.

Kopoliester zincirlerinin mezomorfik olması için, zincirlerin tümüyle para sübstitüe benzen halkalarından veya doğrusal olarak bağlanmış gruplardan oluşması gerektirmediği için belli bir dereceye kadar bükülmüş bir yapı kullanılabilir. Eriyikte sıvı kristal fazın oluşturulabilmesi için, zincir boyunca belli bir uzunluktaki doğrusal anizotropik yapı belli bir minimum derişime sahip olmalıdır. Doğrusal olmayan yapıların sıvı kristal özelliğine etkisini çalışmak için, izoftalik birimi içeren bir dizi kopoliester sentezlenmiş ve özellikleri çalışılmıştır⁽³¹⁻³⁵⁾. Bu tür polimerlerde erime noktası aşağı çekilmiş fakat, bununla birlikte, yaygın zincir yönlenmesi ve polimerlerin ve

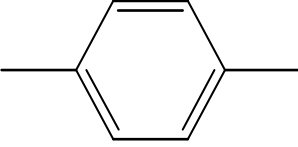
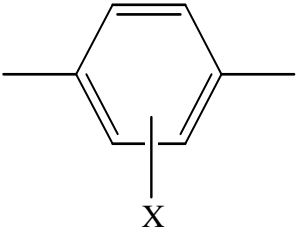
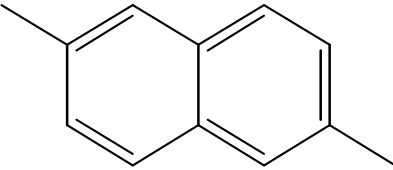
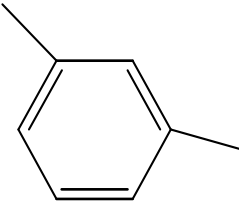
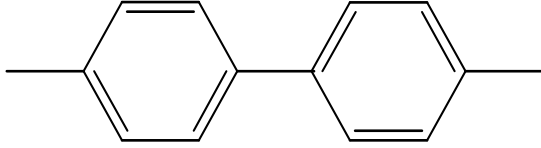
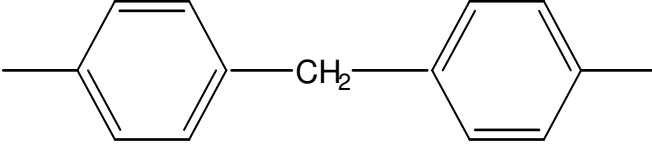
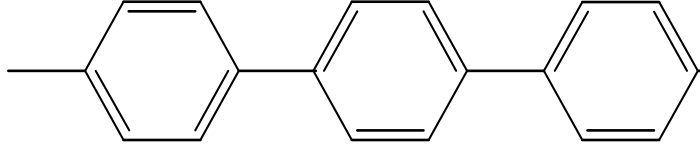
polimerlerin sıvı kristal dereceleri de düşmüştür. Elyaf olarak çekilmiş veya enjeksiyonla kalıplanmış örneklerin mekanik özelliklerinde de bir düşüş gözlenmiştir. Kink monomerin mol yüzdesi %50 ve daha az olan gelişigüzel kopoliesterlerde nematik optik yapılar gözlenmiştir. p-HBA, m-HBA, ve p-HBA, m-ABA, HKDA, TA monomerleri ile hazırlanan kopoliesterler de çalışılmıştır. Kopoliesterler, takriben eşit boyda, düzgün doğrusal ve bükülmüş birimlerin dizilişinden oluşmuştur. Zincir boyunca, kristalleşmeyi bozan açısız birimlerin varlığı ve kopolimerleşme etkisiyle, bu kopoliesterlerin erime noktası 200 °C' a kadar düşürülebilmektedir. Dolayısıyla, bunların termotropik sıvı kristal davranışı hakkında detaylı çalışmalar yapmak mümkün olmuştur^(5,11-16,21,36-38).

Çizelge 1.1. Ana zincir sıvı kristal polimerlerin sentezinde kullanılan bazı monomer birimlerinde yapısal farklılıklar ve işlevsel gruplar^(3,7,21,32).

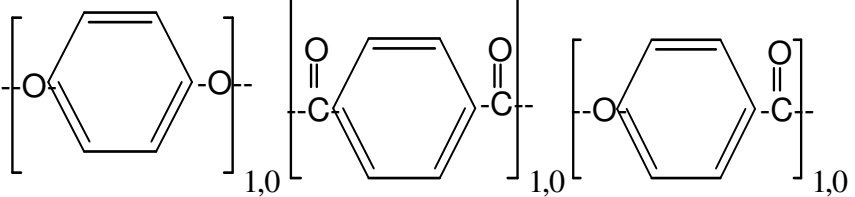
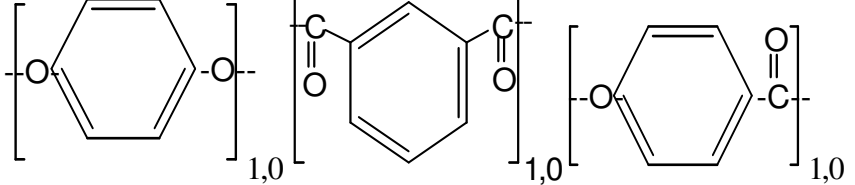
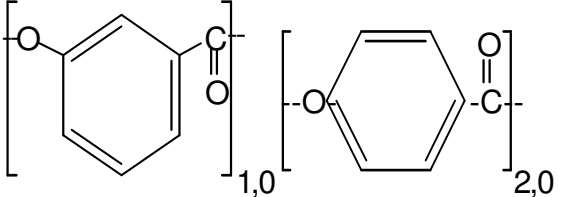
(a) HOOC-R-COOH

(b) HO-R-OH

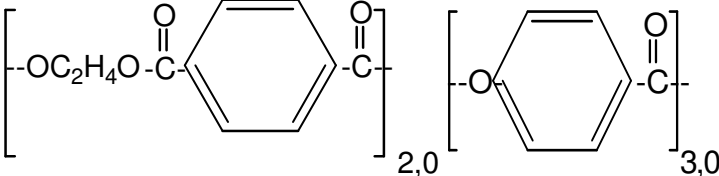
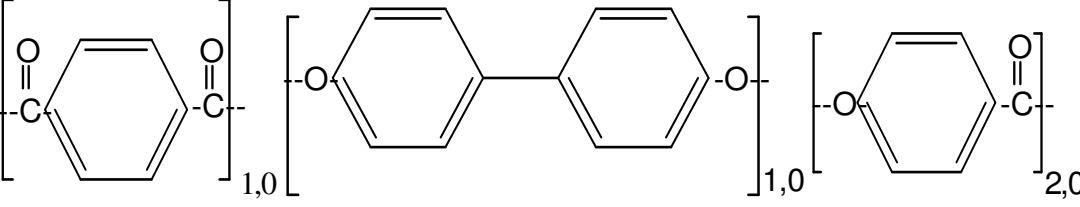
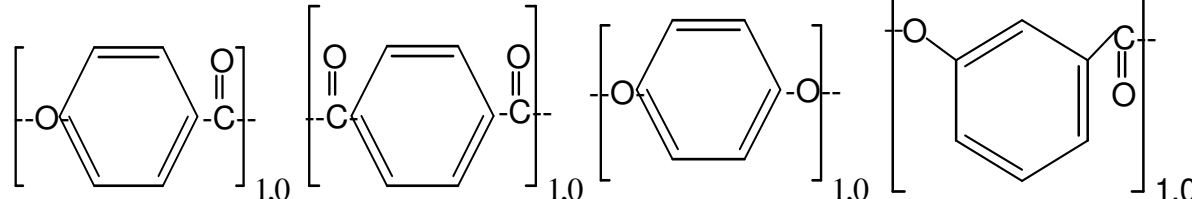
(c) HO-R-COOH

R	Türü	İşlevsel gruplar
	Lineer fenil birimi	a, b, c
 X:CH ₃ , Cl, Br.	Halka süstitüe	a, b, c
	Krank mili	a, b, c
	Kink	a, b, c
$-(\text{-CH}_2\text{-})_n\text{-}$	Esnek (alifatik)	a, b, c
	Bifenil	a, b
	Difenil metan	a, b
	Trifenil	a, b

Çizelge 1.2. Bazı önemli termotropik sıvı kristal polimerler ve erime sıcaklıkları.

Polimer zincirindeki yapısal birimler ve mol sayıları	T _m (°C)	Kaynak
	510	21
	307	32
	296	5, 11-14, 51, 52

Çizelge 1.2.(devam).

	260	10
	445	28
	230	5, 11, 12

Son yıllarda termotropik sıvı kristal kopoliesterlerle ilgili çalışmalar karışabilir polimer karışımları üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu amaçla, cam dolgulu termotropik sıvı kristal polimer olan Vectra A130 ve poli (bütilen tereftalat) eriyik kondensasyon tekniği ile karıştırılmıştır. Bu karışımların reolojik, kristal, ısıl, dinamik-mekanik ve morfolojik karakteristikleri incelenmiş ve esnek zincirler yardımıyla sıvı kristal polimerin erime sıcaklığı, kristal miktarı gibi özellikleri düşürülmüştür⁽¹⁶⁾. 2-trialkoksi hidrokinon, 2-alkoksi hidrokinon oligomerlerinin teraftalol klorür ile değişen sıvı kristal özellikleri ve poliamid ile uyumlulukları incelenmiştir⁽³⁹⁾. Büyük yan gruplar içeren aromatik poli (eter-keton)lar, 4,4' bifenol ve 4-kloro 3-trifloro metil fenil hidrokinonun 1,4 bis (p-florobenzoil) benzen ile nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesi yoluyla sentezlenmiştir⁽⁴⁰⁾. Oksi benzoat ve etilen tereftalat multiblok sıvı kristal kopoliesterlerinin sentez ve karakterizasyonu yapılmıştır⁽⁴¹⁾. Poli(etilen tereftalat)/poli(etilen-2,6-naftalat) karışımının morfolojisi ve sıvı kristal davranışları araştırılmıştır⁽⁴²⁾. Bir başka çalışmada ortak düzleme sahip olmayan bifenilen birimleri içeren termotropik sıvı kristal kopoliesterlerin PET içeren polimer karışımının liflerle uyumu incelenmiştir⁽⁴³⁾. Yıldız benzeyen tamamı aromatik para ve meta hidroksibenzoik asit (HBA) ve 6-hidroksi 2-naftoik asit kopoliesteri sentezlenmiş ve lif olarak çekilip karakterize edilmiştir⁽⁴⁴⁾. Bu kopoliesterlerde yıldızın göbeği tetra amin, diğer kısımları ise para ve meta HBA ve 6-hidroksi 2-naftoik asitten oluşur. Yıldız tipindeki kopoliesterler 150-280 °C sıcaklık aralığında sıvı kristal özellik gösterirler ve mattırlar. Bu kopoliesterlerde komonomer olarak öncelikle t-bütil hidrokinon, sonra krank mili modeline uyan 2-hidroksi 6-naftoik asit kullanılmıştır. Elde edilen polimer ve elyaf, PET' in orjinal çekme özelliklerini artırırken; sert

düzlemsel yapı yüksek fibril modülünü korumuştur. Ayrıca yüksek camsı geçiş sıcaklığına ve geniş bir nematik faz aralığına sahip yüksek molekül ağırlıklı polimer ve elyaf elde edilmiştir.

Lin ve Hong tarafından Tereftoil bis(4-oksi benzoil klorit) (TOBC), Spirobikrom (SPI) (%10 mol) ve 1,7 heptandiol (HD) (%90 mol)' ün polikondensasyonu ile hazırlanmıştır. Yine TOBC, bis (6-hidroksi hekzanoksi) spirobikrom (BHS) (%10 mol) ve HD (%90 mol)' ün polikondensasyonu ile hazırlanmış ve bu iki grup spirobikrom içeren termotropik kopolimerlerin ısı özellikleri üzerine izotropizasyonun etkisi araştırılmıştır. Termotropik sıvı kristal kopolimer sistemlerinin erime davranışları üzerine ısı işleminin etkisi bu çalışmanın konusu olmuştur. Annealing (tavlama) işleminin, DSC (Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi) ve WAXD (Geniş Açılı X-Işınları Saçılımı) analizlerinden faydalanarak geçiş sıcaklıklarına ve kristal miktarına etkisi üzerinde durulmuştur. Bükülmüş grupların izotropik olarak randomize edilmesi (gelişigüzel kopolimer haline getirilmesi) zordur. Çünkü bu gruplar yeniden kristallenerek kristal yapıyı büyütecekleri için erime noktasını yükseltirler⁽⁴⁵⁾.

Luise ve Sauer, yarı kristal Vectra A900 (Hoechst-Celenase)' nin camsı geçiş sıcaklığı ve diğer özelliklerini yükselterek karakterize etmişlerdir. Başka fenil hidrokinon SKP ve amorf t-bütül SKP' nin relaksasyon özelliklerindeki ince farklılıkları tanımlayabilmek için yüksek sıcaklıkta aşınma özellikleri ile ilgilenilmiştir. Cam elyafı, karbon-fiber takviyeli diğer dolgu maddeleri izotropik polimerlerin aşınmazlığını artırır⁽⁴⁶⁾.

Termotropik sıvı kristal kopoliesterlerde moleküler yönlenme ve morfolojiyi belirlemek için düşük dozlu, yüksek çözünürlüklü elektron saçılımı tekniği kullanılmıştır. Mikroskopik araştırmalardaki son gelişmeler, viskozite ve gerilim özellikleri ile moleküler yönlenme arasında ilişki kurmaya imkan tanır. Bunun yanı sıra çift erime, ses hızı yayılımı ve ¹H-NMR, infrared gibi spektroskopik yöntemler uygulanmıştır. Ancak termotropik sıvı kristal kopoliesterlerin yönlenme derecesini belirlemek için en iyi spektroskopik yöntem WAXD olmuştur. Yapılan çalışmalarda daha çok SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) ve WAXD kullanılmıştır⁽⁴⁷⁾.

Kim ve Chung tarafından, trimetillilik anhidrit, 5-amino valerik asit ve 2,6 dihidroksi naftalinin eriyik polikondensasyonu ile termotropik sıvı kristal poli(ester) ve poli(imid) ler sentezlenerek bu polimerlerin 190-240 °C sıcaklık aralığındaki izotermal kristalizasyon kinetiği DSC yöntemi ile çalışılmıştır. Burada, yarı esnek termotropik sıvı kristal poli(ester-imid)' lerin sentezi yapılmıştır. Bu polimerlerin izotermal kristalizasyon kinetiği ile termodinamik özellikleri, kristal yapısı ve büyüklüğü incelenmiştir. Düşük erime ısı, entropisi ile düşük moleküler adhesion (örgü) enerjisi gözlenmiştir. İzotermal kristallenmede nematik eriyiğin soğutulmasıyla zincir konformasyonlarının çok fazla değişmediği gözlenmiştir⁽⁴⁸⁾.

