

**POLİ(ETİLEN TEREF TALAT), 4-HİDROKSİFENİLASETİK ASİT  
VE ASETOKSİBENZOİK ASİTLE TERMOTROPİK SIVI KRİSTAL  
KOPOLİESTERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Volkan BABACAN**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**HAZİRAN 2008**

**ANKARA**

Volkan BABACAN tarafından hazırlanan POLİ(ETİLEN TEREFTALAT), 4-HİDROKSİFENİLASETİK ASİT VE ASETOKSİBENZOİK ASİTLE TERMOTROPİK SIVI KRİSTAL KOPOLİESTERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. Serpil AKSOY .....  
Tez Danışmanı, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Muzaffer TALU .....  
(Kimya, Gazi Üniversitesi)

Prof. Dr. Serpil AKSOY .....  
(Kimya, Gazi Üniversitesi)

Yrd. Doç. Dr. Zekeriya YERLİKAYA .....  
(Kimya, Kastamonu Üniversitesi)

Tarih: 09/06/2008

Bu tez ile G.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu Yüksek Lisans derecesini onamıştır.

Prof. Dr. Nermin ERTAN .....  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Volkan BABACAN

**POLİ(ETİLEN TEREFALAT), 4-HİDROKSİFENİLASETİK ASİT VE  
ASETOKSİBENZOİK ASİTLE TERMOTROPİK SIVI KRİSTAL  
KOPOLİESTERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**  
(Yüksek Lisans Tezi)

**Volkan BABACAN**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
Haziran 2008**

**ÖZET**

Bu çalışmada eriyik polikondensasyon tepkimesiyle p-asetoksibenzoik asit (p-ABA), m-asetoksibenzoik asit (m-ABA) ve p-hidroksifenilasetik asit (p-HFAA) monomerleri ile poli(etilen tereftalat) (PET) poliesterine dayanan tamamı aromatik yapıda bir dizi kopoliester, vakum altında, 280°C' da, 5 saat süreyle sentezlenmiştir. Sentezlenen kopoliesterlerin karakterizasyonu; WAXD, TGA, DSC, ısıtma tablalı polarize mikroskop, SEM ve <sup>13</sup>C CPMAS ile gerçekleştirilmiştir. WAXD ve TGA sonuçlarından; polimer zincirleri içinde düzgün-doğrusal monomerlerin miktarındaki artışla beraber kristal yapı miktarında ve termal kararlılıkta düzenli bir artış gözlenmiştir. DSC ve ısıtma tablalı polarize mikroskop sonuçları, %55-70 mol oranında p-ABA birimleri içeren kopoliesterlerin nematik sıvı kristal davranışa ve eriyikte işlenebilecek uygun erime sıcaklıklarına sahip olduklarını göstermiştir. Kopoliesterlerden elde edilen liflerin moleküler yönlenmeleri SEM ile karakterize edilmiştir. <sup>13</sup>C CPMAS sonuçlarından, tüm monomerlerin yapıda yer aldığı tespit edilmiştir.

**Bilim Kodu : 405.1.117**  
**Anahtar Kelimeler : poli(etilen tereftalat), termotropik sıvı kristal kopoliester, termal özellik, kristallenme, polikondensasyon**  
**Sayfa Adedi : 89**  
**Tez Yöneticisi : Prof. Dr. Serpil Aksoy**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THERMOTROPIC LIQUID  
CRYSTALLINE COPOLYESTERS CONTAINING POLY(ETHYLENE  
TEREFTALATE), 4-HYDROXYPHENYLACETIC ACID AND  
ACETOXYBENZOIC ACID**

**(M.Sc. Thesis)**

**Volkan BABACAN**

**GAZİ UNIVERSITY  
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

**June 2008**

**ABSTRACT**

**In this study, a range of wholly aromatic copolyesters based on p-acetoxybenzoic acid (p-ABA), m-acetoxybenzoic acid (m-ABA) and p-hydroxyphenylacetic acid (p-HPAA) monomers with poly(ethylene terephthalate) (PET) polyester have been synthesized by melt polycondensation reaction at 280°C, 5 hours. Characterization of copolyesters were performed by WAXD, TGA, DSC, hot-stage polarized light microscopy, SEM and <sup>13</sup>C solid-state NMR. According to the WAXD and TGA results obtained; with increasing composition of linear monomers in polymer chains, an increase in the amount of crystal structure and thermal stability were observed. DSC and hot-stage polarized light microscopy results showed that; copolyesters containing 55-70 mole % of p-ABA units have nematic liquid crystalline behavior and appropriate melting temperature for melt processing. The molecular orientations in fibers obtained from copolyesters were characterized by SEM. According to the <sup>13</sup>C solid-state NMR results, the presence of the all monomer units in the copolyesters was established.**

**Science Code : 405.1.117**

**Key Words : poly(ethylene terephthalate), thermotropic liquid crystal copolyester, thermal properties, crystallization, polycondensation**

**Page Number : 89**

**Adviser : Prof. Dr. Serpil Aksoy**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Prof. Dr. Serpil AKSOY'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Kıymetli tecrübelerinden faydalandığım hocalarım Yrd. Doç. Dr. Zekeriya YERLİKAYA'ya ve Yrd. Doç. Dr. Haydar ALTINOK'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı gerçekleştirmek için bana her türlü imkanı sağlayan Gazi Üniversitesi FEF Kimya Bölüm Başkanlığına, bölümün değerli öğretim üyelerine, idari personeline ve teknisyenlerine teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda görevli tüm çalışma arkadaşlarıma, manevi destekleriyle ve yardımlarıyla beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan değerli arkadaşlarım Gizem MAKAS'a ve Zeynep KÖKLÜKAYA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisans eğitimim boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen, her an yanımda olan sevgili aileme teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa</b>
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xi
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR .....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Polimerleşme Tepkimeleri.....	3
2.1.1. Kondensasyon polimerleri.....	3
2.1.2. Katılma polimerleri.....	4
2.2. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri.....	6
2.2.1. Polimerlerin kristalleşmesi.....	6
2.2.2. Polimerlerin termal davranışları.....	6
2.3. Sıvı Kristaller.....	7
2.3.1. Sıvı kristal faz için gereklilikler.....	9
2.3.2. Sıvı kristal özelliklerin incelenmesi.....	10
2.3.3. Sıvı kristallerin bazı kullanım alanları.....	10
2.3.4. Sıvı kristallerin türleri.....	11
2.3.5. Termotropik sıvı kristallerin sınıflandırılması.....	12

**Sayfa**

2.4. Sıvı Kristal Polimerler.....	15
2.4.1. Sıvı kristal polimerlerin yapısal özellikleri.....	15
2.4.2. Mezomorfik davranış için yapısal gereklilikler.....	17
2.4.3. Termotropik sıvı kristal kopoliesterler.....	18
2.4.4. PET esaslı sıvı kristal kopoliesterler.....	34
3. DENEYSEL KISIM.....	41
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	41
3.2. Monomerlerin ve Kopoliesterlerin Sentezi .....	42
3.2.1. Monomerlerin sentezi .....	42
3.2.2. Kopoliesterlerin sentezi.....	42
3.3. Lif Çekme Testi.....	48
3.4. Karakterizasyon Yöntemleri.....	48
3.4.1. Geniş açılı X-ışını saçılımı yöntemi.....	48
3.4.2. Termal analiz yöntemleri.....	50
3.4.3. Isıtma tablalı polarize ışık mikroskobu yöntemi.....	51
3.4.4. Taramalı elektron mikroskobu analiz yöntemi.....	52
3.4.5. Katı nükleer manyetik rezonans spektroskopisi.....	52
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	53
4.1. Kopoliesterlerin Sentez Sonuçları.....	53
4.2. Kopoliesterlerin Karakterizasyon Sonuçları.....	54
4.2.1. Geniş açılı X-ışını saçılımı analiz sonuçları.....	54
4.2.2. Termal analiz sonuçları.....	59
4.2.3. Isıtma tablalı polarize mikroskop sonuçları.....	68



	<b>Sayfa</b>
4.2.4.Lif çekme testi sonuçları.....	71
4.2.5.Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları.....	71
4.2.6.Katı nükleer manyetik rezonans analizi sonuçları.....	74
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ.....	80
KAYNAKLAR.....	82
ÖZGEÇMİŞ.....	89

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Ana zincir sıvı kristal polimerlerin sentezinde kullanılan bazı monomer birimlerinde yapısal farklılıklar ve işlevsel gruplar .....	24
Çizelge 2.2. Bazı önemli termotropik sıvı kristal polimerler ve erime sıcaklıkları .....	25
Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri .....	41
Çizelge 3.2. Monomerlerin yapıları, mol kütleleri ve erime noktaları .....	43
Çizelge 3.3. Kopoliesterlerin sentezinde kullanılan monomerlerin yüzde mol oranları ve polimer kodları.....	44
Çizelge 4.1. Kopoliesterlerin sentezinde verim.....	54
Çizelge 4.2. Kopoliesterlerin WAXD difraktogramlarından elde edilen yansıma açıları ( $2\theta$ ), $d$ aralıkları, pik şiddetleri ve genişlikleri, kristal miktarları.....	58
Çizelge 4.3. Kopoliesterlerin DSC sonuçları .....	60
Çizelge 4.4. Kopoliesterlerin TGA ile tespit edilen $T_b$ , $T_{mak}$ , $T_s$ bozunma sıcaklıkları.....	67
Çizelge 4.5. Kopoliesterlerin ısıtma tablalı polarize mikroskop sonuçları .....	69

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Tm ve Tg' nin özgül hacim ile değişimi .....	7
Şekil 2.2. Kristal bir maddede katı, sıvı kristal ve sıvı fazda moleküllerin düzenliliği .....	8
Şekil 2.3. Bazı sıvı kristallerin kimyasal yapıları.....	9
Şekil 2.4. a) Nematik sıvı kristal (anizotropik) ve b) izotropik fazların yapısı.....	13
Şekil 2.5. Kolesterik sıvı kristal fazın yapısı.....	14
Şekil 2.6. Smektik sıvı kristal fazın yapısı .....	14
Şekil 2.7. Sıvı kristal ana zincir polimerleri (a) ve yan zincir polimerleri (b) .....	16
Şekil 2.8. Termotropik ana zincir sıvı kristal polimerlerinin yapısal değişimleri.....	17
Şekil 3.1. Polimer sentezinde kullanılan polikondensasyon sisteminin görünüşü.....	47
Şekil 3.2. X-ışını toz difraktogramında kristal ve amorf bölgelerin tespiti .....	50
Şekil 4.1. Kopoliesterlerin WAXD difraktogramları.....	56
Şekil 4.2. Kopoliesterlerin DSC termogramları.....	61
Şekil 4.3. Kopoliesterlerin TGA termogramları a) MH60PET b) 40P/MH40PET.....	64
Şekil 4.4. Kopoliesterlerin TGA termogramları c) 50P/MH35PET d)55P/MH32,5PET .....	65
Şekil 4.5. Kopoliesterlerin TGA termogramları e) 60P/MH30PET f) 70P/MH25PET.....	66
Şekil 4.6. Kopoliesterlerin TGA termogramları g) 80P/MH17,5PET.....	67
Şekil 4.7. Monomer birimlerinin açık kimyasal yapıları ve C atomlarının kimyasal çevrelerine göre numaralandırılması.....	74
Şekil 4.8. MH60PET kopoliesterinin <sup>13</sup> C CPMAS spektrumu.....	75
Şekil 4.9. 40P/MH40PET kopoliesterinin <sup>13</sup> C CPMAS spektrumu.....	76

<b>Şekil</b>	<b>Sayfa</b>
Şekil 4.10. 55P/MH32,5PET kopoliesterinin $^{13}\text{C}$ CPMAS spektrumu.....	77
Şekil 4.11. 60P/MH30PET kopoliesterinin $^{13}\text{C}$ CPMAS spektrumu.....	78
Şekil 4.12. 80P/MH17,5PET kopoliesterinin $^{13}\text{C}$ CPMAS spektrumu.....	79

**RESİMLERİN LİSTESİ**

<b>Resim</b>	<b>Sayfa</b>
Resim 4.1. 55P/MH32,5PET, 60P/MH30PET ve 70P/MH25PET kopoliesterlerinin polarize ışık mikrofotografaları(X100).....	70
Resim 4.2. 55P/MH32,5PET kopoliesterinden çekilen lifin SEM mikrofotografaları.	72
Resim 4.3. 60P/MH30PET kopoliesterinden çekilen lifin SEM mikrofotografaları....	73

## SİMGELER VE KISALTMALAR

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

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
<b>ÇŞ</b>	Çok şiddetli
<b>d</b>	Kristal düzlemler arası uzaklık
<b>G</b>	Geniş
<b>I<sub>a</sub></b>	X-ışını difraktogramında amorf bölgenin alanı
<b>I<sub>k</sub></b>	X-ışını difraktogramında kristal bölgenin alanı
<b>K</b>	Keskin
<b>λ</b>	Monokromatik X-ışını dalga boyu
<b>n</b>	Yansımaya derecesi
<b>OŞ</b>	Orta şiddette
<b>Ş</b>	Şiddetli
<b>T<sub>g</sub></b>	Camsı geçiş sıcaklığı
<b>T<sub>m</sub></b>	Erime sıcaklığı
<b>T<sub>k→n</sub></b>	Kristal fazdan nematik faza geçiş sıcaklığı
<b>T<sub>n→i</sub></b>	Nematik fazdan izotropik faza geçiş sıcaklığı
<b>T<sub>b</sub></b>	Bozunmanın başladığı sıcaklık
<b>T<sub>mak</sub></b>	Maksimum bozunma sıcaklığı
<b>T<sub>s</sub></b>	Bozunmanın sonlandığı sıcaklık
<b>θ</b>	Yansımaya açısı
<b>Z</b>	Zayıf

**Kısaltmalar** **$^{13}\text{C}$  CPMAS****DGA****DSC****m-ABA****p-ABA****p-AFAA****p-HFAA****PET****SEM****SKP****TGA****WAXD****Açıklama** $^{13}\text{C}$  çapraz polarizasyon sihirli açılı spini

Türevgravimetrik analiz

Diferansiyel taramalı kalorimetri

m-Asetoksibenzoik asit

p-Asetoksibenzoik asit

p-Asetoksifenilasetik asit

p-Hidroksifenilasetik asit

Poli(etilen tereftalat)

Taramalı elektron mikroskobu

Sıvı kristal polimer

Termogravimetrik analiz

Geniş açılı X-ışını saçılımı

## 1.GİRİŞ

Termotropik sıvı kristal veya mezomorfik kopoliesterler, son yıllarda ticari alanda, yüksek performanslı mühendislik polimerleri olarak ilgi çekmişlerdir. Tamamı aromatik yapıdaki termotropik kopoliesterler 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 koruma gibi özellikleri nedeniyle, son yıllarda 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 düzgün-doğrusal aromatik yapılar içeren monomerlerden sentezlenen ilk polimer örneklerinde, yüksek moleküler düzenlilik nedeniyle, yüksek erime sıcaklığı ve az çözünürlük gibi sorunlar gözlenmiştir. Daha sonraki yıllarda gerçekleştirilen araştırmalar, kolay işlenebilir ve aynı zamanda termotropik sıvı kristal davranışı gösteren polimerlerin sentezi ve karakterizasyonuna yönelik olmuştur. Bu nedenle, polimerin erime sıcaklığını düşürmek ve çözünürlüğünü arttırmak için polimerde bazı yapısal değişikliklere gidilmiştir. Bu değişikliklerden en önemlileri; süstitüe aromatik grupların belli miktarda kullanılması, farklı monomerler kullanarak kopolimerleştirme yönteminin uygulanması, sıvı kristal bölgelere esnek bağlayıcılar veya boşluk sağlayıcı yapılar yerleştirmek doğrusal olmayan, açısız (meta süstitüe) veya bükülmüş yapıların kullanılmasıdır.