Son yıllarda sentezlenen TSKP/TSKP karışımları bireysel TSKP' lerden daha üstün karakteristik özellikler taşımaktadır. TSKP/TSKP karışımlarının viskozitesi saf (bireysel) reçinelerin viskozitesinden düşük olduğundan bu karışımları eritmek kolaydır. Örneğin Isayev ve Ding tarafından Vectra A950 (%73 mol HBA ve %27 mol hidrosinaftoik asit (HNA)

ve Ultrax KR 4003 (p-oksibenzoat), tereftoil ve hidrokinon türevlerini eriyik olarak karıştırıldı. Ağırlıkça %25/75 Vectra A950/Ultrax KR4003 hazırlandı. Bu karışımların viskozitesi saf reçinelerinin viskozitesinden düşüktür. Bunun sebebi, kopoliester yüzeyleri ve kapiler yüzeyler arası kaymadır. Bu karışımın diğer bir avantajı üstün mekanik özellikleridir. Kenig ve Colleagues tarafından iki TSKP karışımının enjeksiyonla kalıplanmış test örneklerini kopolimer A ve kopolimer B olarak dizayn edilmiştir. Kopolimer A, %27 mol HNA %73 mol HBA içerirken; kopolimer B, %60 mol HNA, %20 mol TA, %20 mol asetoksi asetanilin içerir. Kenig ve Colleagues ağırlıkça %25 kopolimer A ve %75 kopolimer B hazırladılar. Baird ve arkadaşları, HBA/PET kopoliesterinin sentezini çalıştılar. %60/40 mol oranında HBA/PET kopoliesteri ile %80/20 mol oranında hazırlanmış HBA/PET kopoliesterini eriyik olarak karıştırdılar. De Meuse ve Jaffe, HBA/HNA kopoliesterini HBA/PET ile karıştırarak iki TSKP arasında kristallenmenin olabileceğini gördüler. Mc. Cullagh ve arkadaşları, %75/25 mol kopoli (HBA/HNA) ile %30/70 mol kopoli (HBA/HNA)' yı eriyik olarak karıştırdılar. Bu karışım birbirine oldukça uyumlu olduğu için (moleküler benzerlik yönünden), çok kolay zincir büyümesi ve polimerleşme olur. Bu yüzden polimerizasyonun ilerleyen basamaklarında transesterifikasyon tepkimesinin meydana gelebileceği göz önünde tutulmuştur. Ramanathan ve yanındakiler HBA/PET kopoliester karışımlarında, DSC soğutma taramasında belirlenen katılma sıcaklığının çok yüksek olduğunu gözlemişlerdir. Aynı çalışmada TSKP/TSKP ile oluşan modifikasyonun kristallenme davranışı üzerine etkisi incelenmiş ve kopoliesterlerin uyumlu olarak karışabileceği gösterilmiştir. Her ikisinde erime sıcaklığını 60 °C civarında değiştirmek mümkün olmuştur. 360 °C' da

yapılan reolojik çalışmalar ve DSC sonuçlarına göre ester değişim reaksiyonlarının varlığı kesin olarak ispatlanamamış ve belirlenemeyen reaksiyonların meydana geldiği ortaya çıkmıştır (reaksiyon mekanizması aydınlatılamamıştır).

HBA/HNA kopolimeri ile HBA, IA (izoftalik asit) ve HK (hidrokinon) kopolimerleri esas alınarak ana zincir sıvı kristal kopoliesterlerin deformasyon sürecine kristalliğin rolü çalışılmıştır. Aynı çalışmada enine (çaprazlama) sıkıştırma direnci modülü, tavlama işlemi ile erime sıcaklığının 20 °C altında optimize edilebilmiştir. Tavlanmamış örneklerde kristallik yüksek oranda kaybolmuştur⁽⁴⁹⁾.

1990 yılından itibaren yüksek sıcaklık poliesterlerinin MS (kütle spektroskopisi) ve termogravimetrik analizleri (TGA) eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir. İzotermal ısıtma ve soğutma işlemleri ile termodinamik kararlılıkları tespit edilmiştir⁽⁵⁰⁾.

Bazı önemli ticari sıvı kristal yüksek performanslı termoplastik poliester, poliimit, poliamit, polisülfon kopoliesterlerin, ısı, dinamik, mekanik özellikleri incelenmiştir. Bu malzemeler şunlardır: poliamitler; HT(high temperature)-nylon, Du Pont Zytel 501 (%55 mol heksametilen diamin/%45 mol TA ve adipik asit), Mitsui Arlen C 2000 (%45 mol adipik asit/%55 mol TA), polietilen sülfid; Ryton R4 (Philips Petroleum), poliesterler; polietilen naftalat (PEN), polikarbonat filmler, SKP'ler; Vectra A130 (Hoechst-Celenase), Zenite 6130 (Zenite), Xydar G330 (Amoco)⁽⁵¹⁾.

Ana zincir sıvı kristal polimerlerden (gelişigüzel) kopoliesterlerin ısı ve morfolojik özellikleri çalışılmıştır. En yaygın çalışılanlar 4-hidroksi benzoik asit

(HBA) ve 2-hidroksi 6-naftoik asitin 0,73/0,27 mol oranında karıştırılması ile elde edilen Vectra A950dir. Katı hal polimerizasyonu sırasında en az %20 kristallik yüzdesine ulaşılabacağı bildirilmiştir⁽⁵²⁾.

Sert bifenil mezojen ve esnek metilen boşlukları bulunduran sıvı kristal poliesterlerin bir serisi %1 mol oranında çinko asetat ($Zn(OAc)_2$) katalizörü yardımıyla sentezlenmiştir⁽⁵³⁾. Çapraz bağlayıcı bir maddenin, sıvı kristal faz özelliklerine etkisini araştırmak için bir dizi yan zincir kolesterik sıvı kristal elastomer sentezlenmiştir. Deneysel sonuçlara göre, çapraz bağlayıcı miktarının artırılmasıyla; camsı geçiş sıcaklığının önce azalıp sonra arttığı, ayrıca, izotropik faza geçiş sıcaklığı ve mezofazın gözlemlendiği sıcaklık aralığının azaldığı ortaya çıkmıştır⁽⁵⁴⁾.

Florlanmış fenil 4-(4-n-alkoksi 2,3-difloro fenil) etinil benzoat sıvı kristal poliesteri sentezlenmiştir⁽⁵⁵⁾. 2,6-naftalindikarboksilik asit, TA, p-ABA ve HKDA' dan türetilen bir sıvı kristal ağırlıkça % 0.1 oranında çinko asetat katalizörlüğünde katı hal polimerleşmesiyle elde edilmiştir. Katı hal polimerizasyonu üzerine, tepkime sıcaklığı ve süresi, azot gazı geçiş hızı, partikül büyüklüğü gibi değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen polimerlerin karakterizasyonu polarize mikroskop, DSC, viskozite ölçümleri ile yapılmış ve katı polimerin mekanik özellikleri incelenmiştir. Mekanik testlerde, polimerin artan molekül ağırlığına paralel olarak elastik modül ve sertlik değerlerinde artış gözlenmiştir. Erime sıcaklığı ve viskozite değerleri, dolayısıyla molar kütle oldukça yüksek değerlere ulaşmıştır. Sonuç olarak; 240 °C' in altında katı hal polimerleşmesinin gerçekleşmediği, ayrıca azot

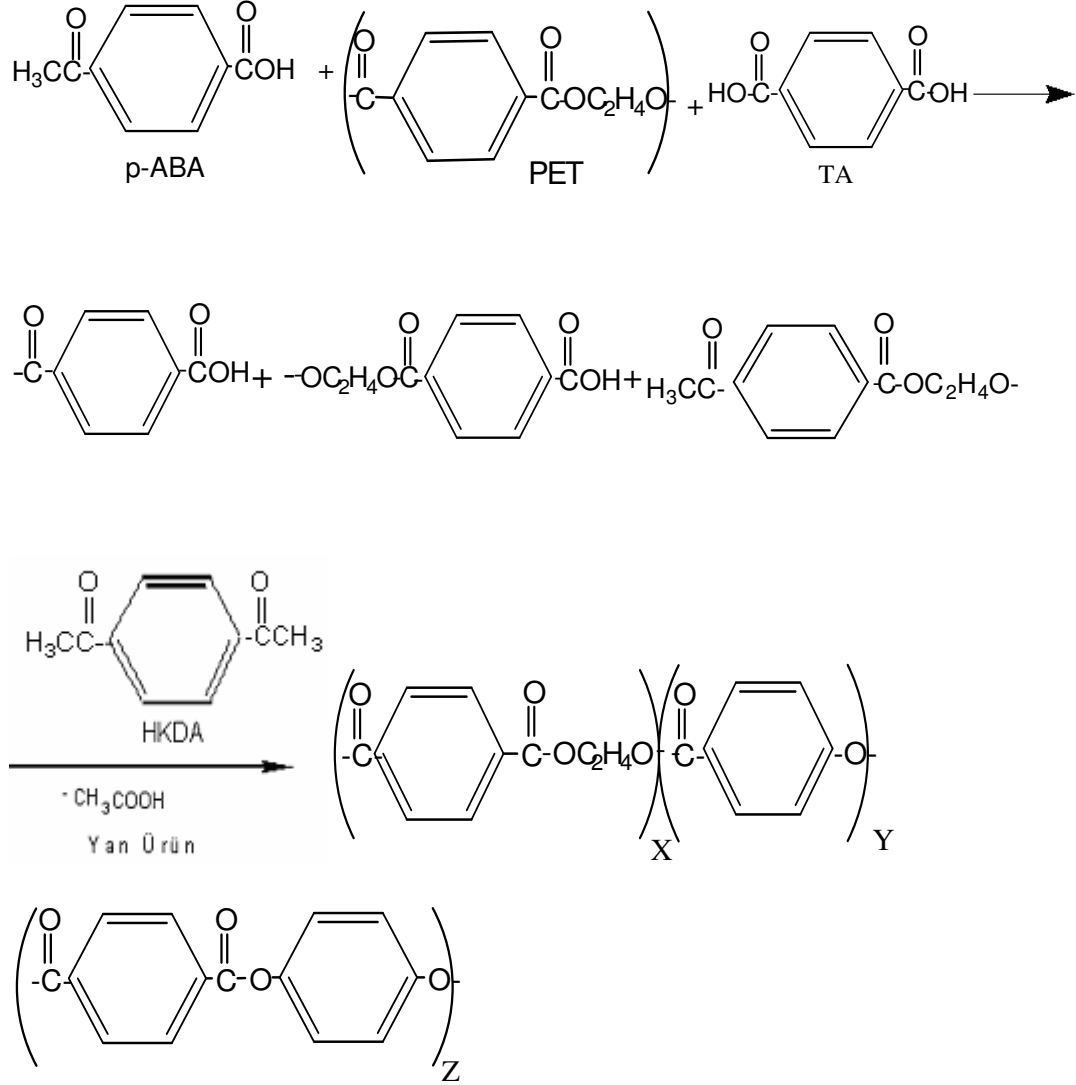
gazı geçiş hızının artırılması ve partikül büyüklüğünün azaltılmasıyla erime noktasının arttığı tespit edilmiştir⁽⁵⁶⁾.

TSKP' ler ile PET gibi bir takviye bileşenin uygun karışımları çalışılmıştır. Buradaki karışım gergin ve sert kompozitlere sahip oluşumu başlatan yüksek derecede yönlenmiş anizotropik morfoloji içinde işlenebilir. PET' in işlenme sıcaklığı TSKP' lerden düşüktür. Bu nedenle TSKP' lerin işlenildiği sıcaklıkta çalışılır. HBA/HNA kopoliesterlerinin bir serisi ve Vectra 300°C' ın üzerinde PET ile işlenmiştir. Buna rağmen PET' in transesterifikasyonunu sağlamak ve ısıl bozunmasını önlemek için sentez sıcaklığı erime sıcaklığının biraz üzerinde tutulur. Genelde PET karışımlı TSKP' lere ihtiyaç duyulmaktadır. Zira eriyik karışımın mekanik performansı PET elyaflarına kıyasla çok daha üstündür⁽⁴³⁾.

1.3. PET Esaslı Sıvı Kristal Kopoliesterler

PET, tereftalik asit (TA), hidrokınon (HK) ve p-hidroksibenzoik asit (p-HBA) karıştırılarak bir dizi kopoliester hazırlanarak bu kopoliesterlerin ısıl, kristal ve viskozite özellikleri çalışılmıştır⁽²⁷⁾. Bu kopoliesterlerin viskozite ölçümlerine dayanarak yüksek molar kütleli polimerlerin sentezlendiği belirlenmiştir. DSC ve WAXD sonuçlarına göre bu kopoliesterlerin PET ve p-HBA' dan hazırlanan kopoliesterlerden daha iyi kristallikte olduğu gözlenmiştir. HBA' nın oluşturduğu uzun doğrusal ve sert dizi, HK/TA' nın sisteme katılmasıyla kırılır ve bu nedenle moleküler hareket artacağı için kristallenme hızı ve kristallik derecesi artar. Kompleks bir reaksiyon süreci meydana gelir. Öncelikle PET zincirleri, p-ABA ve TA tarafından asidoliz

tepkimesiyle yarılr. Sonra karboksil sonlanmış ve asetat sonlanmış kısımların kondensasyonu ile yüksek molar kütleli kopoliesterler oluşur. Bu olay Şekil 1.8' de verilen reaksiyon şemasında gösterildiği gibi p-ABA' nın kendi kendine kondensasyonu ve HKDA ile TA' nın kondensasyonu sonucu gerçekleşir.



Şekil.1.8. p-ABA, HKDA, TA ve PET' in polimerleşme mekanizması^(15,27).

Bu tür kopoliesterlerin hazırlanmasında genellikle katalizör kullanılmazken, PET' in içinde çökmüş (residual) katalizörler (örneğin kobalt asetat, manganez asetat, antimon trioksit vs.) bulunabilir. Bu katalizörler

asidoliz ve kondensasyon tepkimelerini büyük ölçüde etkileyebilirler. Çünkü bunlar gerçekte transesterifikasyon tepkimeleri olarak bilinirler.

PET, elyaf film ve mühendislik plastiği olarak çok yaygın kullanılan ticari bir polimerdir. Diğer taraftan, son yirmi yıl içinde, sıvı kristal polimerlerin yüksek performanslı malzeme ihtiyacındaki artışa bağlı olarak önemi artmaktadır. Jackson ve Kuhfuss tarafından hazırlanan PET/HBA kopoliesteri akademik ve endüstriyel alanda önemlidir⁽¹⁰⁾. İlk çalışmalarda bu kopoliesterlerin ısı özelliklerini, kristal yapılarını, faz ayrımı morfolojilerini, dizi dağılımlarını incelemişlerdir^(10,30). Ancak bu kopoliesterler yüksek kristallikte değildi. Ayrıca endüstriyel uygulamalarda, HBA pahalı monomerler arasında yer alır. Aromatik dikarboksilik asit ve diollerin farklı kombinasyonları literatürde sıvı kristal kopoliesterlerin sentezleri için tanımlanmıştır.