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, paketleme malzemeleri olarak, elektronik parçalarda ve havacılıkta düşük ağırlıktaki malzeme kullanımında,



kalıplama uygulamalarında, elektrik bağlantıları ve spektrofotometre tüplerinde yaygın kullanım alanı bulmuşlardır.

Dört farklı monomer türünün ilk defa birlikte kullanıldığı ve bu açıdan bu alandaki bilimsel çalışmalara yenilik getiren bu çalışmanın amacı; uygun erime sıcaklıklarına sahip, kolay işlenebilir ve lif çekimine uygun endüstriyel açıdan önemli olabilecek termotropik sıvı kristal kopoliesterlerin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmektir. Bu amaçla, kopoliesterlerin sıvı kristal özelliklerini göstermede en önemli monomer olan ve bu alanda en çok kullanılan p-ABA birimleri ile birlikte polimerlerin erime sıcaklıklarını uygun değerlere çeken fakat sıvı kristal özelliklerini kaybettirmeyen oranlarda, doğrusal olmayan meta süstitüe m-ABA birimleri ve aynı şekilde polimerlerin hem erime sıcaklıklarını hem de bu polimerlerde hazırlanan elyafın işlenebilirliğini ve morfolojisini içerdikleri esnek alifatik  $-CH_2-$  grupları ile olumlu yönde etkileyen PET ve p-HFAA birimleri kullanılmıştır.

Yapılan bu çalışma ile farklı mol oranlarındaki monomerlerin yüksek sıcaklık eriyik polikondensasyon tepkimesi ile polimerleştirilmesi sonucunda bir dizi kopoliesterin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

## 2. GENEL BİLGİLER

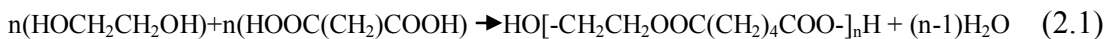
### 2.1. Polimerleşme Tepkimeleri

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu büyük mol kütlesine sahip moleküllerdir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce, bazen de daha fazla monomer bulunabilir. Monomer birimlerinden, polimer moleküllerinin elde edilmesini sağlayan tepkimelere ise polimerleşme tepkimeleri denilmektedir.

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı (kondensasyon) polimerleşme ve katılma polimerleşme tepkimeleri adı altında toplanırlar. Basamaklı ve katılma polimerleşme tepkimeleri ile elde edilen sentetik polimerik maddeler Carothers tarafından yapılan sınıflandırmayla basamaklı (kondensasyon) polimerler ve katılma polimerleri olmak üzere iki gruba ayrılırlar [1].

#### 2.1.1. Kondensasyon polimerleri

Kondensasyon tepkimeleri ile elde edilen polimerik maddelerdir. Kondensasyon tepkimelerinde, fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller birleşerek daha büyük molekülleri oluştururken, tepkime sırasında çoğu kez su molekülü gibi küçük bir molekül tepkime ortamında yan ürün olarak ayrılır. Polimerleşme ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbiriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş ve uzun bir zaman aralığında artar. Polietilen adipat poliestерinin oluşması bu tür tepkimeler için bir örnektir.

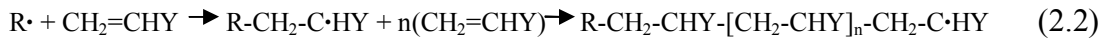


Bu tepkimede, etilen glikol ve adipik asit monomerleri polikondensasyona uğramıştır. Poliestер formülünde köşeli parantez içindeki birim polimer zincirinde tekrarlanmaktadır. Bu birime tekrarlanan birim denir [2]. Tekrarlanan birimin

bileşimi tepkimeye giren iki monomerin bileşiminden biraz farklıdır. Eş. 2.1’de gösterilen tepkime bir denge tepkimesi olup, tepkimeye giren maddelerin ve ürünlerin derişimlerini kontrol etmekle, tepkime istenilen yöne doğru kaydırılabilir ve bu tür polimerleşme tepkimeleri tersinirdir.

### 2.1.2. Katılma polimerleri

Katılma polimerleri, monomerlerin doğrudan doğruya polimer zincirindeki aktif merkezlere birer birer ve hızla katılmasıyla oluşurlar. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomerler bulunur. Tepkime sırasında su, amonyak gibi küçük moleküller ayrılmaz. Eş. 2.2’de gösterilen vinil monomerlerinden oluşan polimerler katılma polimerlerine örnek olarak gösterilebilir. Bu tepkimenin oluşabilmesi için aktif bir merkeze (R•) ihtiyaç vardır. Bu aktif merkez, serbest bir radikal, katyon ya da anyon olabilir.



Burada; Y: Hidrojen, alkil, aril, nitril, ester, asit, keton, eter, halojen gibi bir grup ya da atom olabilir. Bu tepkimede, polimer zincirlerinin büyümesi ancak aktif merkez yok olursa ya da bir başka zincire aktarırsa durur.

Polimer kimyasının gelişmesi ve polimerler üzerinde yapılan yeni çalışmalar Carothers tarafından yapılan sınıflandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Örneğin, hiç bir küçük molekül ayrılmaksızın diizosiyanatlar ve diollerden oluşan poliüretanların (Eş. 2.3) bileşimi monomerleri ile aynı olduğundan Carothers’e göre katılma polimerleri olarak sınıflandırılması gerekirdi. Oysa oluşumundaki tepkimelerin kinetik özellikleri yönünden poliüretanlar, katılma polimerlerinden daha çok kondensasyon polimerlerine benzerler.



Polimerlerin yapısına ve bileşimine dayanılarak yapılan sınıflandırmaya ek olarak [3], oluşturdukları mekanizmalar arasındaki farklar yönünden polimerler, basamaklı ve zincir polimerleri olarak sınıflandırılır. Basamaklı polimerler basamak basamak ilerleyen polimerleşme ile, zincir polimerleri de zincir tepkimeleri ile oluşur. Bu iki polimerleşmenin özellikleri birbirinden oldukça farklıdır. Basamaklı polimerler Eş. 2.1'de açıklandığı gibi, monomerlerin fonksiyonlu grupları arasında basamak basamak gelişen tepkime ile ve düşük bir hızla oluşurlar. Monomerdan, dimer, trimer, tetramer, pentamer ve sonunda çok sayıda monomer içeren büyük bir polimer molekülü oluşuncaya kadar tepkime devam eder.

Basamaklı polimerleşme tepkimelerinde:

- Ortamda bulunan herhangi iki molekül türü tepkimeye girer.
- Monomer, tepkimenin başlamasından hemen sonra tükenir.
- Tepkime süresince polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
- Yüksek molekül ağırlığına sahip polimerler elde etmek için uzun tepkime süreleri ve yüksek dönüşüm (monomer-polimer) yüzdeleri gerekir.
- Tepkimenin herhangi bir basamağında sistemde her büyüklükteki moleküllerin bir karışımı bulunur.

Zincir polimerleşmesinde ise durum tamamen farklıdır. Bu polimerleşmede:

- Monomerler, büyümekte olan zincire tek tek ve çok büyük bir hızla katılırlar.
- Monomer derişimi tepkime süresince giderek azalır.
- Polimer zincirleri bir anda oluşurlar ve polimerin molekül ağırlığı tepkime süresince çok az değişir.
- Tepkime süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığında önemli bir değişme olmaz.
- Tepkime karışımında yalnız monomer ve büyük molekül ağırlıklı polimer bulunur.