PET' in yavaş kristallenmesinde genellikle çekirdeklenme ajanı ve çekirdekleştirici promotor (kurucu)' ların eklenmesi ile kristaller elde edilir. Buna karşın son yıllarda bazı aralat birimi içeren PET kopolimerlerinin PET homopolimerinden daha iyi kristallenebileceği bulunmuştur. Ayrıca kristallenme özelliklerini geliştirmek için hızlandırılmış çekirdeklenme mekanizması öne sürülmüştür.

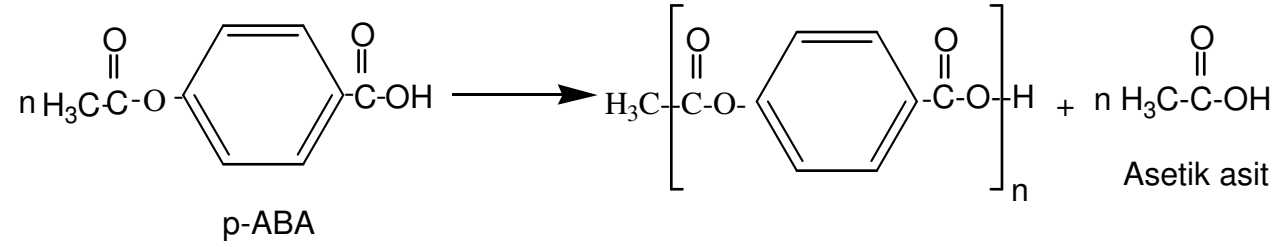
Bir başka önemli çalışmada, %10'dan %70'e kadar olan mol oranlarındaki farklı p-ABA bileşimlerinde PET içeren kopoliesterler katalizör kullanılmaksızın eriyik polikondensasyon yöntemi ile hazırlanmıştır⁽¹⁷⁾. Ayrıca elde edilen bu modifiye poliesterler ¹H-NMR spektroskopisi, X-ışını saçılımı, polarize mikroskop, ısı analizler ve reolojik davranışları DMA (Dinamik Mekanik Analiz) ile karakterize edilmişlerdir. %50 mol ve üzerindeki oranlarda

p-ABA miktarları için anizotropik faz oluşumu gözlenmiştir. Özellikle %50 ve %60 mol oranında p-ABA içeren polimerlerde tüm matris üzerinde sıvı kristal örgü net olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak % mol p-ABA miktarı artırılırsa, modifiye PET' in erime sıcaklığı, erime ısısı, kristallenme sıcaklığı, kristallik derecesi ve camsı geçiş sıcaklığı azalmıştır. Bununla birlikte, bu kopolimerlerin ısı kararlılıkları da artmıştır. %10' dan 70' e kadar farklı mol oranlarında p-ABA içeren bu kopolimer dizisinin sistematik olarak, yapısal karakterizasyonu, ısı ve reolojik özellikleri çalışılmıştır. %60 mol oranında p-ABA ile modifiye edilen kopolimerin yapısının blok kopolimer olması beklendiği halde; ¹H-NMR spektroskopisi⁽¹⁰⁾ ve X ışını saçılımı çalışmalarıyla gelişigüzel kopolimer olduğu belirlenmiştir. Modifiye polimerler p-ABA ile PET' in Jackson ve Kuhfuss' un 1974' te katı hal polimerizasyonu olarak tanımladığı reaksiyonuyla hazırlanmıştır. Bu reaksiyon, bir tür kondensasyon tepkimesi olan transesterifikasyon tepkimesidir. Sonuç olarak %50 ve daha fazla mol oranında p-ABA içeren PET kopolimerlerinin sıvı kristal özellik gösterdikleri ortaya çıkmıştır.

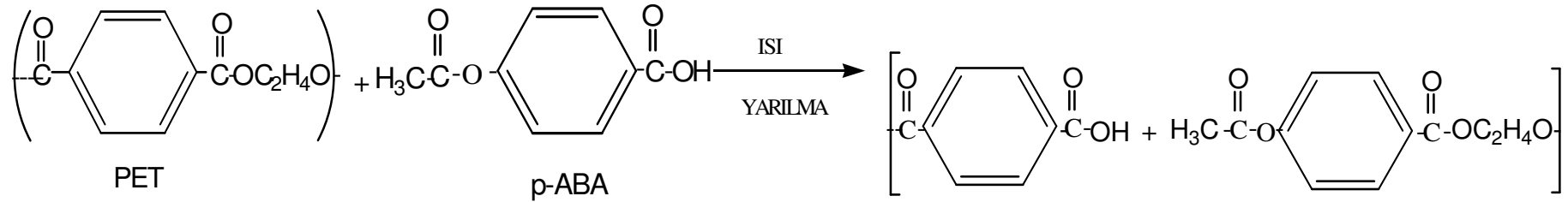
Termotropik sıvı kristal polimerler ikinci nesil mühendislik plastikleri olarak adlandırılırlar. Birçok SKP türü rapor edilmiş ve geliştirilmiştir⁽²⁷⁾. SKP molekülleri çekip (uzatıp) gevşetmeyle çok kolay yönlendirilir ve farklı yönlendirme hallerine sahip çok tabakalı yapılar oluşur. Sıvı kristal polimerler doğal sertliğe, yüksek kullanım sıcaklığına, mükemmel kimyasal dirence, düşük eriyik viskozitesine, düşük genleşme katsayısına sahiptirler. Bu üstün özelliklerden dolayı, SKP' lerin geleneksel polimerlerle karıştırılmasıyla oluşturulan malzemeler, termoplastik kompozit takviyeli kısa elyaflara bir alternatif olarak kullanılabilirler. Bunlar kuvvetlendirilmiş (takviyeli)

polimerlerin kısa elyafları ile kıyaslandıklarında potansiyel avantajlara sahiptirler. Bu SKP' ler çözelti kondensasyonu, yüzeyler arası (interfacial) kondensasyon, eriyik kondensasyon işlemi gibi geleneksel tekniklerle hazırlanabilirler. Örneğin termotropik poliesterleri hazırlamak için en iyi bilinen yöntem PET' in modifiye edilmesidir. Bu işlem, genel olarak p-ABA ile PET' in tepkimesinden oluşur. Poliesterler içinde sıvı kristal karakter ilk kez Jackson ve Kuhfuss tarafından ortaya çıkartılmış ve onlar PET ile p-HBA' nın ilk sentezi gerçekleştirmişlerdir. SKP' lerin çoğu PET ve p- ABA veya p-HBA' nın eriyik reaksiyonu ile elde edilmiştir⁽¹⁰⁾.

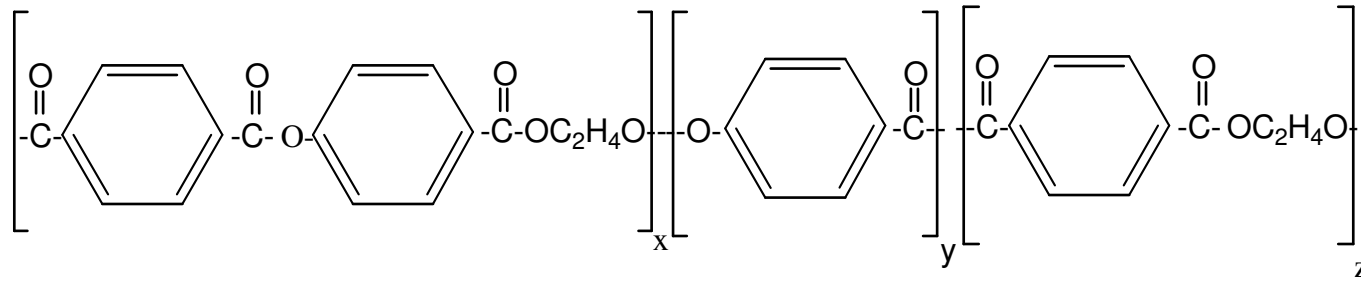
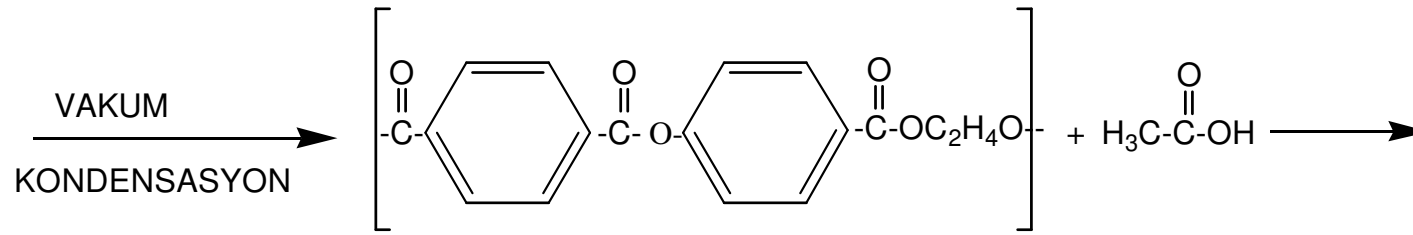
Birinci Basamak



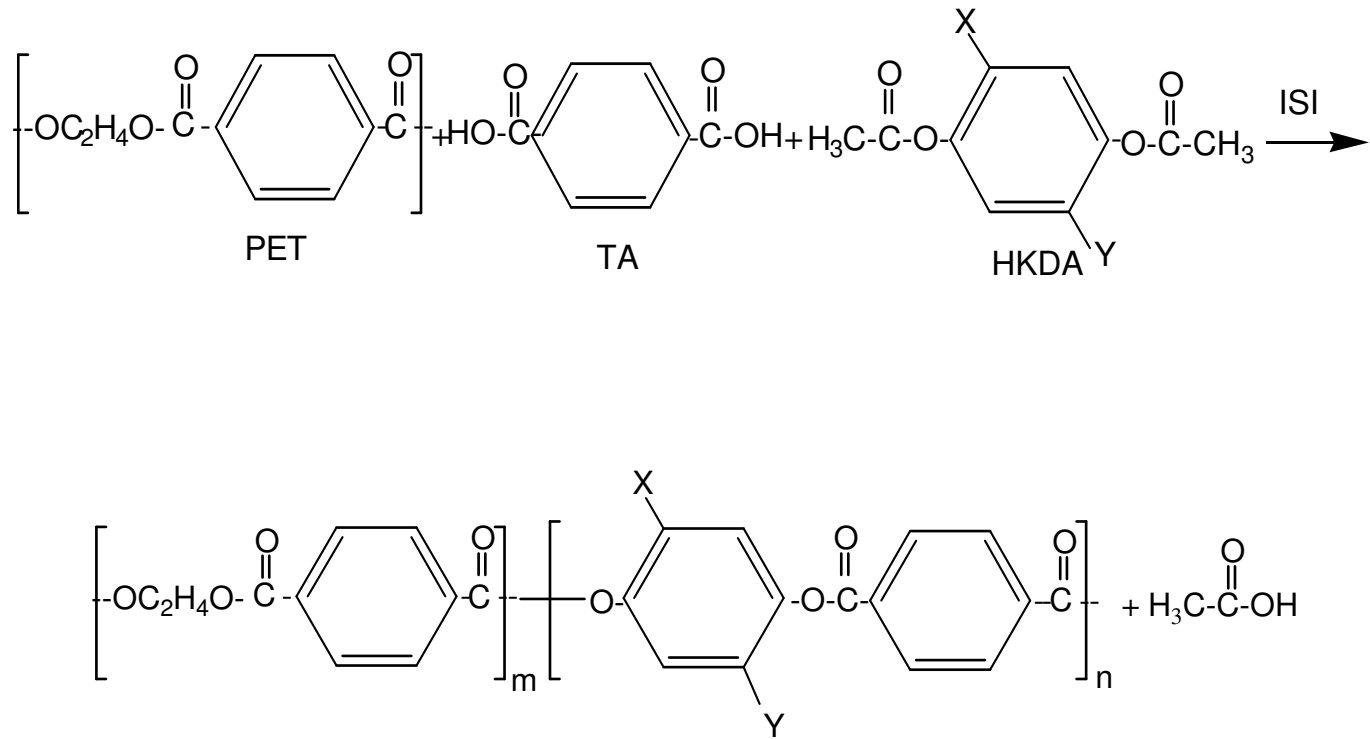
İkinci Basamak



Şekil1.9. PET ve p- ABA' nın beklenen reaksiyon mekanizması⁽¹⁷⁾.



Şekil1.9. (devam).



Şekil.1.10. Sübstitüe hidrokinonlar, tereftalik asit ve PET ile hazırlanan sıvı kristal kopoliesterlerin polimerleşme tepkimesi⁽³⁾.

1.4. Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, uygun erime sıcaklığına sahip, kolay çözünebilen ve termotropik sıvı kristal davranışı gösterecek olan kopoliesterleri hazırlamak amacıyla, yapısal modifikasyon olarak ana zincirinde alifatik esnek gruplar bulunduran poli(etilen tereftalat) (PET) poliesterinden ve doğrusal aromatik yapıda üç farklı monomer biriminden yararlanılmıştır. Sabit polimerleşme sıcaklığı ve süresinde sentezlenen kopoliesterlerde, eşit mol sayıda alınmış p-hidroksibenzoik asit, hidrokinon ve tereftalik asitten oluşan para sübstitüe doğrusal aromatik yapıların PET ile farklı bileşimlerde kopolimerleşmesi sonucunda elde edilen bir dizi kopoliester sentezi ve bu kopoliesterlerin endüstriyel açıdan çok önemli olan, termotropik sıvı kristal davranışları, ısı geçiş sıcaklıkları, kristal miktarları ve viskozite gibi çeşitli özelliklerinin ayrıntılı bir şekilde karakterizasyonu amaçlanmıştır.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Özellikleri

Kopoliesterlerin sentezi için kullanılan p-HBA, TA, PET, HK monomerleri ve diğer kimyasallar alındığı gibi kullanılmışlardır. Bu maddelerin saflık dereceleri, firma adı, erime sıcaklığı, yoğunluğu, kaynama sıcaklığı, molekül ağırlığı gibi özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Madde	Erime noktası (°C)	Kaynama noktası (°C)	Yoğunluğu (g/mL)	Saflık (%)	Mol. Ağırlığı (g/mol)	Firma
p-HBA	212-215	-	-	>98	138,1	Merck
TA	>300	-	-	>98	166,1	Merck
PET	256	-	-	-	192,0 *	SASA
HK	171-173	-	-	>99	110,1	Merck
Asetik anhidrit	-	116-117	1,08	>98	102,1	Merck
Sülfürik asit	-	-	1,84	>95	98,0	Merck
Glasiyel asetik asit	-	118	-	99,5	60,0	Carlo Erba
Trifloro asetik asit	-	72,0	1,48	>99	114,0	Fluka
Dikloro metan	-	39,8	1,33	99	84,9	Carlo Erba
Etanol	-	78,0	0,78	95	46,0	Merck

* Polimer zincirinde tekrarlanan birimin ağırlığı

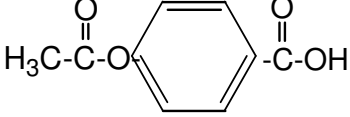
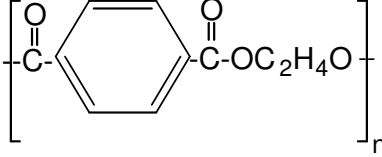


2.2. Monomerlerin ve Kopoliesterlerin Sentezi

2.2.1. Monomerlerin Sentezi

Hidroksi grupları içeren aromatik yapıdaki monomerleri polimerleştirmek güçtür ve polimerleşme sırasında bazı sorunlara yol açarlar. Bu nedenle, bu tür monomerlerin reaktifliğini arttırmak için hidroksi grubunu asetik anhidrit ve asit katalizör içeren bir çözeltilerde, belli bir sıcaklıkta asetilemek gerekir. Bu çalışmada hidroksi grubu içeren p- HBA, ve HK bir mol hidroksi grubuna karşılık en az bir mol asetik anhidrit kullanılarak asetilendi ve bu amaç için kullanılan teknik aşağıda belirtilmiştir. Elde edilen monomerler ile PET ve TA' nın özellikleri Çizelge 2.2' de gösterilmiştir.

100 g p-HBA (0,555 mol) 500 mL' lik bir cam balon içinde, 140 mL (aşırı) asetik anhidrit üzerine, 60 °C' da manyetik karıştırıcı ile karıştırarak yavaş yavaş eklendi. Katalizör olarak çözeltiliye 1,50 mL derişik sülfürik asit damla damla ilave edildi. Bu sırada katı maddenin tamamen çözüldüğü görüldü ve çözeltili açık sarı renk halini aldı. Çözeltili, 50-60 °C arasında, 50 dakika süre ile, geri dönüşüm yoluyla karıştırılarak tepkime devam ettirildi. Tepkime süresi bittikten sonra, karışım 800 mL saf su-buz karışımında çöktürüldü. Çöken katı madde filtre edildi ve 800 mL etanol-su (1:3 v/v) çözeltilisi kullanılarak yeniden kristalleştirildi. Elde edilen ürün 48 saat süre ile vakum etüvünde, 60 °C' da kurutuldu. Hidroksi grubu içeren HK için de aynı teknik kullanıldı. Elde edilen monomerlerin erime noktaları ısıtma tablalı mikroskop yardımıyla tespit edildi (Bkz. Çizelge 2.2)⁽⁵⁾.

Çizelge 2.2. Monomerlerin yapıları, molekül ağırlıkları ve erime noktaları.

Monomer	Yapı	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Erime Sıcaklığı (°C)
p-Asetoksi benzoik asit (p-ABA)		180,1	187-192
Poli(etilen tereftalat) (PET)		192,0*	250
Hidrokinon diasetat (HKDA)		194,0	121-123
Tereftalik asit (TA)		166,1	>300

* Polimer zincirinde tekrarlanan birimin ağırlığı

2.2.2. Kopoliesterlerin Sentezi

2.2.2.1. Kopoliester Sentezi İle İlgili Genel Bilgiler

Kopoliesterlerin sentezi için, Erdemir tarafından uygulanan yöntemden⁽³²⁾ hareketle, farklı bir yöntem uygulanmıştır. Uygulanan yöntemde temel farklılıklar; tepkime başlangıç sıcaklığı, deney düzeneğinde azot girişi, karıştırma şekli ve ısıtma düzeneğidir. Bu farklılıkları uygulamadaki amaç, gelişigüzel ve işlenebilir özelliklere sahip kopoliesterlerin hazırlanmasına yönelik olmuştur. Kopoliesterler, para sübtitüe düzgün doğrusal monomerlerden p-ABA, HKDA, TA' nın, PET ile değişen mol oranlarıyla elde edilen dördü monomer sisteminden hazırlandı. Bu sistemle ilgili benzer çalışmalar yapılmış, fakat uygun, gelişigüzel ve

işlenebilir termotropik sıvı kristal kopolierler elde edildiğine dair bilgi verilmemiştir⁽²⁷⁾. Sentezlerde, monomerlerin toplam mol oranı 0,15 olarak alındı. Kopolierleri oluşturan monomerlerin yüzde mol oranları ve polimer kodları Çizelge 2.2' de belirtilmiştir. Polimer kodları, polimerin içeriğindeki PET ile diğer üç monomerin baş harfleri alınarak kısaltılmış kod isimlerinin önünde yüzde mol oranları belirtilmek suretiyle oluşturuldu. Farklı olarak, 100PHT polimeri PET içermediği için, diğer üç monomerin baş harflerinden türetildi.

Çizelge 2.3. Kopolierlerin sentezinde kullanılan monomerlerin yüzde mol oranları ve polimer kodları.

Monomerler ve mol oranları (%)				Polimer kodu
p-ABA	HKDA	TA	PET	
10,0	10,0	10,0	70,0	30PHT/70PET
13,3	13,3	13,3	60,0	40PHT/60PET
16,7	16,7	16,7	50,0	50PHT/50PET
20,0	20,0	20,0	40,0	60PHT/40PET
23,3	23,3	23,3	30,0	70PHT/30PET
33,3	33,3	33,3	-	100PHT
-	-	-	100	100PET

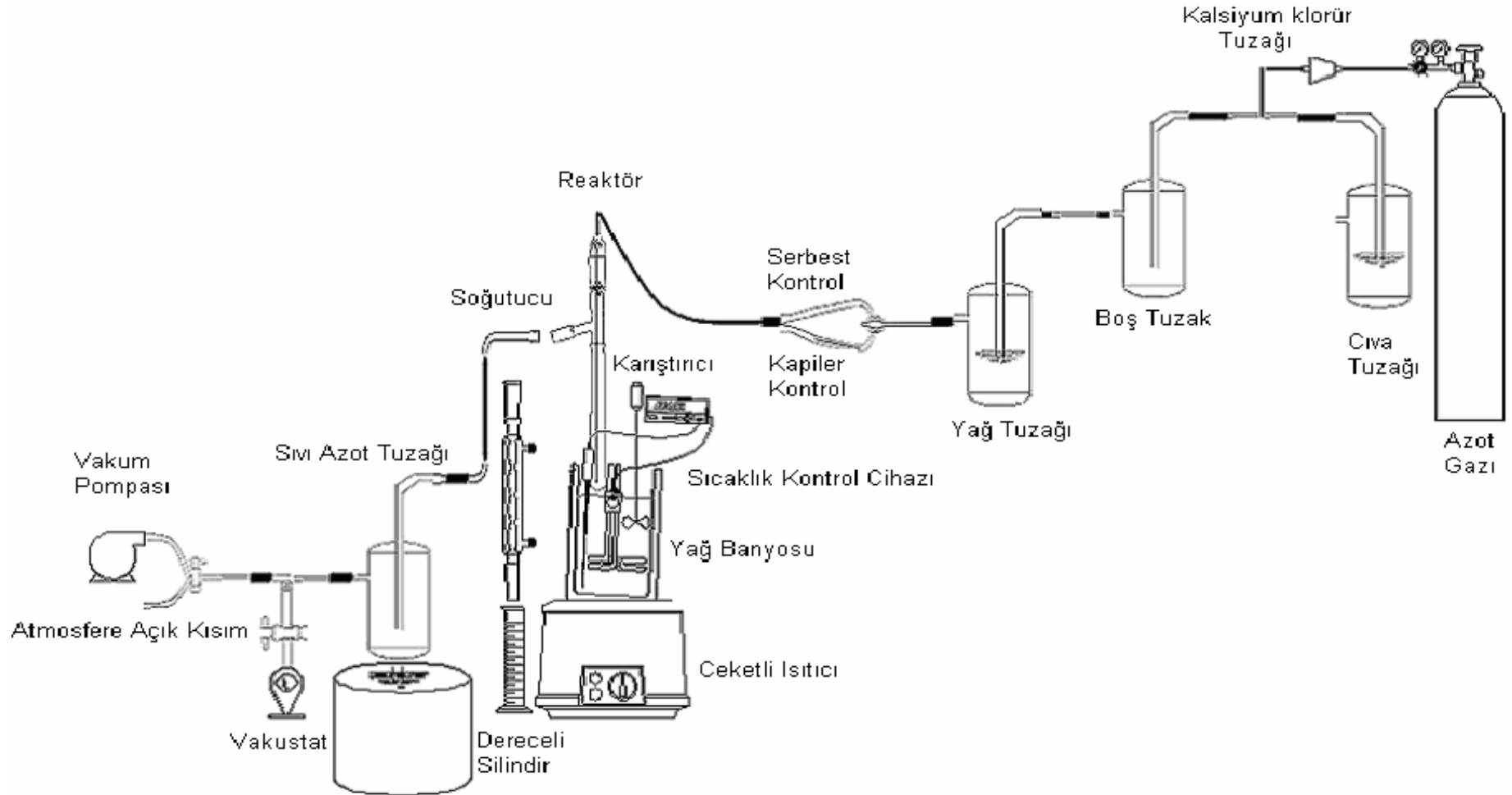
Aromatik kopoliesterler, kondensasyon veya basamaklı büyüme polimerleşme tepkimeleri ile hazırlanmışlardır. En önemli yöntem, aromatik fenollerin türevlerinin aromatik karboksilik asitlerle eriyik içinde tepkime vermesidir. Bu tepkime, ayrıca 'transesterifikasyon' veya kondensasyon yan ürünü olarak asit üreten 'asidoliz' tepkimesi olarak da adlandırılır. Tepkime tersinirdir ve monomer karışımının erime sıcaklığının üzerinde gerçekleşen tepkimeden çıkan yan ürün vakum altında uzaklaştırılır. Böylece, polimerin molekül ağırlığının artırılması sağlanır. Bu tür tepkimelerde, polimer zincirindeki monomer alt birimlerinin gelişigüzel dağılımı için, başlangıç sıcaklığını yüksek tutmak önemlidir⁽⁵⁾.

2.2.2.2. Kopoliester Sentezi

Kondensasyon tepkimesi için kurulan deney düzeneği Şekil 2.1' de gösterilmiştir. Sıcaklık kontrol cihazına bağlı 1 litrelik ceketli ısıtıcı içerisine 1 litrelik banyo yerleştirildi. Isı kaybını önlemek için banyo cam elyafı ve alüminyum folyo ile sarıldı. Banyonun içine yüksek sıcaklığa dayanıklı silikon yağı konuldu. Banyonun sıcaklığı sıcaklık kontrol cihazı ile 280°C' a ayarlandı. Homojen ısı dağılımını sağlayabilmek için silikon sürekli karıştırıldı. 250 mm uzunluğunda ve 35 mm çapındaki cam reaktöre, TA, HKDA, p-ABA monomerleri ile PET poliesteri alındı. Ayrıca tepkime ortamına yaklaşık monomer miktarının kütleye iki katı olacak şekilde glasiyel asetik asitten 28-30 mL eklendi. Tepkime oksijene duyarlı olduğundan ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için en az üç kez süpürme işlemi uygulandı. Bu işlem için, şekildeki sistemden azot gazı 5 dakika süre ile geçirildi. Daha sonra sistemde

vakum pompasına giden musluk kapatılarak azot gazının sistem içerisine dolması sağlandı. Bu sırada yağ tuzağından geçen azot gazı, dakikada yaklaşık 60-80 kabarcık olacak şekilde ayarlandı. Sistem tamamen azot gazı ile dolduğunda cıva tuzağında bir kapiler yükselme gerçekleşti. Bu esnada cıvanın diğer tuzaklara kaçmamasına dikkat edildi ve bu amaç için boş tuzak kullanıldı. Cıva tuzağındaki kapiler yükselme belli bir düzeye gelince vakum motorunun musluğu açılarak azot gazı sistemden uzaklaştırıldı. Bu işlem gerçekleşirken sıçramaları engellemek için kapiler kontrol musluğu sisteme açık tutuldu. Daha sonra sistem vakum motoruna kapatılıp tekrar azot gazının dolması sağlandı. Bu işlem üç kez tekrarlandı. Azot geçişini sağlayan musluk serbest kontrol konumuna alındı. Sistem vakum motoruna kapatıldı. Sıvı azot tuzağı söküldü bunun yerine soğutucu sistemi takıldı. Bu sırada sistemden dakikada yüz kabarcık olacak şekilde azot gazı geçirildi. Tepkimeyi başlatmak amacıyla reaktör ön ısıtma yapılmış (280 °C sıcaklıkta) silikon banyosuna daldırıldı. Tepkimenin başlangıç zamanı kaydedildi. Ortama fazladan ilave edilen asetik asit kaynamaya başladı ve geri soğutucudan geçirilerek dereceli silindirde toplandı. Yaklaşık 30-32 mL asetik asit toplandı (eklenen + yan ürün), bu sırada yağ banyosunun sıcaklığında bir miktar düşme gözlemlendi. Monomerlerden p-ABA ve HKDA asetik asitin kaynama noktasında tamamen, TA ise az çözüldü. Eriyik halindeki monomer karışımı reaktördeki çelik boru aracılığıyla doğrudan tepkime ortamından geçen azot gazı yardımıyla karıştırıldı. Ayrıca tepkimenin ilerleyen safhalarında kısa periyotlarla, esnek silikon yapıştırıcı ile cam reaktöre tutturulmuş vakum hortumuna geçirilen çelik boru aracılığı ile elle müdahale edilerek karıştırma işlemi yapıldı. Tepkime sırasında karışımın rengi önce

açık sarıdan sarıya, sonra krem rengine döndü. 55 dakika sonra azot gazının geçişi durduruldu. Sistemden geri soğutucu sökülerek tekrar sıvı azot tuzağı takıldı. Daha sonra sistem vakuma çok yavaş ve kontrollü açılarak pompalandı. Hızlı ve kontrolsüz yapılan vakum, polimerleşmeyen monomer ve oligomerlerin süblimleşmesine ve verimin düşmesine neden olabilir. Sıvı azot tuzağının altına devar kabı konularak sıvı azotla dolduruldu. Bu işlem sırasında reaktörden azot gazının geçişi engellendi. Ara sıra çelik boru esnek silikonlu kısımdan döndürülerek karıştırıldı. Tepkime için gerekli süre olan 5 saat beklendi. Süreye bağlı olarak polimerin eriyik haldeki viskozitesindeki belirgin artış elle hissedilebilir seviyeye ulaştı. Ortamın basıncındaki düşüş bir vakustat (basınç ölçer) yardımıyla ölçüldü. 5 saatlik sürenin sonunda, çelik borunun açılması için reaktöre 15-20 saniye süre ile azot gazı verildi. Daha sonra reaktörün altındaki banyo çekilerek yerine sıvı azot banyosu yerleştirildi. Bu şekilde yapılan soğutma işlemiyle tepkime durduruldu. Soğuyan reaktör kırılarak polimer alındı, ışık ve nemden korunacak şekilde saklandı.



Şekil 2.1. Polimer sentezinde kullanılan polikondensasyon sisteminin görünüşü.