## 2.2. Polimerlerin Fiziksel Özellikleri

### 2.2.1. Polimerlerin kristalleşmesi

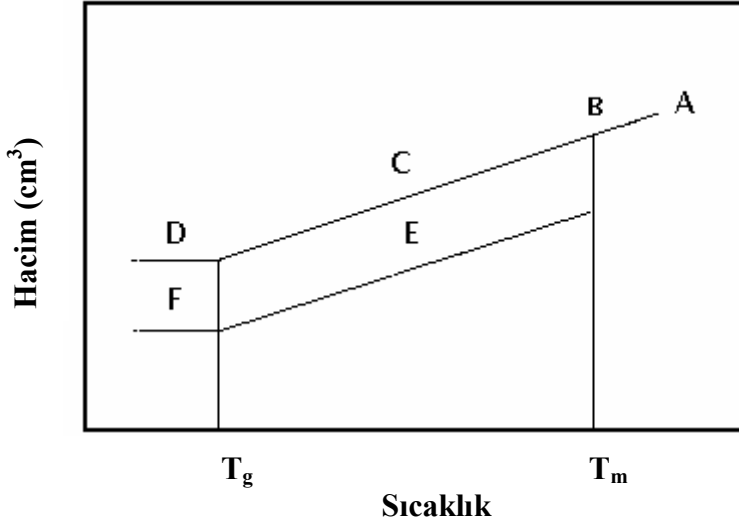
Çoğu polimerler, katı kristal maddelerin ve yüksek viskozitedeki sıvıların özelliklerini birlikte gösterirler. Kristal ve amorf terimleri genellikle polimerlerin yapılarındaki düzeni belirtmek için kullanılır. Farklı polimerler farklı kristalleşme derecesi gösterirler. Her ne kadar bazı polimerler bütünü ile amorf, bazıları bütünü ile kristal ise de çoğu polimerler kısmen kristal veya yarı kristal özelliği gösterirler.

Bir polimerde, kristalleşebilirliğin tipi ve derecesi deneysel olarak x-ışınları, elektron difraksiyonu, infrared spektroskopisi (IR) ve nükleer manyetik rezonans (NMR) gibi yöntemlerle tespit edilir. Sonuçlar çoğu kez tamamen amorf ve tamamen kristal örneklerin sonuçları ile karşılaştırılarak basit bir şekilde ağırlıkça veya hacimce kristal yüzdesi olarak verilir.

### 2.2.2. Polimerlerin termal davranışları

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir. Polimerler başlıca iki geçiş sıcaklığı ile karakterize edilirler. Bunlar; kristal erime sıcaklığı  $T_m$  ve camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  dir. Kristal erime sıcaklığı  $T_m$ , bir polimer örneğinde bulunan kristal kısmın erime sıcaklığıdır. Camsı geçiş sıcaklığı  $T_g$  ise, bir polimer örneğinde bulunan amorf kısmın, camların belirgin özelliği olan sert, katı ve kırılğan özelliklerini aldığı sıcaklıktır. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandır ve ısıtıldıklarında camsı geçiş sıcaklığında yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterirler. Tamamen kristal polimerler ise serttirler, camsı geçiş göstermezler ve belli bir sıcaklıkta erirler. Tamamen amorf yapıdaki polimerler sadece bir  $T_g$  ve tamamen kristal yapıdaki polimerler ise sadece bir  $T_m$  gösterirler. Polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulundururlar ve bu yarı-kristal polimerler hem kristal erime sıcaklığını hem de camsı geçiş sıcaklığını gösterirler. Yarı kristal polimerler camsı geçiş sıcaklıklarının altında kırılğandır,  $T_g$  sıcaklığı geçildiğinde kristal yapılarından dolayı esnek

termoplastik davranış sergilerler. Erime sıcaklığına kadar bu özelliklerini değiştirmeyizler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Her iki geçiş sıcaklığı, özgül hacim ve ısı kapasitesi gibi özelliklerdeki değişimin ölçülmesi ile kolaylıkla belirlenebilir. Tamamen kristal, tamamen amorf ve yarı kristal polimerler için  $T_m$  ve  $T_g$  sıcaklığının özgül hacim ile değişimi Şekil 2.1’de gösterilmiştir [4].



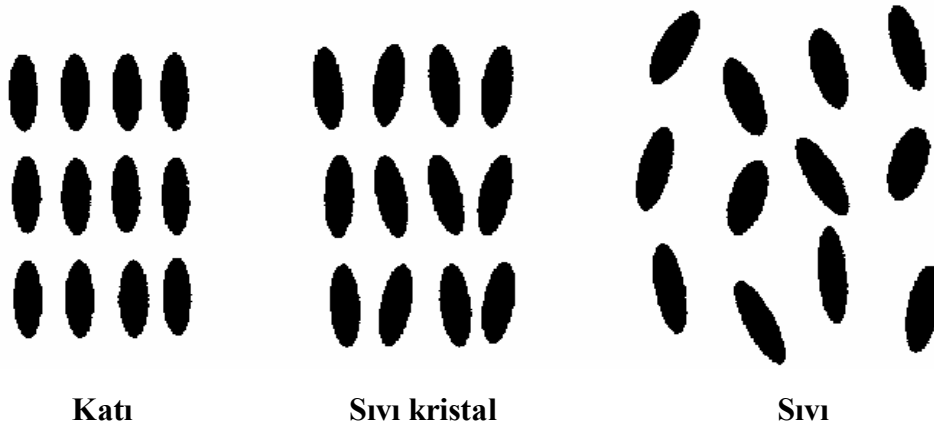
Şekil 2.1.  $T_m$  ve  $T_g$ ' nin özgül hacim ile değişimi A: Sıvı bölgesi; B: bir miktar esneklik gösteren sıvı; C: Kauçuksu bölge; D: Camı bölge; E: Kauçuk; F: Camı bir matris içindeki kristaller

### 2.3. Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller sıvı ve katı fazlar arasında yer alırlar ve mezofaz olarak adlandırılırlar. Sıvı kristal hal; yönlendirilmiş bir düzenliliğe sahip olmayan izotropik sıvı hal ile üç boyutlu uzun mesafeli periyodik bir düzenliliğe sahip katı (kristal) hal arasında oluşan özel bir fiziksel durumdur ve her iki fazın özelliklerini taşır.

Sıvı kristal yapı ilk olarak Avusturyalı botanikçi ve kimyacı Friderich Reinetzer tarafından 1888 yılında saptanmıştır (Şekil 2.2). Reinetzer bitkilerde ve hayvanlarda doğal bir ürün olarak oluşan kolesterolün değişik ürünleri sentezlemiştir ve kolesterol benzoat adlı bileşiğin iki farklı erime noktasına (çift erime olayı) sahip

olduğunu gözlemiştir. 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 2.2. Kristal bir maddede katı, sıvı kristal ve sıvı fazda moleküllerin düzenliliği

Reinertzer 'çift erime' ve bulanık sıvının varlığını açıklayamadığından bu bileşiklerin numunesini fizik profesörü olan Otto Lehmann' a gönderdi. Lehmann numuneleri polarize mikroskopta incelediğinde, kolesterol esterlerin bulanık sıvı hallerinin optik anizotropisini buldu ve bu anizotropinin uzun eksen boyunca paralel olarak yönlenmiş moleküller (mezojenler) nedeniyle olabileceğini ileri sürdü. Bu şekilde Lehman tarafından 'akışkan kristaller' ve 'sıvı kristaller' terimleri ortaya atılmış oldu.

Termotropik sıvı kristaller, belli sıcaklık aralıklarında eriyik halde sıvı kristal davranışa sahip bileşikler olarak tanımlanmışlardır. Lehmann 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 sıvı kristal faz ile moleküler şekil arasındaki ilişki tam olarak bilinmediğinden değişik sıvı kristaller tesadüfen keşfedilmiş ve sıvı kristallerle ilgili sistemli çalışmalar hızlı bir gelişme göstermişlerdir. Kimya profesörü Daniel

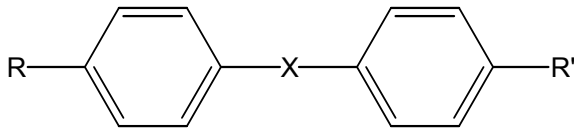
Vorländer, kimyasal bileşiklerin moleküler yapısı ile sıvı kristal fazın oluşması arasındaki ilişkiyi bulmak için yaptığı bir çok deneyden sonra 1908' de, sıvı kristal bileşiklerin mümkün olduğu kadar düzgün (doğrusal) bir moleküler yapıya sahip olmaları gerektiğini ortaya koydu. Vorländer tarafından, 1935 yılına kadar yaklaşık olarak 1100 adet sıvı kristal madde sentezlendi. 1960 yılına kadar bu miktar, sıvı kristallerin % 90' ını kapsıyordu [5].