2.3. Karakterizasyon Yöntemleri

2.3.1. Çözelti Viskozimetrisi

Aromatik kopoliesterler için kullanılan çözücüler genel olarak, trifloro metansülfonik asit, 3,5-bis(triflorometil) fenol, p-floroasetik asit ve trifloroasetik asit/diklorometan (TFAA/DKM), fenol/tetrakloro etan⁽¹⁰⁾, pentaflorofenol⁽³³⁾, TFA/kloroform⁽⁴⁴⁾, gibi asit grubu içeren çözücülerdir. Bu çalışmada viskozite ölçümleri için, çözücü olarak TFAA/DKM karışımı (30:70 v/v) kullanıldı. Polimer çözeltilerinin derişimi 0,4-0,6 g/dL olacak şekilde, oda sıcaklığında, 10 mL' lik balon jöjelerde 1-3 saat bekletilerek ve belli aralıklarda çalkalanarak hazırlandı. Ölçümler için Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Çözelti viskozimetreye, akış borusu az miktarda çözeltiyle yıkanmış cam pamuğu ile kapatılmış bir huni yardımıyla, süzülerek alındı. Her bir polimer örneği için 25 °C' da, dört seyreltme işlemi sonunda akış süreleri ölçüldü. İlk ölçümden sonra, her seyreltme işlemi için çözeltiliye üç mL çözücü ilave edildi. Çözücü için akma süresi 70 saniye olarak ölçüldü. Viskozite değerlerinin hesaplanması için kullanılan eşitlikler aşağıda verilmiştir.

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c = [\eta] + K[\eta]^2c \quad \text{Huggins eşitliği} \quad [2.1]$$

$$\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/c = [\eta] - \beta[\eta]^2c \quad \text{Kreamer eşitliği} \quad [2.2]$$

η_{red} : İndirgenmiş (reduced) viskozite (dL/g)

η_{inh} : İnherent viskozite (dL/g)

$[\eta]$: İntrinsik viskozite(dL/g)

η_{rel} : Bağıl (relatif) viskozite

η_{sp} : Özgül (spesifik) viskozite

c : Derişim (g/dL)

K : Huggins sabiti

β : Kraemer sabiti

Bu çalışmada intrinsik viskozite değerleri, Huggins eşitliği kullanılarak η_{sp}/C değerleri c' ye karşı grafiğe geçirilerek elde edilen doğruların ekstrapolasyonundan elde edilen noktalardan ($c \rightarrow 0$) hesaplandı⁽³⁸⁾.

2.3.2. Geniş Açılı X-ışını Saçılımı Yöntemi

X-ışınları saçılımı, maddelerde düzenli olarak konumlanmış atom ve moleküllerin kristal yapılarının ve kristal yapı miktarının incelenmesinde çok faydalı bir teknik olmuştur. Polimerlerde iç düzenlilik için, polimer zincirinin düzenli bir yapıda olması ve zincir yığınlarının da düzenli olması gerekir. Polimerler için yapılan X-ışını analizlerinde de genellikle, polimerin kristal, amorf veya yarı kristal yapıda olup olmadığına bakılır. Yaygın olarak X-ışını difraktogramlarından yüzde kristal miktarları da hesaplanır.

Polimer örneğinden geçerek saçılan X-ışınları, fotoğraf filmleri veya elektronik hesaplayıcı ve detektör kullanılarak elde edilen difraktogramlar yardımıyla saptanabilir. Fotoğraf yöntemi ile, genellikle kalitatif incelemeler yapılır. Fakat bu tür fotoğraflardan hesaplanan yansıma açılarının değerleri ve kristal düzlemler arasındaki uzaklık değerleri çok hassas sonuçlar vermemektedirler. Bu yöntem, polimer örnekleri ile bu örneklerden elde edilebilecek polimer elyafının X-ışını fotoğraf görüntülerinin karşılaştırılması durumunda çok sık başvurulmuş bir yöntem olmuştur⁽⁵⁾. Difraksiyon (saçılım)

yönteminde; Bragg eşitliğinden, Bragg açısı (θ) ve düzlemler arasındaki uzaklık (d) değerlerini en hassas bir şekilde elektronik cihazlarla ölçmek mümkün olmuştur.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Bragg eşitliği}) \quad (2.3)$$

n : Yansıma derecesi

λ : Monokromatik X-ışınlarının dalga boyu

d : Kristal içinde, paralel atomik düzlemler arasındaki uzaklık

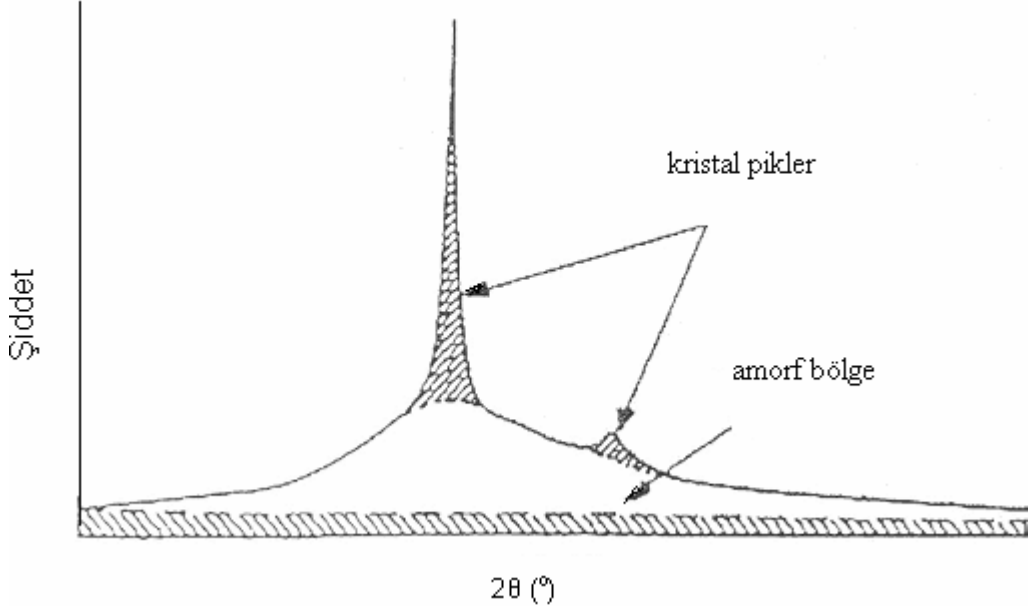
θ : Bragg açısı

Bu çalışmada geniş açılı X-ışını saçılımı (WAXD) difraktogramları için Rigaku Miniflex cihazı kullanıldı. Nikel filtre, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) 38 kV voltajda ve 16 mA akımda kullanıldı. Toz haline getirilen polimerlerin difraktogramları $2\theta=5^\circ$ ile $2\theta=35^\circ$ aralığında 60 dakika süreyle çekildi. Polimer örneklerinin kristal yüzdeleri, milimetrik kağıda çizilmiş difraktogramlardaki kristal pik alanı (I_k), toplam pik alanına ($I_k + I_a$) oranlanarak hesaplandı^(57,58).

$$\% \text{ Kristal miktarı} = [I_k / (I_k + I_a)] \quad [2.4]$$

I_k :Kristal bölgenin alanı

I_a :Amorf bölgenin alanı



Şekil 2.2. X ışını toz difraktogramında kristal ve amorf bölgelerin tespiti.

2.3.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Diferansiyel taramalı kalorimetri, termotropik sıvı kristal kopoliesterlerde ve kopoliester elyaflarında, camsı geçiş (T_g) ve erime (T_e) gibi geçiş sıcaklıklarının ve bu sıcaklıklardaki spesifik entalpi değişimlerinin hesaplanmasında kullanılan en önemli yöntemlerden birisidir.

Bu çalışmada kalorimetrik ölçümler için, Du Pont 910 S.V4.1 diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) cihazı kullanıldı. DSC hücrelerinin kalibrasyonu, saf İndiyum metalinin erime noktası ve erime ısısına göre yapıldı. Termogramları alınacak kopoliester örnekleri 5-8 mg arasında tartılarak hazırlandı. Taramalar 30–390 °C arasında 10 °C/dakika akış hızında azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

2.3.4. Isıtma Tablalı Polarize Işık Mikroskobu Yöntemi

Isıtma tablalı polarize ışık mikroskobu, DSC ile birlikte, geçiş sıcaklıklarını ve özellikle nematik mezofaz oluşturan termotropik polimerleri tanımlamak için kullanılan en önemli cihazdır^(1,4). Isıtma tablası üzerinde iki cam lamel arasına konulan ve doğrudan sıvı kristal faza geçiş yapan polimer eriyiği bulanık bir hal alır. Bu hal sıvı kristal davranışın en basit göstergesidir ve dışarıdan gözlemlemek mümkündür⁽³²⁾. Fakat, sıvı kristal fazın en iyi şekilde karakterizasyonu, ısıtma tablalı polarize ışık mikroskobu ile yapılır. Bu çalışmada, kopoliesterlerin sıvı kristal davranışını tespit etmek için kullanılan ısıtma tablasının maksimum sıcaklığı 430 °C olup, sıcaklık kontrolü için Elimko 200 sıcaklık kontrol cihazı kullanıldı. Gözlemler, polimerlerde yüzey oksitlenmesini önlemek amacıyla, önceden ısıtılmış iki cam lamel arasına ince bir film halinde yayılarak gerçekleştirildi. Erime sıcaklıkları ve kristal-nematik geçiş sıcaklıklarının tespiti için ısıtma işlemine oda sıcaklığından itibaren başlandı. Isıtma hızı sıcaklığın yükselmesi ile bir düşüş göstermiştir. Dolayısıyla, yavaş ısıtma hızında, ortamın sıcaklığı istenen değere ulaşana kadar, polimerlerin morfolojisi uzun süreli ısıtma işlemi ile değişebilir. Bu nedenle ısıtma tablasının sıcaklığı istenen sıcaklığa ayarlandıktan sonra, nematik faz ve izotropik faza geçiş gözlemleri gerçekleştirildi. Nematik fazdan izotropik faza geçiş sıcaklığı, hem dışarıdan gözlemle bulanık halin kaybolmaya başladığı sıcaklık, hem de polarize mikroskopta moleküllerin düzenliliğinin ve dolayısıyla renklerin kaybolmaya başladığı iki fazdan (izotropik ve anizotropik) oluşan ve siyah görüntünün belirdiği sıcaklık olarak tespit edildi. Polarize mikroskoptan görüntüler, farklı sıcaklık değerlerinde,

Nikon marka bir kamera ve 35 mm 400 ASA KODAK filmi kullanılarak kaydedildi.

3. ARAŞTIRMA BULGULARI

3.1. Kopoliesterlerin Sentez Sonuçları

Eriyik polikondensasyon yöntemi izlenerek, vakum ortamında, 280 °C sabit sıcaklıkta, 5 saatlik süre ile, p-ABA, HKDA, TA ve PET birimlerinden oluşan, bir dizi gelişigüzel kopoliesterin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Tepkime ortamından geçirilen azot gazı yardımıyla, hem karışımın gaz basıncıyla karıştırılması sağlanmış, hem de ortamdaki asetik asitin kolayca süpürülmesi ve damıtılması hızlandırılmıştır. Sentezlerin tümünde tepkime ortamına monomerlerin ağırlıkça iki katı kadar glasiyel asetik asit eklendi. Bu şekilde, tepkime ortamında TA' nın kısmi olarak diğer monomerlerin de tamamen çözünmesi ile önemli oranda homojen bir karışım sağlanmış oldu. Homojen ısı dağılımını sağlamak için karıştırma işlemi mekanik olarak desteklenmiştir. Bunun için, silikon yağ banyosu karıştırılırken, ara sıra elik boru esnek silikonlu bölgeden tutularak reaktör karıştırılmıştır.

Elde edilen kopoliesterlerin % verimleri ve renkleri izelge 3.1' de verilmiştir. Çizelge 3.1' de görüldüğü gibi kopoliesterlerin tamamı % 80-95 arasında değişen oldukça yüksek verimle elde edilmiştir.

Çizelge 3.1. Kopoliesterlerin sentezinde verim ve polimer rengi.

Polimer Kodu	Verim (%)	Renk
30PHT/70PET	90	Krem-Gri
40PHT/60PET	92	Krem
50PHT/50PET	87	Krem
60PHT/40PET	89	Krem
70PHT/30PET	85	Kahve
100PHT	95	Koyu Kahve

Sentez sırasında, kopoliesterlerin eriyik viskozitelerinde, zamana bağlı olarak düzenli bir artış gözlenmiştir. Özellikle 4 saatlik sürenin sonunda tepkime ortamının katılaştığı ve mekanik karıştırmanın çok zorlaştığı tespit edilmiştir. Bütün sentezlerde tepkime sonu basıncı vakustat cihazı ile ölçülmüş ve 0,10-0,15 mm Hg arasında değişen düşük değerlere ulaşılmıştır. Ayrıca, bileşiminde %50 ve daha fazla mol oranında doğrusal aromatik yapıdaki p-ABA, HKDA, TA monomer birimleri içeren 100PHT dışındaki kopoliesterlerde, karıştırma sırasında termotropik sıvı kristal davranışın ilk belirtisi olan ve renk açılması ile tanımlanan kayma incelmesi⁽⁵⁾ çok açık bir şekilde gözlenmiştir.

3.2. Kopoliesterlerin Karakterizasyon Sonuçları

3.2.1. Çözelti Viskozimetrisi Ölçüm Sonuçları

Trifloroasetik asit ve diklorometan karışımında (30:70 v/v) çözünen polimerler için hesaplanan intrinsik viskozite değerleri Çizelge 3.2' de gösterilmiştir.

Çizelge 3.2. Kopoliesterler için hesaplanan intrinsik viskozite değerleri.

Polimer Kodu	İntrinsik Viskozite [η] (dL/g)
30PHT/70PET	0,17
40PHT/60PET	0,20
50PHT/50PET	0,25
60PHT/40PET	0,31
70PHT/30PET	0,37
100PHT	Tamamen çözünmedi
100PET	0,62

100PHT polimeri hariç bütün kopoliesterler ve PET tanecikleri, çözücü karışımında oda sıcaklığında tamamen çözünmüştür. Ayrıca, PET oranının artırılmasıyla çözünmenin daha kısa sürede gerçekleştiği gözlenmiştir.

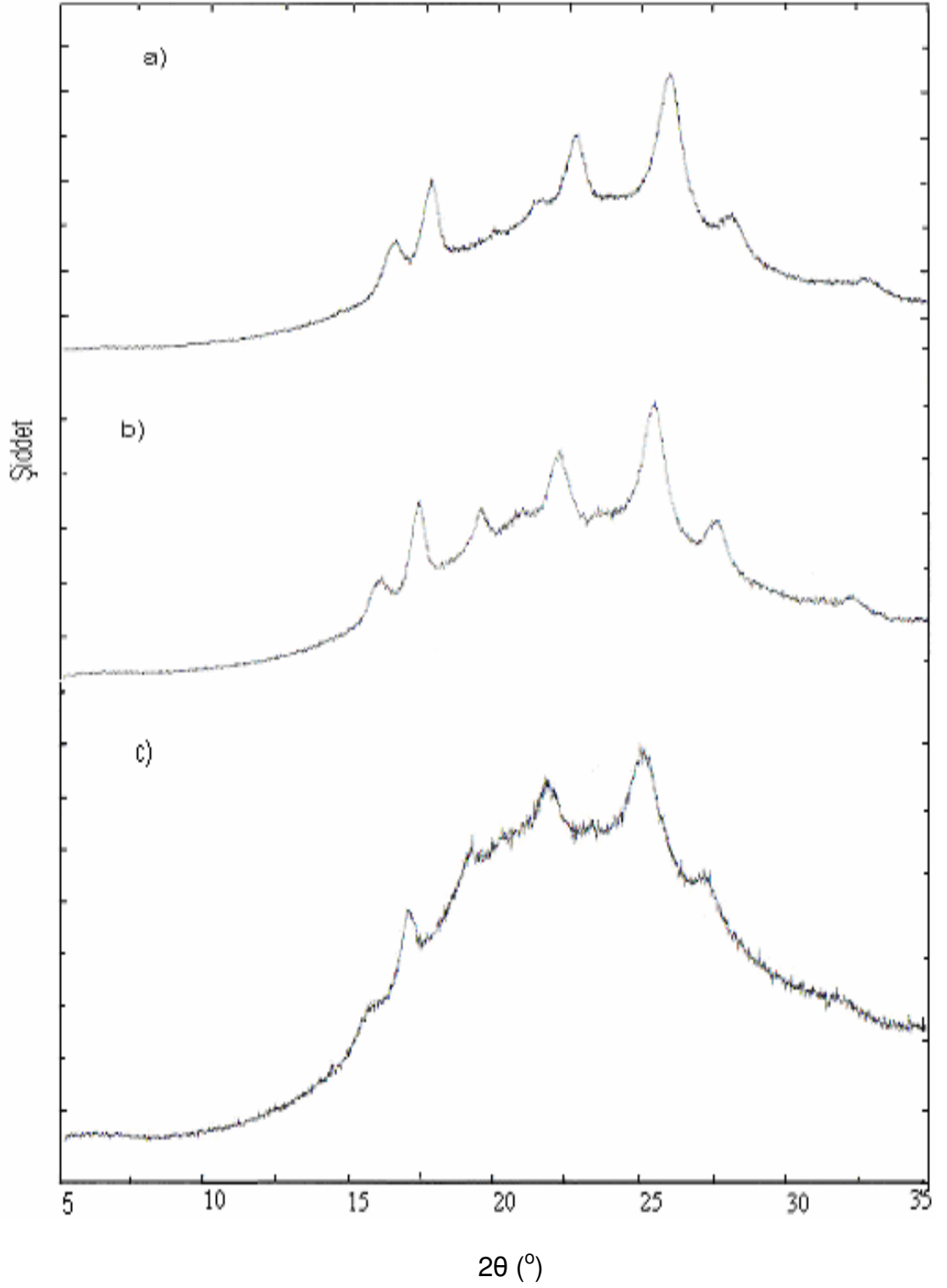
Genel olarak, polimer zinciri içinde aromatik yapıdaki birimlerin mol oranındaki artışa paralel olarak viskozite değerlerinde kayda değer bir artış gözlenmiştir. %30 mol oranında p-ABA/HKDA/TA içeren polimer için intrinsik

viskozite değeri 0,17 dL/g iken, bu değer %70 mol oranında p-ABA/HKDA/TA içeren polimer için maksimum değer olan 0,37 dL/g' a kadar yükselmiştir. Başka bir deyişle, aromatik grupların mol oranı yaklaşık %40 arttırıldığında, intrinsik viskozite değeri yaklaşık %120 artmıştır.

3.2.2. Geniş Açılı X-ışını Saçılımı Analiz Sonuçları

Sentezlenen kopoliesterlerin WAXD difraktogramları Şekil 3.1' de verilmiştir. Difraktogramlardan elde edilen yansıma açıları (2θ), kristal düzlemler arasındaki uzaklıklar (d aralıkları) ve pik alanlarından hesaplanan kristal miktarları Çizelge 3.3' de gösterilmiştir.

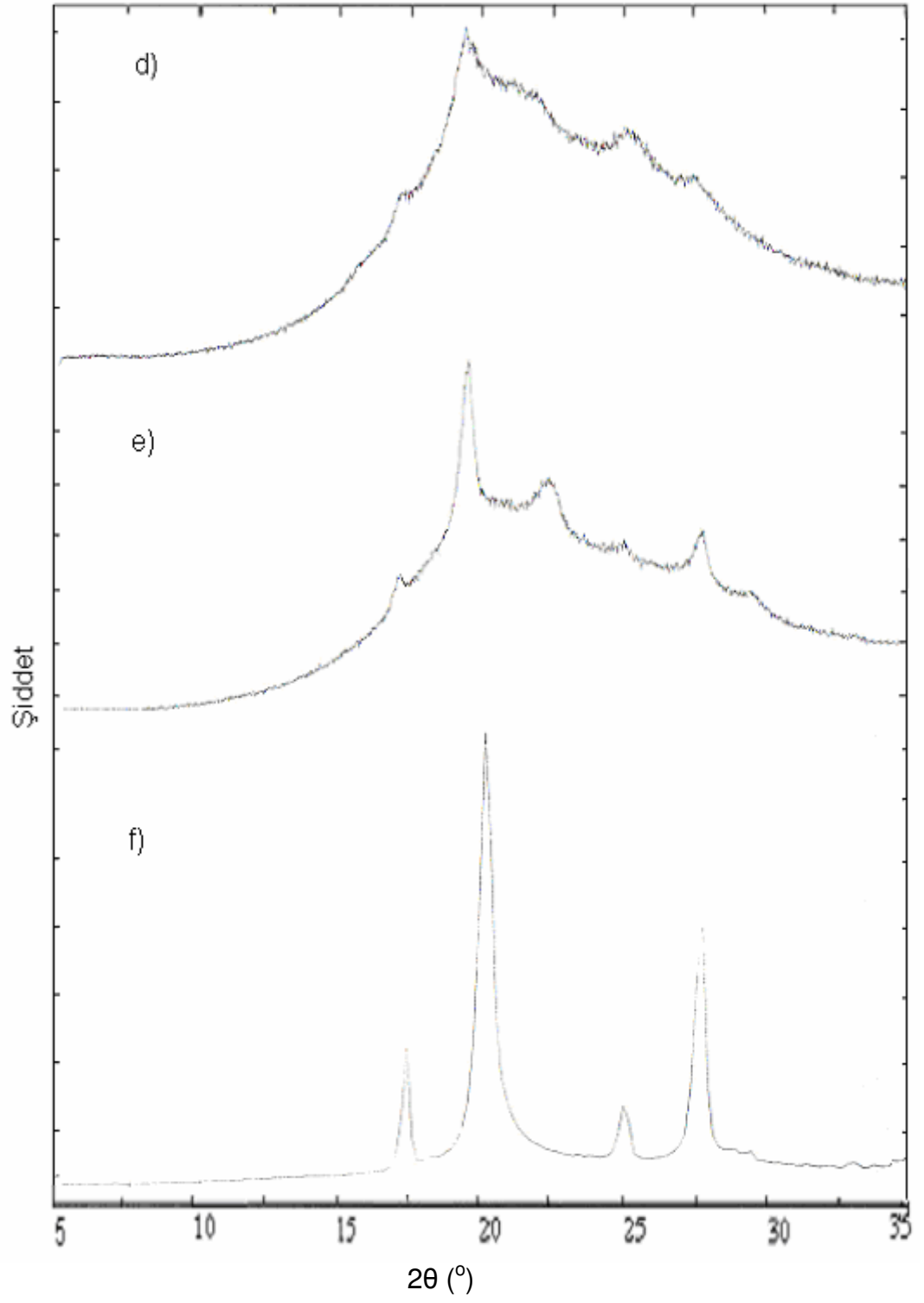
Polimer zinciri içindeki aromatik grupların oranına paralel olarak kristal miktarında düzenli bir düşüş gözlenmiştir. 30PHT/70PET kopoliesteri için difraktogramda tespit edilen ve 2θ değeri $26,1^\circ$, d değeri $3,41 \text{ \AA}$ olan pikin şiddeti, polimer zinciri içindeki doğrusal aromatik birimlerin miktarındaki artışa paralel olarak azalmıştır. Buna karşılık, 70PHT/30PET kopoliesterinde 2θ değeri $19,5^\circ$ ve d değeri $4,55 \text{ \AA}$ olan pik şiddeti, polimer zinciri içinde PET miktarındaki artışa paralel olarak azalmış ve 30PHT/70PET kopoliesterinde hemen hemen kaybolmuştur. Ayrıca, 100PHT kopoliesterinde, zincirin tamamen doğrusal aromatik birimlerden oluşması nedeniyle bu pikin şiddeti daha da artmıştır.



Şekil 3.1. Kopoliesterlerin WAXD Difraktogramları.

a) 30PHT/70PET **b)** 40PHT/60PET **c)** 50PHT/50PET **d)** 60PHT/40PET

e) 70PHT/30PET **f)** 100PHT



Şekil 3.1. (devam).

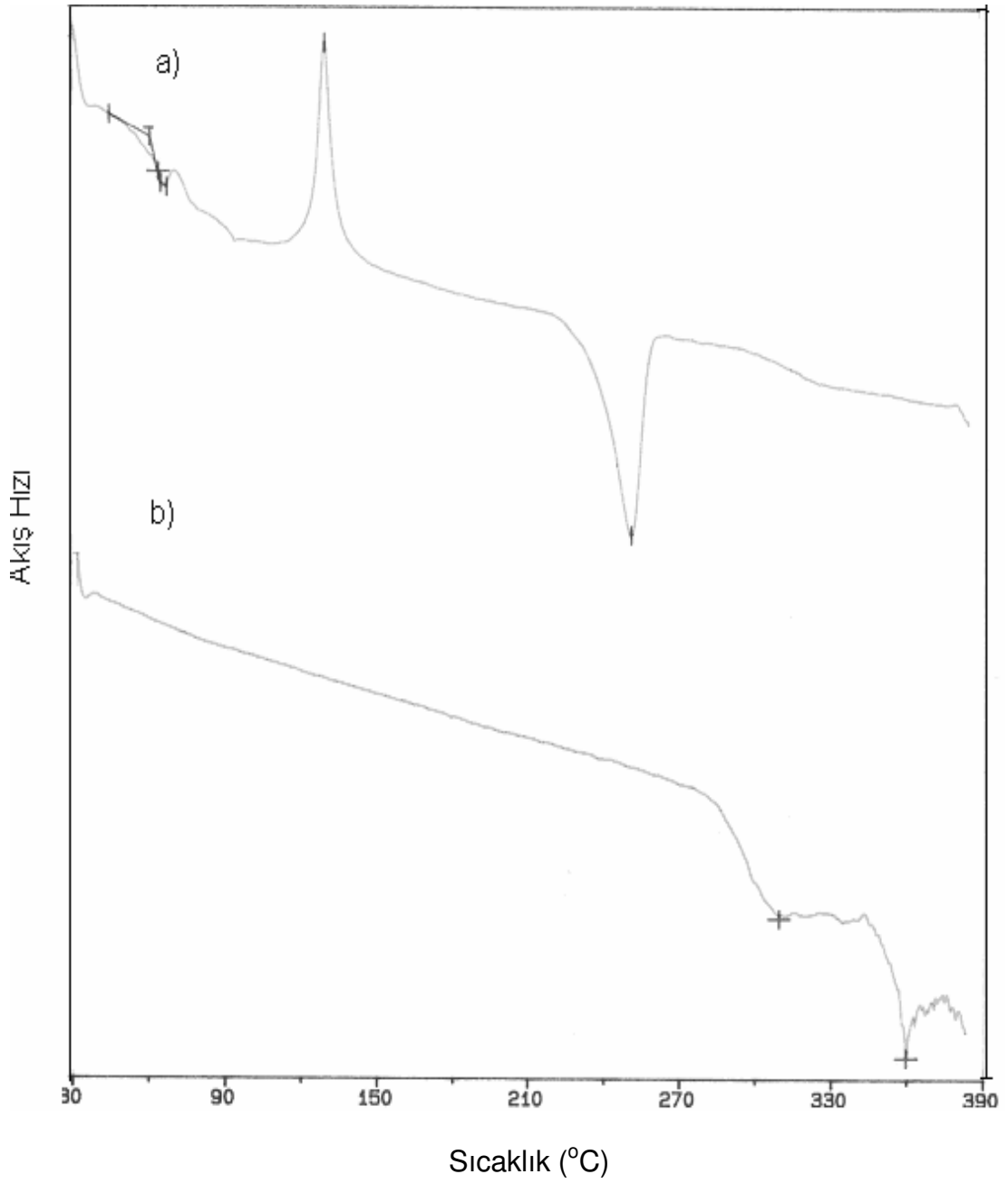
Çizelge 3.3. Kopoliesterlerin WAXD difraktogramlarından elde edilen yansıma açıları (2θ), d aralıkları pik şiddetleri ve genişlikleri, kristal miktarları.