Sıvı kristallerle ilgili sistemli çalışmalar gelişmiş ülkelerde bir çok kuruluşun ilgi alanına girmiş ve günümüze kadar bu çalışmalar hızlı bir gelişme kaydetmişlerdir.

### 2.3.1. Sıvı kristal faz için gereklilikler

Termotropik sıvı kristallerin bileşikleri değişik kimyasal yapılara sahip olmalarına rağmen hepsinin ortak yanı moleküllerin geometrik anizotropi göstermeleridir.

Organik bileşiklerin sıvı kristal özellik göstermeleri için çeşitli gruplara ihtiyaç vardır. Bunlara örnek olarak aromatik halkalar, esterler, nitril grupları, çok esnek n-alkil veya n-alkoksi grupları verilebilir.



X: köprü grubu:

-N=N-

-N=NO-

-CH=CH-

-C=C-

-CH=N-

R, R' grupları

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

Şekil 2.3. 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.

### **2.3.2. Sıvı kristal özelliklerin incelenmesi**

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 [5].

### **2.3.3. Sıvı kristallerin bazı kullanım alanları**

Sıvı kristallere temel bilimciler kadar mühendis ve tıp araştırmacıları da yoğun ilgi göstermişler ve yaptıkları çalışmalar sonucunda sıvı kristallerin, elektronik göstergelerde, spektroskopide, yüksek performanslı polimerik malzeme ve elyaf üretiminde yaygın olarak kullanım alanına sahip olduğunu bulmuşlardır [6].

Sıvı kristallerin düşük güç kaybı ve düşük voltajlarda çalışma özellikleri nedeniyle göstergelerde kullanımı, yeni ufuklar açmıştır ve bunun sonucunda da bilgisayar, televizyon ve cep telefonu ekranlarında, elektronik saat ve hesap makinesi göstergelerinde farklı uygulama alanları bulmuştur. Sıvı kristal gösterge elde etmek için elektrik ve manyetik alana duyarlılıkları sebebiyle çoğunlukla nematik sıvı kristaller kullanılmaktadır.

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. Böylece sıvı kristaller sıcaklık sensörü olarak da yaygın olarak kullanılabilir. 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.

Sıvı kristalli sensörler tıpta, hastalıklı dokuların teşhisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Deri enfeksiyonları ve tümörlerin sıcaklığı, bunları çevreleyen derinin sıcaklığından 2-3°C daha fazla olduğundan bu sıcaklık farkı sıvı kristalli sensörler yardımıyla tespit edilebilir. Böylelikle sinir ve damar yollarının açık olup olmadığı belirlenebilir.

Kolesterik sıvı kristallere karışan yabancı gazlar yapıda değişmelere ve renk değişimine neden olduğundan hava kirliliğinin tespitinde de sıvı kristaller kullanılabilir.

#### **2.3.4. Sıvı kristallerin türleri**

Sıvı kristaller ikiye ayrılır. Termotropik sıvı kristallerde, sıvı kristal faz belli bir basınç ve sıcaklık aralığında görülür. Liyotropik sıvı kristallerde ise sıvı kristal faz, göreceli olarak sadece yüksek polariteye sahip bileşikler ve belli çözücülerden oluşan karışımlarda ortaya çıkar. Termotropik sıvı kristaller, uygun bir bileşiğin belirli bir sıcaklığa kadar ısıtılmasıyla gözlenirler, bu sıcaklığın üzerinde kristal örgüsü dayanıklıdır. Liyotropik sıvı kristallerin gözlenmesi için de polar bileşiklerle çözücü

molekülleri arasındaki kuvvetli bir etkileşimin olması gereklidir. En iyi bilinen örnekler, alkali n-alkanoatlar (sabunlar) ve su karışımlarıdır [7].

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.

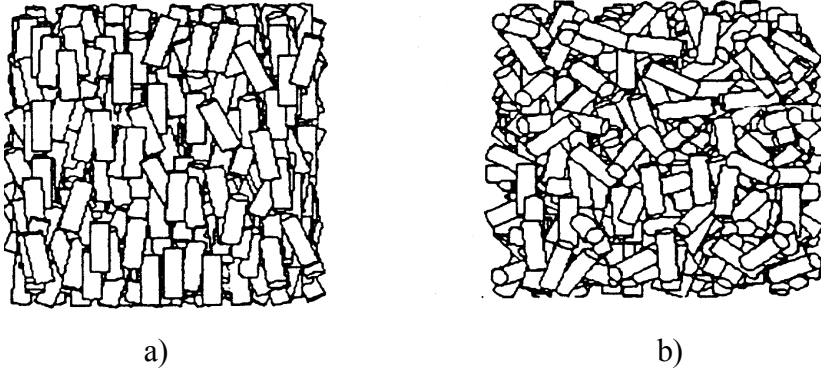
### **2.3.5. Termotropik sıvı kristallerin sınıflandırılması**

Termotropik sıvı kristaller nematik, kolesterik ve smektik olmak üzere üç sınıfta incelenir [5, 8, 9].

#### Nematik sıvı kristaller

İpliğimsi anlamına gelen nematik kelimesi aynı zamanda anizotropik bir sıvı olarak da adlandırılır. Nematik özelliğe sahip bir bileşikte moleküller, düz ve ortalama bir yön veya doğru boyunca yönelmiştir (Şekil 2.4.a). Moleküller uzun moleküler eksen boyunca döngüsel (rotasyonel) serbestliğe sahip oldukları için etkin moleküler yapı aromatik bileşiklerde benzen halkasının düz karakterine rağmen düz değildir. Moleküler yapı 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 (Şekil 2.4.b) ile karşılaştırıldığında, sadece düz çubuklar moleküler model olarak kullanılabilir.

İzotropik fazın aksine, nematik haldeki uzun moleküler eksenler, ortalama olarak paraleldirler ve moleküller uzun eksen ve kısa eksen etrafında dönebilir ve özellikle konformasyonel değişimlere izin verilmiş olan bir çok bileşikte, değişik yapıda moleküller arası iç hareketlilik (intramoleküler) imkanına sahiptirler. Diğer bir ifadeyle, nematik faz, uzun mesafeli yönelme düzeni ve kısa mesafeli yerleşme düzeni ile tanımlanmıştır.

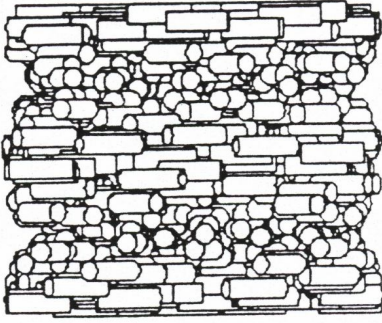


Şekil 2.4. a) Nematik sıvı kristal (anizotropik) ve b) izotropik fazların yapısı

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

#### Kolesterik sıvı kristaller

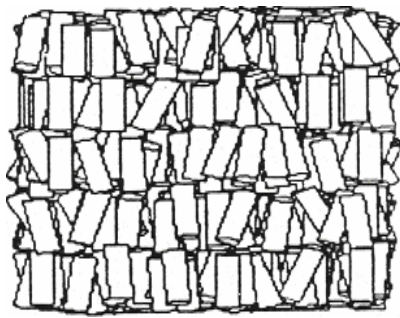
Kolesterik faz, kiral bileşiklerde oluşur. Bu nedenle nematik fazdan farklıdır. Kolesterik tanımlaması bu faz tipinin kolesterol türevlerinde gözlenmesi nedeniyle yapılmıştır ve moleküllerin düşük simetrikli şiddet alanında yeniden elde edilir ve çevrilmiş bir yapıya sebep verir (Şekil 2.5). Kolesteriklerin çevrilmiş yapısı, optikçe oldukça yüksek aktiflik ve dairesel ışığın seçici yansımaları gibi farklı optik özelliklerin gözlenmesine neden olur.



Şekil 2.5. Kolesterik sıvı kristal fazın yapısı

### Smektik sıvı kristaller

Uzun moleküler eksen boyunca yönlenmiş düzenliliğe sahip çubuk şeklindeki moleküller, ağırlık merkezleri ortalama olarak eşit mesafeli düzenli tabakalar halinde dizilmiş ve sonuçta elverişli bir yapı ortaya çıkmıştır (Şekil 2.6). Bu tür fazlar smektik faz olarak adlandırılmıştır. 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.