Polimer Kodu	2θ (°)	d Aralığı (Å)	Pik Şiddeti ve Genişliği	Kristal Miktarı (%)
30PHT/70PET	16,6-17,9 21,7-22,9 26,1-28,2 32,8	5,33-4,96 4,09-3,88 3,41-3,16 2,73	O.Ş-G,Ş-G, Z-G,Ş-G, Ş-G,Z-G, Z-G	23,8
40PHT/60PET	15,9-17,4 19,5-21,8 22,4-22,6 25,6-27,6 32,5	5,58-5,09 4,56-4,07 3,96-3,92 3,48-3,23 2,75	O.Ş-G,Ş-G, O.Ş-G,Z-G, Ş-G,Z-K, Ş-G,O.Ş-G, Z-G	21,6
50PHT/50PET	17,1-19,2 21,9-25,1 27,2-31,9	5,19-4,61 4,06-3,54 3,27-2,80	O.Ş-G, Z-K, O.Ş-G, O.Ş-G,Z-G, O.Ş-G	13,6
60PHT/40PET	17,3-19,5 25,2-27,5	5,11-4,55 3,53-3,25	Z-G, Ş-G, O.Ş-G, O.Ş-G	10,8
70PHT/30PET	19,7-22,5 25,0-27,9 29,4	4,51-3,95 3,56-3,19 3,03	Ş-G,O.Ş-G Z-G,O.Ş-G Z-G	10,5
100PHT	17,4-20,2 25,2-28,0	5,09-4,39 3,53-3,18	Ş-G,Ç.Ş-G Ş-G,Ç.Ş-G	46,5

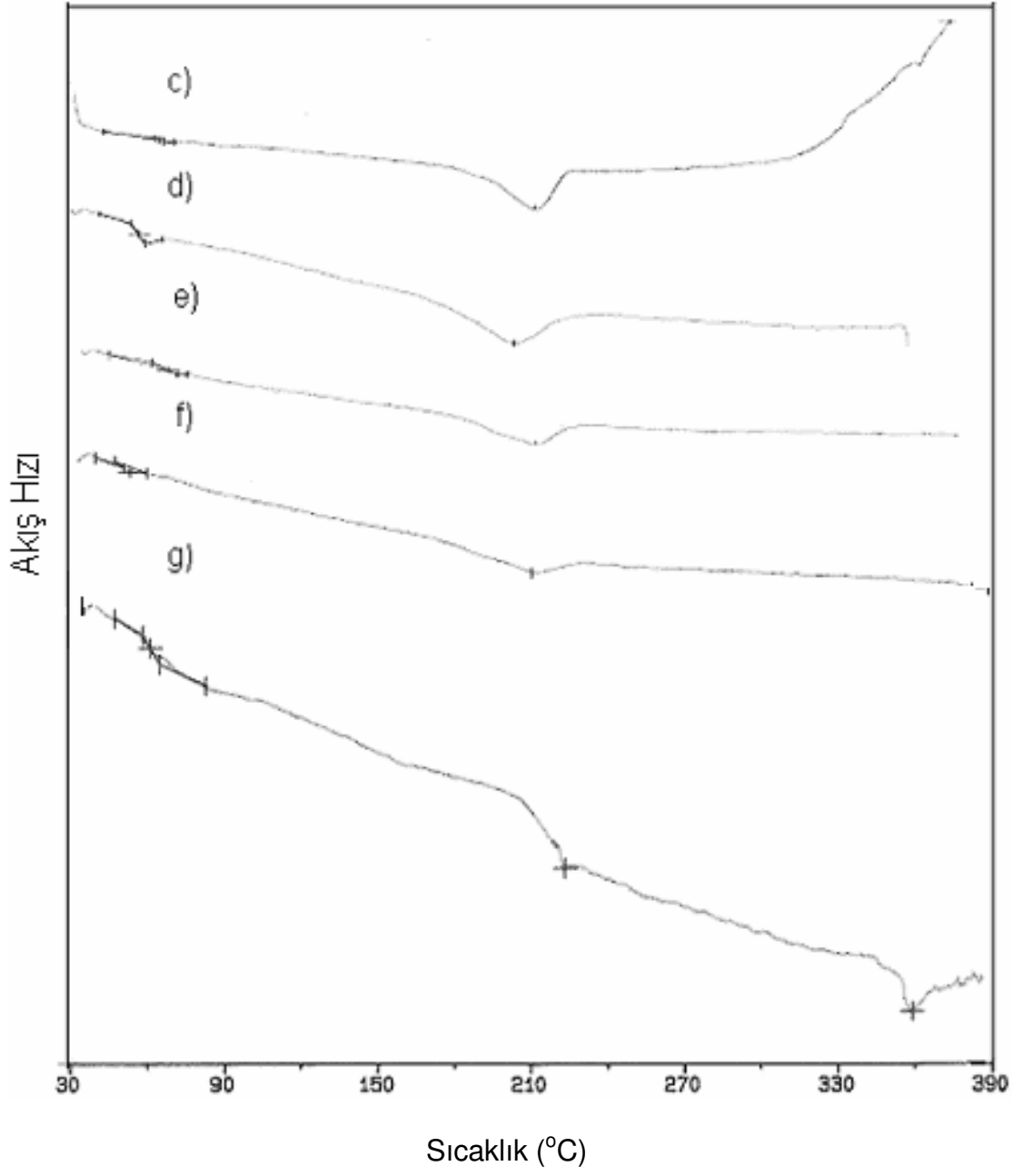
Ç.Ş: Çok Şiddetli, O.Ş: Orta Şiddetli, Ş: Şiddetli, Z:Zayıf, G: Geniş, K: Keskin

3.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri Analiz Sonuçları

Kopoliesterlerin DSC termogramları Şekil 3.2' de, gözlenen camsı geçiş sıcaklıkları (T_g), erime sıcaklıkları ve spesifik erime entalpileri (ΔH_e) Çizelge 3.4' de verilmiştir. Bu sonuçlara göre, T_g değeri PET kopoliesteri için 63 °C iken, PET ve p-ABA, HKDA, TA birimleri ile farklı bileşimlerde elde edilen kopoliesterlerin T_g değerleri 52-67 °C arasında değişmiştir. Genel olarak, 60PHT/40PET kopoliesteri için elde edilen değer (52 °C) hariç, diğer kopoliesterlerde bu değerlerin birbirine yakın olması, polimer zinciri içinde PET oranına bağlı olarak esnek alifatik grupların (-CH₂CH₂-) oranının değişmesinin T_g değerlerine kayda değer bir etki yapmadığını göstermektedir.



Şekil 3.2. Kopoliesterlerin DSC Termogramları. a) 100PET b) 100PHT
c) 30PHT/70PET d) 40PHT/60PET e) 50PHT/50PET f) 60PHT/40PET
g) 70 PHT/30PET



Şekil 3.2. (devam)

Çizelge 3.4. Kopoliesterlerin DSC sonuçları.

Polimer Kodu	T _g (°C)	T _e (°C)	ΔH _e (J/g)
30PHT/70PET	64	216	39,4
40PHT/60PET	58	208	26,9
50PHT/50PET	67	214	18,8
60PHT/40PET	52	209	10,4
70PHT/30PET	58	220, 355	4,16
100PHT	-	309, 359	-
100PET	63	250	35,1

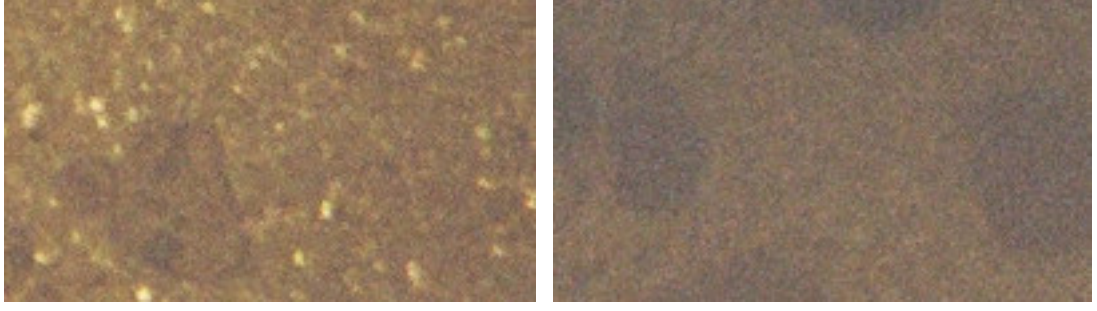
3.2.4. Isıtma Tablalı Polarize Mikroskop Sonuçları

İki cam lamel arasında, erime sıcaklıklarında ince bir film tabakası oluşturacak şekilde yayılarak hazırlanan örneklerin normal nematik faz görüntüleri ve izotropik faza geçiş görüntüleri Şekil 3.3' de gösterilmiştir. Polarize mikroskop sonuçlarına göre sentezlenen kopoliesterlerden 50PHT/50PET, 60PHT/40PET, 70PHT/30PET, oldukça geniş bir sıcaklık aralığında (180-320 °C) termotropik sıvı kristal davranışı göstermişlerdir.

Isıtma tablalı polarize mikroskopta tespit edilen kristal-nematik geçiş sıcaklıkları (T_{k→n}), nematik-izotropik geçiş sıcaklıkları (T_{n→i}), Çizelge 3.5' de verilmiştir.

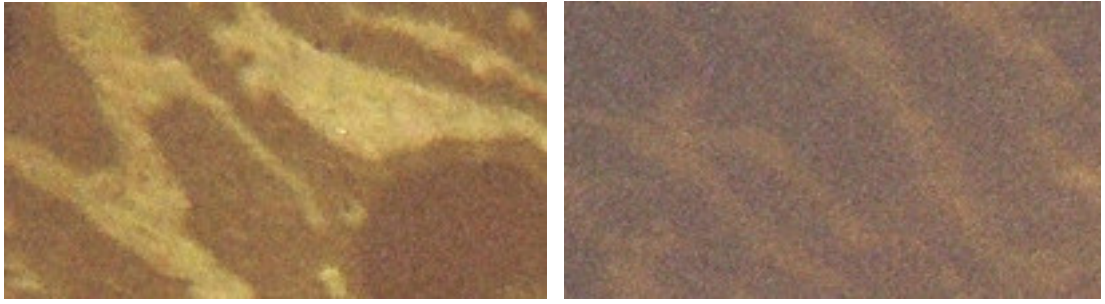
Nematik fazda, moleküller arası etkileşimlerin bir sonucu olan moleküler yönelmelerin ve düzenliliklerin neden olduğu renkli ve parlak yansımalar, izotropik fazda ise nematik fazdaki bu görüntülerin, moleküller

arası yönlenmelerin ve düzenliliklerin kaybolmasının bir sonucu olarak siyah veya koyu kahverengiye dönüştüğü gözlenmiştir. Ayrıca, bu özellik, bulanık bir eriyik görünümünde olup, bu eriyik basınç değişikliğine uğradığında parlama ve kayma incilmesi çıplak gözle izlenmiştir.



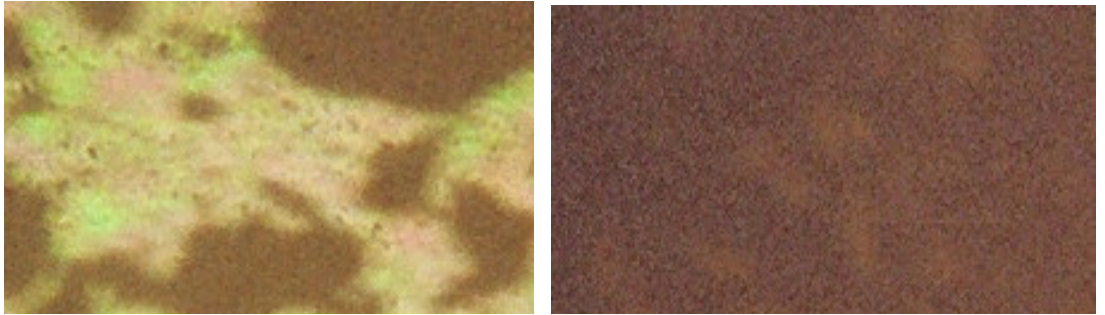
a)

b)



c)

d)



e)

f)

Şekil 3.3. Sıvı kristal davranışı gösteren kopoliesterlerin polarize mikroskopta nematik ve izotropik faza geçiş görüntüleri. a) 50PHT/50PET, 250 °C, nematik faz b) 50PHT/50PET, 295 °C, izotropik faz c) 60PHT/40PET, 260 °C, nematik faz d) 60PHT/40PET, 340 °C, izotropik faz e) 70PHT/30PET, 280 °C, nematik faz f) 70PHT/30PET, 330 °C, izotropik faz

Çizelge 3.5. Kopoliesterlerin ısıtma tablalı polarize mikroskopta tespit edilen bazı özellikleri.

Polimer Kodu	T_{k→n} (°C)	T_{n→i} (°C)
30PHT/70PET	-	-
40PHT/60PET	-	-
50PHT/50PET	180	280
60PHT/40PET	190	310
70PHT/30PET	210	320
100PHT	-	-

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Kopoliester Sentezi

Eriyik polikondensasyon yöntemi izlenerek, vakum ortamında, 280 °C sabit sıcaklıkta, 5 saatlik süre ile, p-ABA, HKDA, TA ve PET birimlerinden oluşan, bir dizi gelişigüzel kopoliesterin sentezi oldukça yüksek verimle gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen % verim değerlerinin yüksek olması bir çok faktöre bağlıdır. Monomerlerden p-ABA, HKDA ve TA' nın simetrik ve doğrusal yapıları, bu monomerlerin tepkimesini elverişli hale getirmiştir. Çünkü, bu monomerler kristal yapıya daha kolay girerler. İyi bir kristallenme ve yüksek verim elde edebilmek için, HKDA ve TA' nın mol oranları literatürde eşit alınmıştır^(5,11,15,27,34). HKDA ve TA' nın tepkimesinden yan ürün olarak asetik asit oluşur. Bu tepkimede TA' nın hidroksil grubu ile HKDA' nın asetat grubu asetik asiti oluştururken; kalan kısımların (fragment) kondensasyonu sonucu polimerleşme gerçekleşir. p-ABA' nın sisteme katılması yapısal düzenliliği biraz daha artırır⁽⁵⁾. Doğrusal yapıya sahip olan p-ABA' nın asetat ve hidroksil grupları asidoliz sonucu kırılarak asetik asit oluşumuna katkıda bulunur. Kalan kısımlar, HKDA/TA sistemine katılarak polimerleşir. PET' in yan ürün oluşumuna herhangi bir katkısı yoktur. 100PHT kopoliesterinde yan ürün oluşumu en yüksek düzeyde olduğu halde iyi bir verimle sentezlenmiştir. Bunun sebebi, monomerlerin eşit oranlarda alınmasıdır. Ayrıca, PET' in bu sisteme katılmasıyla verim kaybı olmamıştır. Çünkü PET doğrusal yapıda

olup, kristaldir veya erimeden önce kolay kristallenir. Tepkime sıcaklığında PET' in kristal yapısı bozulur ve diğer monomerlerle tepkime verir.

Polimerleşme tepkimesinin tersinir, yan ürün oluşması nedeniyle, başlangıçta yavaş ve kontrollü bir şekilde yürümesi ve sonuçta daha gelişigüzel kopoliesterleri elde etme ihtimalinin artacağı düşünülmüştür^(12,31). Ayrıca, bu yolla süblimleşmeye bağlı madde kayıpları önlenerek verimin oldukça yüksek değerlere ulaşması sağlanmıştır. Literatürde çalışılan katı hal polimerizasyonlarında süblimleşmenin çok fazla olduğu⁽⁵⁶⁾ ve asetik asitin ortama ilave edilmesiyle monomerlerin süblimleşmesinin önemli ölçüde engellendiği bilinmektedir^(12,31).

Gelişigüzel kopoliesterlerin sentezlenmesi amacıyla, reaktör tepkime ortamına daldırılmadan önce tepkime ortamı 280 °C sıcaklığa ayarlandı. Bu ön ısıtma işlemi, tepkimenin çalışılan sıcaklıkta başlatılması ve sıcaklığın tüm polimerleşme boyunca sabit tutulmuş olması açısından önemlidir. Literatürde düşük sıcaklıklarda veya yavaş ısıtma hızlarında gerçekleştirilen sentezlerde blok kopolimerlerin oluştuğu bildirilmiştir^(3,31,32). Başlangıç tepkime sıcaklığının yüksek alınmasında, monomerlerin erime sıcaklığı, sıcaklığın tepkime hızına etkisi ve yan ürünlerin ortamdan kolayca uzaklaştırılması gibi değişik faktörler de dikkate alınmıştır.

4.2. Kopoliesterlerin Karakterizasyonu

4.2.1. Çözelti Viskozimetrisi

Sentezlenen polimerlerin aromatik karakterindeki artışa paralel olarak viskozite değerleri artmıştır. Diğer bir deyişle, PET' in % mol oranı arttıkça, PET zincirlerinin etkili bir şekilde kırılmasının ve kopolimerleşme hızının yavaş yürümesi sonucunda viskozite azalmıştır. Aynı zamanda bu etki, polimerlerin çözücü karışımında daha kısa sürede çözünmelerine neden olur. PET' in aromatik gruplar içeren p-ABA/HKDA/TA sistemine olan etkisi, bu sistemle ilgili yapılan çalışmalardan daha iyi sonuçlar vermiştir. Örneğin, aynı sistem üzerinde, aynı sürede sentezlenen ve PET yerine m-ABA içeren polimer, aynı çözücü karışımında çözünmemiştir. Ancak, tepkime süresi azaltılarak viskoziteleri ölçülmüştür⁽¹¹⁾. Bu çalışmadaki viskozite değerleri, genel olarak, polimerler için uygun değerde olup, işlenebilme kolaylığı açısından oldukça elverişli polimerlerin sentezlendiğini göstermektedir. Daha düşük değerlere ulaşabilmek için tepkime süresinin azaltılması veya daha yüksek değerler için daha uzun tepkime süreleri ve katalizörlü ortamlarda polimerleştirme önerilebilir.

4.2.2. Geniş Açılı X-Işını Saçılımı

Polimer zinciri içindeki aromatik grupların oranına paralel olarak kristal miktarında düzenli bir düşüş gözlenmiştir. 100PHT kopoliesterinde gözlenen keskin ve şiddetli pikler, sisteme belli oranlarda PET katılmasıyla pikin zayıflayarak taban yayılması gösterdiği saptanmıştır. Bu sonuca göre, %30, 40, 50 mol oranlarında eklenen PET, PHT sistemi içindeki zincir istiflenmesini

bir dereceye kadar önlemiştir ve daha gelişigüzel zincirler oluşturarak kristal miktarını düşürmüştür.

Polimer zinciri içerisinde doğrusal aromatik yapıdaki birimlerin artışına paralel olarak % kristal miktarlarında kayda değer bir düşüş gözlenmiştir. 30PHT/70PET için bu değer %23,8 iken 70PHT/30PET için %10,5 olarak hesaplanmıştır. Doğrusal-aromatik yapıdaki birimlerin artışına paralel olarak kristal miktarında gözlenen bu düşüş, bu birimlerin artışıyla beraber polimer zinciri içerisinde, kopolimerleşme tepkimesi sonucunda PET zincirlerinin daha etkili bir şekilde kırıldığı ve sonuçta daha gelişigüzel monomer dizilişine sahip polimerlerin elde edildiği söylenebilir. 100PHT kopolimerlerinin % kristal miktarının oldukça yüksek bir değer bulunması, diğer kopolimerlerdeki alifatik esnek (-CH₂CH₂-) grupların, gelişigüzel kopolimerleşme işlemi ile birlikte polimer zincirlerinin sık istiflenmesine ve dolayısıyla kristal miktarındaki artışa neden olduğunu göstermektedir.

4.2.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Farklı oranlarda PET ve doğrusal aromatik yapıdaki p-ABA, HKDA, TA birimleri içeren kopolimerlerin erime sıcaklıklarının oldukça uygun değerlerde olması monomer birimlerinin polimer zinciri içerisinde kopolimerleşme sonucu gelişigüzel dağıldığını göstermiştir.

Kopolimerlerin DSC termogramlarına göre; erime sıcaklıklarının (T_e), PET için 250 °C iken PET içermeyen ve tamamı aromatik yapıdaki birimlerden oluşan 100PHT kopolimeri için 309 °C ve 359 °C' da yüksek sayılabilecek sıcaklık değerlerinde iki farklı geçiş sıcaklığı gözlenmiştir.

Isıtma tablalı polarize mikroskopta 400 °C' a kadar yapılan incelemelerde, bu kopoliesterler için herhangi bir erime sıcaklığı tespit edilememiştir. Bu geçiş sıcaklıklarının muhtemelen polimer zincirlerinin yumuşamasına veya moleküller arası zayıf etkileşimlere sahip düşük oranda oligomer türü ve kristal yapıdaki birimlerin erimesine bağlı geçiş sıcaklıkları olduğu söylenebilir. PET ve p-ABA, HKDA, TA birimlerinden oluşan kopoliesterlerde erime sıcaklıklarının 216-220 °C arasında birbirine yakın değerler olarak DSC termogramlarından tespit edilmiştir. Diğer kopoliesterlerden farklı olarak, 70PHT/30PET kopoliesterinde 355 °C' da ikinci bir erime piki gözlenmiştir. Bu tür çoklu geçişlerin dört monomer biriminden oluşmuş bu tür polimerlerin kompleks yapısından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir⁽⁵⁹⁾. 70PHT/30PET kopoliesterinde doğrusal p-ABA, HKDA, TA arasında gerçekleşmesi muhtemel bir miktar kopolimerleşme, para süstitüe doğrusal grupların sık istiflenmesine ve yüksek oranda moleküller arası etkileşimler nedeniyle yüksek sıcaklıkta ikinci bir erime pikinin gözlenmesine sebep olduğu söylenebilir. %30-70 arasında PET ile p-ABA, HKDA, TA içeren bu kopoliesterlerin endüstriyel açıdan oldukça uygun erime sıcaklıklarına sahip olduğu tespit edilmiştir. T_e değerinin PET için 250 °C, 100PHT için polarize mikroskopta tespit edilememesi, ve bu monomer birimlerinin tamamını içeren kopoliesterlerde bu değer 208 °C' a kadar düşmesi, monomer birimlerinin polimer zinciri içinde kopolimerleşme ile gelişigüzel dağılımının bir sonucu olduğu söylenebilir. Bu sonuçlar, kopolimerleşme ile gelişigüzel monomer dağılımının polimerlerin erime noktalarını düşürmek için başvurulan yöntemlerin doğruluğunu desteklemektedir^(3,5,7,28).

Kopoliesterler için hesaplanan spesifik erime entalpileri (ΔH_e) PET birimlerindeki düşüşe paralel olarak azalmıştır. PET birimlerindeki düşüş WAXD sonuçlarına göre kopoliesterlerin % kristal miktarında da bir düşüşe neden olmuştur. Kristal miktarındaki bu düşüşle birlikte, kristal miktarına bağlı olan spesifik erime entalpilerindeki bu düşüş WAXD sonuçlarıyla uyum ve paralellik göstermiştir.

Bu kopoliesterlerin erime sıcaklıklarının PET ve 100PHT kopoliesterlerine göre düşük olması, işleme kolaylığı açısından bu tür polimerleri endüstriyel uygulamalar açısından önemli kılabilir.

4.2.4. Isıtma Tablalı Polarize Mikroskop

Sentezlenen sıvı kristal kopoliesterlerden %50 ve daha fazla mol oranında p-ABA, HKDA, TA doğrusal birimleri içeren kopoliesterlerin oldukça geniş bir sıcaklık aralığında (180-320 °C) kolay işlenebilir oldukları ve termotropik sıvı kristal davranışı gösterdikleri tespit edilmiştir. Düzenekle, azot atmosferinde çalışılmaması ve uzun süreli ısıtma işlemi uygulanması gibi sebeplerden dolayı polimerin morfolojisi değişebilir. Ayrıca, basınç altında moleküler yönlenmeler arttığından kristal yapı da değişebilir.

Bu kopoliesterlerin nematik faz sıcaklığındaki eriyiklerinin basınç altında ilave yönlenmeler kazandığı hem dışarıdan gözlemlenir hem de polarize mikroskopta tespit edilmiştir. Bu tür polimerlerde bu özellikten yararlanarak, endüstriyel uygulamalarda, örneğin elyaf çekiminde olduğu gibi akma yönünde sağlanacak olan ilave yönlenmeler, elyafa mükemmel denebilecek düzeyde mekanik mukavemet kazandırabilir.

5. KAYNAKLAR

1. H. Stegemeyer, Liquid Crystals, Darmstadt, 1994.
2. C. Noel, R. Patrick, Progress of Polymer Science, **16**, 55 (1991).
3. J. H. Jin, C. S. Kang, Progress of Polymer Science, **22**, 937 (1997).
4. A. R. Guzdar, R. W. Lusignca, K. G. Blizard, L. S. Rubin, Commercial Uses of Liquid Crystalline Polymers, 1994.
5. Z. Yerlikaya, Aromatik Termotropik Sıvı Kristal Kopoliesterlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2000.
6. J. Economy, K. Goranov, Advances in Polymer Science, **117**, 221 (1994).
7. W. J. Jackson, Molecular Crystals: Liquid Crystals, **169**, 23 (1989).
8. S. H. J. Jin, S. J. Choi, W. Ahn, H. N. Cho, S. K. Choi, Macromolecules, **26**, 1487 (1993).
9. R. W. Lenz, Polymer Journal, **17**, 105 (1985).
10. W. J. Jackson, H. F. Kuhfuss, Journal of Polymer Science, **14**, 2043 (1976).
11. M. Yıkıcı, Termotropik Sıvı Kristal Kopoliesterlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2004.
12. Z. Yerlikaya, S. Aksoy, E. Bayramlı, Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, **39**, 3263 (2001).
13. Z. Yerlikaya, S. Aksoy, E. Bayramlı, Journal of Applied Polymer Science, **85**, 2580 (2002).
14. Z. Yerlikaya, S. Aksoy, E. Bayramlı, Journal of Applied Polymer Science, **90**, 3260 (2003).
15. D. Baroni, R. Romano, S. Filippi, G. Polacco, M. Paci, P. Magagnini, Macromolecular Chemistry and Physics, **202**, 2122 (2001).

16. N. G. Sahoo, C. K. Das, H. Jeong, C. S. Ha, *Journal of Elastomers and Plastics*, **36**, 77 (2004).
17. T. K. Kang, C. S. Ha, *Journal of Applied Polymer Science*, **73**, 1707 (1999).
18. H. R. Kricheldorf, A. Domschke, *Macromolecules*, **29**, 1337 (1996).
19. R. O. Garay, R. K. Bhowmik, R. W. Lenz, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **31**, 1001 (1993).
20. R. K. Bhowmik, R. W. Lenz, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **31**, 2115 (1993).
21. W. J. Jackson, *Molecular Crystals: Liquid Crystals*, **169**, 23 (1989).
22. W. R. Krigbaum, H. Hakemi, R. Kotek, *Macromolecules*, **18**, 965 (1985).
23. G. Chen, R. W. Lenz, *Polymer*, **26**, 1307 (1985).
24. H. R. Dicke, R. W. Lenz, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **21**, 2581 (1983).
25. P. Lanelli, U. Caruso, S. Pragliola, A. Roviello, A. Sirigu, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **36**, 263 (1998).
26. A. Nakai, T. Shiwaku, W. Wang, H. Hasegawa, T. Hashimoto, **29**, 5990 (1996).
27. Y. Liu, Y. Jin, L. Dai, H. Bu, R. R. Luise, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **37**, 369 (1999).
28. J. Economy, *Molecular Crystals: Liquid Crystals*, **169**, 1 (1989).
29. H. Han, R. K. Bhowmik, R. W. Lenz, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **32**, 343 (1994).
30. R. W. Lenz, J. I. Jin, K. A. Feichinge, *Polymer*, **24**, 327 (1983).
31. A. B. Erdemir, D. J. Johnson, J. G. Tomka, *Polymer*, **27**, 441 (1986).
32. A. B. Erdemir, Ph. D. Thesis, *Fibers From Aromatic Copolyesters*, p. 1-151, The University of Leeds, 1982.

33. H. B. Tsai, C. Lee, N. S. Chang, M. S. Chen S. J. Chang, *Journal of Applied Polymer Science*, **40**, 1499 (1990).
34. H. B. Tsai, C. Lee, N. S. Chang, F. L. Lin, H. H. Hsu A. T. Hu, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, **29**, 893 (1991).
35. B. Gupta, G. Calundann, L. F. Charbonneau, H. C. Linstid, J. P. Shepherd, L. C. Sawyer, *Journal of Applied Polymer Science*, **53**, 575 (1994).
36. R. Eichin - Rosenau, M. Ballauff, J. Grebowicz, E. W. Fischer, *Polymer*, **29**, 518 (1988).
37. A. F. Orifici, E. M. Valles, *Polymer*, **37**, 4357 (1996).
38. F. W. Billmeyer, *Text Book of Polymer Science*, John Wiley Sons Inc., New York, 1984.
39. A. M. Moilanen, O. E. Hormi, *Polymer*, **41**, 7297 (2000).
40. W. Hu, B. Li, D. Wang, Y. Yang, C. Chen, *Journal of Applied Polymer Science*, **89**, 1347 (2003).
41. J. H. Jia, S. L. Yih, H. W. Kung, *Polymer*, **40**, 3843 (1998).
42. K. L. Jong, H. L. Kwang, H. L. Chang, *Polymer*, **49**, 1897 (2001).
43. W. Grasser, H. W. Schmidt, R. Giesa, *Polymer*, **42**, 8529 (2001).
44. F. Yang, Y. Bai, B. G. Min, S. Kumar, M. B. Polk, *Polymer*, **44**, 3837 (2003).
45. L. L. Lin, J. L. Hong, *Polymer*, **42**, 1009 (2001).
46. R. R. Luise, B. B. Sauer, *Polymer*, **44**, 1095 (2002).
47. J. E. Taylor, A. Romo - Uribe, M. R. Libera, *Polymer*, **43**, 1641 (2002).
48. T. K. Kim, S. O. Kim, I. J. Chung, *European Polymer Journal*, **33**, 1613 (1997).
49. S. Salahshoor - Kordestani, S. Hanna, A. H. Windle, *Polymer*, **41**, 6619 (2000).

50. P. R. Dufour, K. G. H. Raemaekers, J. C. J. Bart, *Thermochimica acta*, **175**, 263 (1991).
51. M. Y. Keating, *Thermochimica acta*, **319**, 201 (1998).
52. B. B. Sauer, W. G. Kampert, R. S. Mc. Lean, *Polymer*, **44**, 2721 (2003).
53. T. Ranganathan, C. Ramesh, A. Kumar, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, **42**, 2734 (2004).
54. X. Zhi, B. Y. Zhang, J. S. Hu, M. Tian, *Liquid Crystals*, **32**, 299 (2005).
55. L. Yao, H. Li, J. Wen, *Liquid Crystals*, **32**, 527 (2005).
56. X. Pan, Z. Chi, D. Cheng, M. Jin, H. Bu, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, **44**, 249 (2005).
57. J. F. Rabek *Experimental Methods in Polymer Chemistry*; John Wiley & Sons: p.p. 508 - 510, New York, 1980.
58. N. Kasai, M. Kakudo, *X-Ray Diffraction in Polymers*; Elsevier: Amsterdam, 1972.
59. H. D. Kim, D. R. Paul, *Journal of Applied Polymer Science*, **40**, 155 (1990).