Şekil 2.6. Smektik sıvı kristal fazın yapısı

## 2.4. Sıvı Kristal Polimerler

### 2.4.1. Sıvı kristal polimerlerin yapısal özellikleri

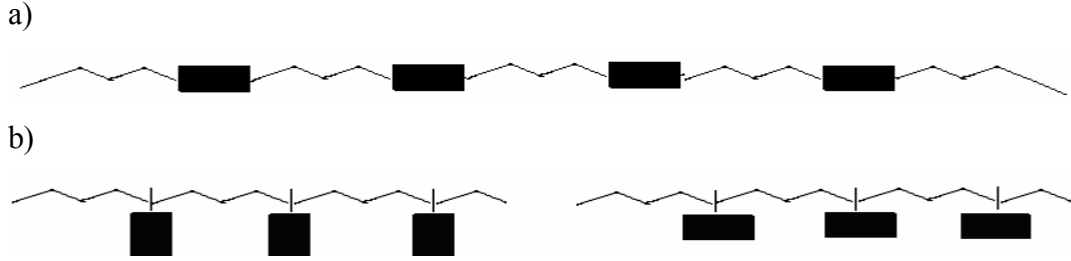
Sıvı kristal polimerlerin özellikleri göz önünde bulundurulursa, bu tür polimerlerin elde edilmelerinin zor olacağı görülür. Çünkü, polimer zincirleri, genellikle istatistiksel bir sarım konformasyonuna sahiptirler. Sıvı kristal fazlar ise, yönlendirilmiş ve yerleşik bir uzun mesafeli düzene sahiptirler.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

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) (Şekil 2.7 a). Onun için sıkı istiflenmiş zincirlere sahip polimerlerin, erime noktalarının üzerinde nematik fazlar oluşturmaları beklenir (termotropik ana zincir polimerleri) [5, 8, 10]. 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 (liotropik 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 yönlendirilmesi birbirinden oldukça farklı davranarak her bir alt sistem kendi yönlendirme eğilimlerini tercih eder (Şekil 2.7 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) [7, 11].

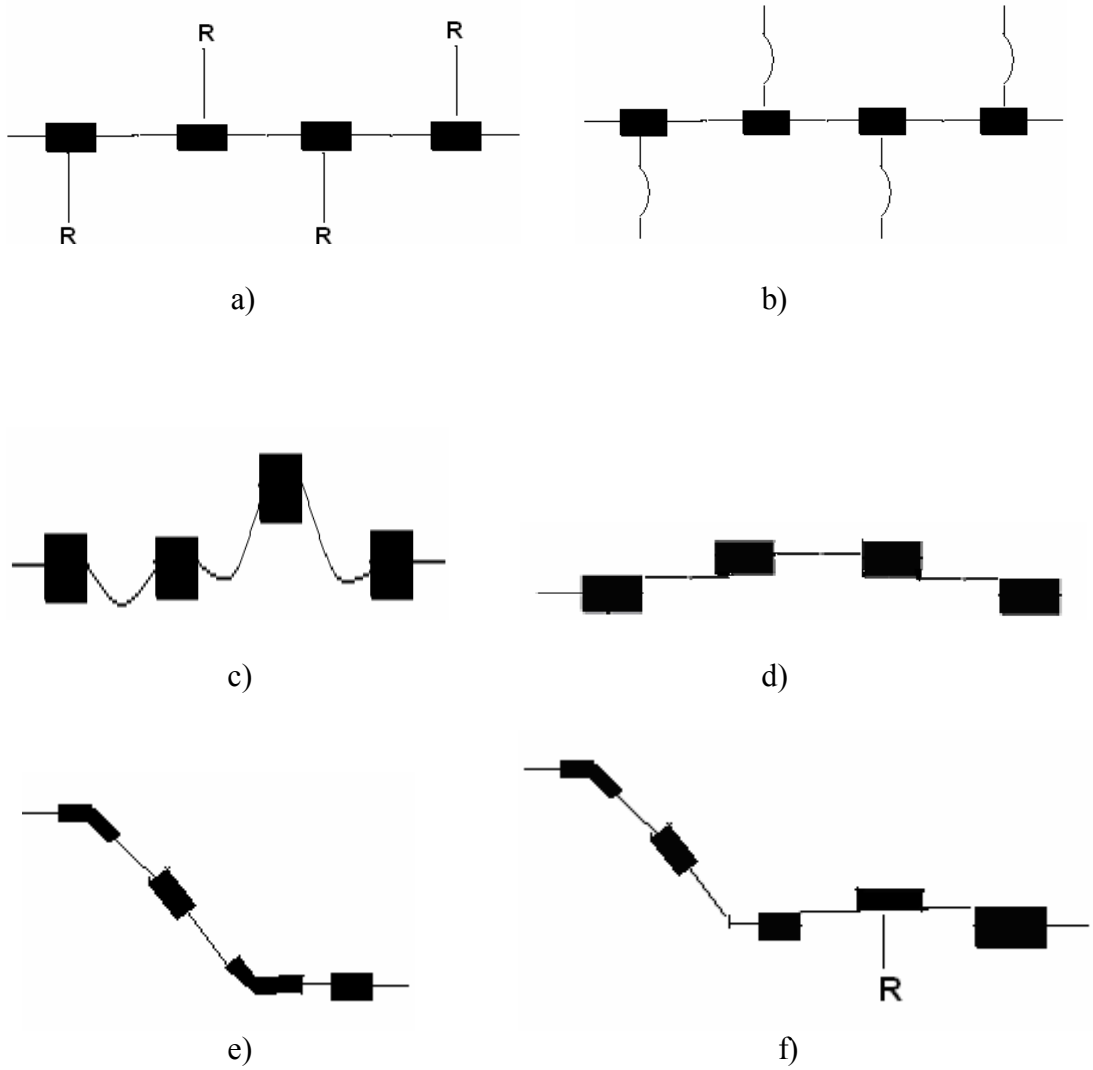


Şekil 2.7. Sıvı kristal ana zincir polimerleri (a) ve yan zincir polimerleri (b)

■ :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 değişimler kullanılmıştır (Şekil 2.8).

Tamamen aromatik yapıdaki sıvı kristal polimerler, teknolojik olarak termoplastik poliesterler kadar önemlidirler. Bu tür polimerlerin en önemli özellikleri kimyasal kararlılık, az çözünlük, tüm aromatik termoplastiklere nazaran düşük eriyik viskozitesi, ısıya karşı yüksek dayanıklılık ve mükemmel mekanik mukavemetdir [5, 12]. Sıvı kristal polimerler bu önemli özellikleriyle önemli oranda tüketici–uygulama alanında, elektrik-elektronik alanında, iletişim araçlarında, taşımacılıkta, havacılıkta ve elyaf üretiminde yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar [6, 10].



Şekil 2.8. Termotropik ana zincir sıvı kristal polimerlerinin yapısal değişimleri  
a) Yan Süstitüentler b) Esnek Yan Zincirler c) Esnek Ara Birimler  
d) Krank Mili Şeklindeki Monomerler e) Kink Monomerler  
f) Çok Bileşenli Kopolimerler

#### 2.4.2. Mezomorfik davranış için yapısal gereklilikler

Termotropik sıvı kristal veya mezomorfik özellik gösteren bileşikler, değişik kimyasal yapılara sahiptirler fakat hepsinin ortak yanı, moleküllerin geometrik anizotropi göstermeleridir. Mezomorfik bileşiklerin molekülleri uzun, çubuk veya baston şeklindedir. Smektik ve nematik mezofazlarda moleküller birbirine paralel yönelmişlerdir. İzotropik faza geçtiğinde moleküllerin paralel düzeni bozulur.



Organik mezomorfik bileşiklerin büyük çoğunluğu karakter itibariyle aromatiktir. Aromatik bileşiklerde sistemin doğrusallığını korumak gerekir. Benzen halkasında, orto ve meta disüstitüe benzenler doğrusal yapı göstermezler. Para disüstitüe benzenler çubuk şeklindedir. Bu nedenle, mezomorfik özellik gösteren benzen türevlerinin çoğu para süstitüe olanlardır.

Bir bileşiğin mezomorfik olup olmadığını önceden söyleyebilmek için moleküller arası kuvvetlerin netliği, şiddeti ve moleküllerin geometrik özelliği göz önünde tutulmalıdır. Bir moleküle büyük bir atom veya atom gruplarının bağlanması polarlığı artırır. Molekül içinde kolaylıkla polarlaşabilen aromatik halkaların, atomların ve grupların varlığı molekülün gerekli doğrusallığını bozmadan moleküller arası çekimleri arttırarak sistemi mezomorfik hale getirir. Eğer molekül çok kuvvetli moleküller arası etkileşimlere veya polimerik nitelikte hidrojen bağlarına yol açacak gruplar içerirse bileşiğin erime noktası çok yüksek olur. Bu durumda mezomorfik özellik gözlenmez [13-15].

#### **2.4.3. 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 tersinir olduğundan polimerin molekül ağırlığının arttırılması için yan ürünün tepkime 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 dibütül 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 [16]. Laboratuvar ortamında ısıtma banyosu olarak metal, silikon yağ veya buhar banyosu, 200-350 °C arasında kullanılmaktadır.

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 süstitüentlerin yapısı, sayısı ve yerleşme durumu
- 3) Esnek grupların yapısı ve uzunluğu
- 4) Kopolimerleşme

#### Termotropik sıvı kristal kopoliesterlerde süstitüentlerin 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 süstitüe monomerlerin kullanılması en sık başvurulan iki sentetik yaklaşım olmuştur (Çizelge 2.1). Yandan süstitüe grupların sterik ve elektronik etkileri değişik araştırma grupları tarafından detaylı bir şekilde çalışılmıştır [17-19]. Jackson ve Kuhfuss metil, t-bütül ve 1,1-dimetilhekzil süstitüentlerini kullanarak kopoliesterlerin sentezini ve özelliklerini rapor etmişlerdir [10, 20]. Süstitüentlerin, 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. Süstitüe 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 [21].

Diğer ilginç çalışmaların sonucunda da uzun alkil [22], siklohekzil [23] ve alkoksi [24] 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 sübstitüent etkisi de sübstitüentlerin yerleşme düzenliliğidir. Düzenli olarak yerleşmiş sübstitüentlere sahip polimerlerde kristal miktarı daha fazladır. Tekrarlanan birim bir tane ve bir R-Br veya R-Cl gibi küçük bir sübstitüent ise gelişigüzel polimerde kristal miktarı yüksektir. Bununla birlikte, düzenli ve düzensiz sübstitüe olmuş polimerlerin X-ışını difraktogramları çok farklıdır ve farklı kristal miktarlarına sahip oldukları görülür.

#### Termotropik sıvı kristal kopoliersterlerde 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 ısıl 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 ısıl işleme maruz bırakılan kopoliesterler hazırlanmış ve daha detaylı karakterizasyonu yapılmıştır [25-27].

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 dizilişi 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 özeleklerine 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 süstitüentler aromatik halkaya nazaran doğrusallıkta ve ortak düzlemde 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. Poli metilen grupları içeren ana zincir termotropik kopoliesterlerin ısı 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 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 [28]. Ester grupları karasızdırlar ve değişik türdeki kimyasal tepkimelerde, yüksek sıcaklıkta, komonomer dizilişinde gelişigüzel bir duruma neden olurlar [29-31]. Bu gelişigüzel durumun, tamamı aromatik olan kopoliesterler için düşük sıcaklıklarda çok yavaş yürüdüğü saptanmıştır.

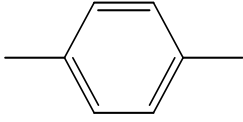
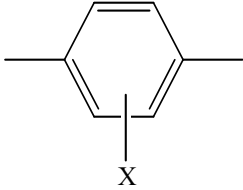
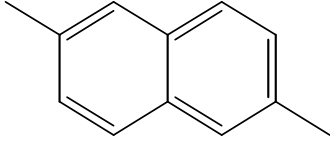
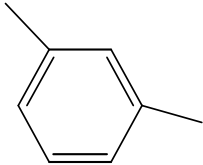
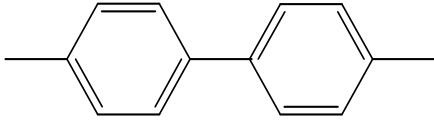
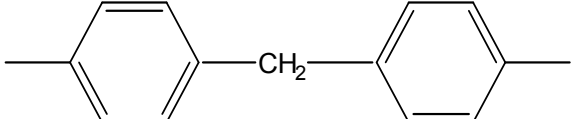
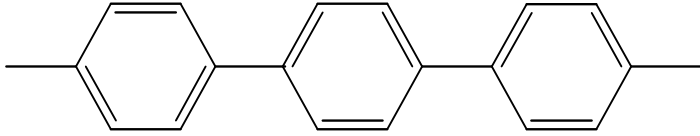
#### Termotropik sıvı kristal kopoliesterlerde doğrusal olmayan kink yapıların kullanılması

p-Hidroksibenzoik asit, tereftalik asit ve süstitüe hidrokinonlardan hazırlanan kopoliesterler, monomer oranına ve sentez koşullarına bağlı olarak, termotropiktir ve ester grubu boyunca para süstitüe 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  $120^\circ$  dir. Bu nedenle, izoftalik asit doğrusal mezojenik birimler

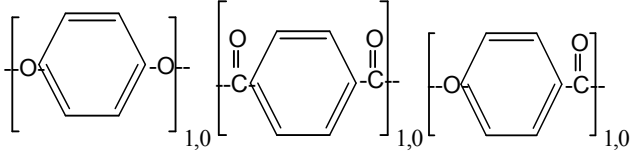
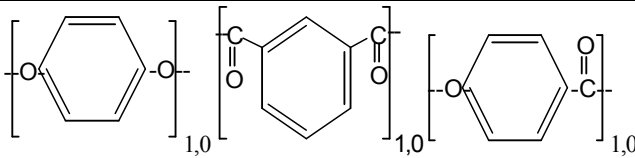
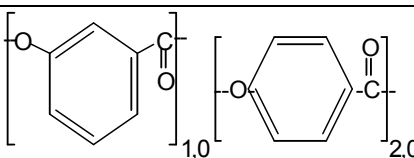
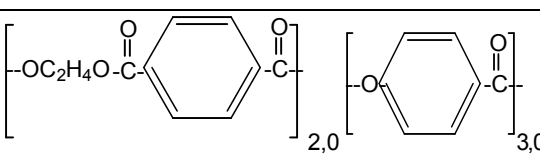
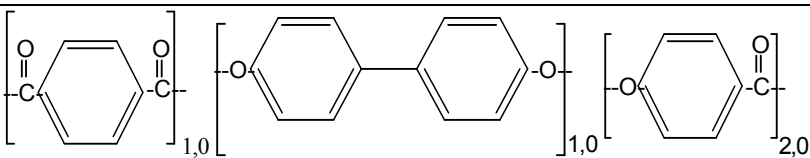
oluşturmayan açısız bir monomer olarak alınabilir (Çizelge 2.1). Benzer şekilde, bir karboksilik asit ve hidroksi grubuna sahip olan m-hidroksibenzoik asit (m-HBA) monomeri açısız monomer olarak kullanılabilir.

Kopoliester zincirlerinin mezomorfik olması için, zincirlerin tümüyle para süstitüe 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 [30-34]. 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 [7, 10, 35-43].

Çizelge 2.1. Ana zincir sıvı kristal polimerlerin sentezinde kullanılan bazı monomer birimlerinde yapısal farklılıklar ve işlevsel gruplar [10, 11, 31]  
 (a) HOOC-R-COOH (b) HO-R-OH (c) HO-R-COOH

R	Türü	İşlevsel gruplar
	Lineer fenil birimi	a, b, c
 X:CH <sub>3</sub> , 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 2.2. Bazı önemli termotropik sıvı kristal polimerler ve erime sıcaklıkları

Polimer zincirindeki yapısal birimler ve mol sayıları	T <sub>m</sub> (°C)	Kaynak
	510	10
	307	31
	296	7, 35-38
	260	20
	445	27



### Termotropik sıvı kristal kopoliesterlerle ilgili yapılan çalışmalar

Termotropik sıvı kristal poliesterler ikinci nesil mühendislik plastikleri olarak adlandırılırlar. Sıvı kristal polimer (SKP) molekülleri çekip (uzatıp) gevşetmeyle çok kolay yönlendirilir ve farklı yönelme 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. Sıvı kristal polimerlerin çoğu PET ve p- ABA veya p-HBA' nın eriyik tepkimesi ile elde edilmiştir [20].

1972 yılında Jackson, W. J. ve Kuhfuss, H. F. tarafından 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). 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, ısıl kararlılığını ve alev karşılığı direncini arttırmak amaçlanmıştır [10, 20, 44-46].

1972 yılında Cottis, S.G. ve arkadaşları tarafından, 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 [47]. 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 [48].

1972 yılında Du pont firması tarafından, poli (p-fenilen teraftalamid) polimerinden ticari amaçla, yüksek performanslı ve 'Kevlar' ticari isimli elyaf üretimi gerçekleştirilmiştir [11, 13, 49-52]. Bu elyaf, anizotropik özelliğe sahip bir çözeltiden yaş çekim yöntemi ile üretilmiştir. Çekme sırasında, çubuk şeklinde polimer zincirlerinin çekme yönünde kazandığı yüksek yönlendirme derecesinin, elyafa kayda değer derecede yüksek mekanik özellikler kazandırdığı bulunmuştur. Fakat, böyle bir yöntemle hazırlanan elyaf pahalıdır ve dolayısıyla ekonomik değildir.

1976 yılında, Cottis, S.G. ve arkadaşları tarafından, 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 üretilmiştir. İzoftalik asit gibi kink gruplar poliesterin erime noktasını aşağı çekmek için kullanılmıştır. Bu elyaf, 350–400 °C arasında kolay bir şekilde işlenmiştir [53].

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 üzerine yönelmiştir [7, 35-40, 54].

1997 yılında Kim, T-K. ve arkadaşları tarafından trimellitik 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 kristaller arasında

düşük moleküler kohezyon enerjisi gözlenmiştir. İzotermal kristallenmede nematik eriyiğin soğutulmasıyla zincir konformasyonlarının çok fazla değişmediği gözlenmiştir [55].

1998 yılında Keating, M.Y. tarafından bazı önemli ticari sıvı kristal yüksek performanslı termoplastik poliestere, poliimit, poliamit, polisülfon kopolimerlerinin, 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-Celene), Zenite 6130 (Zenite), Xydar G330 (Amoco) [56].

2000 yılında Salahshoor-Kordestani, S. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada HBA/HNA kopolimeri ile HBA, IA (izofthalik asit) ve HK (hidrokinon) kopolimerleri esas alınarak ana zincir sıvı kristal kopolimerlerin deformasyon sürecine kristalliğin rolü üzerinde durulmuştur. Aynı çalışmada enine (çaprazlama) sıkıştırma direnci modülü, tavlama işlemi ile erime sıcaklığının 20°C altında optimize edilebilmiştir. Tavlanmamış örneklerde kristalliğin yüksek oranda kaybolduğu gözlenmiştir [57].

2000 yılında Aksoy, S. yönetiminde Yerlikaya, Z. tarafından sonuçlandırılan doktora tez çalışmasında p-asetoksibenzoik asit (p-ABA), m-asetoksibenzoik asit(m-ABA), hidrokinon diasetat (HKDA) ve tereftalik asit (TA) monomerleri kullanılarak dördü, üçlü ve ikili monomer sistemleri ile bir dizi kopolimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin karakterizasyonu çözümlü viskozite ölçümleri, WAXD, DSC, TGA, ısıtma tabanlı polarize ışık mikroskobu ve <sup>1</sup>H-NMR ile gerçekleştirilmiştir. Elverişli bir sıcaklık aralığında termotropik sıvı kristal davranışı gösteren kopolimerlerden elde edilen elyaf moleküler yönelimler, WAXD ve SEM ile tanımlanmış ve mekanik özellikler instron çekme cihazı ile tespit edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, polimer zincirleri içinde, açıl-kink monomerin (m-ABA) miktarındaki artışla beraber kristal yapı miktarında ve erime sıcaklığında düzenli bir düşüş gözlenmiştir. Nematik sıvı kristal davranışın %50 mol

oranından fazla m-ABA içeren kopoliesterlerde gözlenmediği tespit edilmiştir. Dört farklı yapıdan oluşan kopoliesterlerin karakterizasyonu; %25 ve %33,3 mol oranında m-ABA birimleri içeren kopoliesterlerin TFAA/DKM karışımında çözündüklerini ve geniş bir sıcaklık aralığında sıvı kristal davranışa, yüksek termal kararlılığa ve eriyikte işlenebilmeleri için elverişli erime sıcaklıklarına sahip olduklarını göstermiştir. 67PHT kopoliesterinden hazırlanan liflerin oldukça yüksek gerilme direncine sahip oldukları gözlenmiştir [7].

2001 yılında Nagata., M. 'nin yaptığı çalışmada, p-toluen sülfonik asit katalizörü varlığında, değişen miktarlarda p-asetoksibenzoik asit (p-ABA) ile hidrokinon (HQ) ve sebasik asit (SA) 'in eriyik polikondensasyonu ile bir dizi termotropik sıvı kristal kopoliester hazırlanmıştır. Kimyasal yapı, faz geçiş davranışları, sıvı kristal yapı ve termal kararlılık FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, DSC, TGA ve polarize ışık mikroskobu ile incelenmiştir. Hidroksibenzoik asit (HBA) içeriğinin artışıyla camsı geçiş sıcaklığı ve erime sıcaklığının az miktarda arttığı halde; kristal yüzdesinde önemli ölçüde düşüşlerin olduğu gözlenmiştir. Molce %30'un üzerinde HBA içeren kopoliesterlerin nematik faz gösterdikleri ve izotropik faza geçme sıcaklıklarının HBA içeriğinin artışıyla önemli ölçüde arttığı belirlenmiştir. Kopoliesterlerde gerçekleşen bozunmanın hızı ve hidrolizin derecesi, kütle kayıplarının tespit edilmesiyle hesaplanmıştır. HBA içeriği molce %30'dan fazla olan kopoliesterler, bazik sıvı çözeltilerde önemli miktarda ağırlık kayıplarına maruz kalmışlardır [58].

2001 yılında Dong, D. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada p-hidroksibenzoik asit (p-HBA) 'in farklı iki dizi kopoliesteri doğrudan termal polikondensasyon tepkimesiyle sentezlenmiştir. İlk seride hidroksibenzoik asit (HBA), tereftalik asit(TA), bis(4-hidroksifenil) keton (BHP) ve resorsinol'den oluşan aromatik kopoliesterler sentezlenmiştir. Diğer aromatik kopoliesterler ise HBA, TA, BHP ve C atom sayıları 4, 6, 8 ve 10 olan  $\alpha$ - $\omega$ -diollerden oluşturulmuştur. İki seri kopoliesterin özellikleri polarize ışık mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetri ve geniş açılı X-ışınları saçılımı ile karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlardan kopoliesterlerin erime noktalarının üzerinde geniş bir sıcaklık aralığında nematik faz

oluşturdukları gözlenmiştir. Ayrıca kopoliesterlerin özellikleri üzerine monomer yapılarının ve kopoliester bileşimindeki değişimin etkisi araştırılmıştır [59].

2001 yılında Yerlikaya, Z. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada p-asetoksibenzoik asit (p-ABA), hidrokinon diasetat (HQDA), tereftalik asit (TPA) ve m-asetoksibenzoik asit (m-ABA) monomerlerinden oluşan tamamen aromatik kopoliesterler eriyik polikondensasyon yoluyla sentezlenmiştir. Kopoliesterler DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri), TGA (termogravimetrik analiz), <sup>1</sup>H-NMR, X-ışınları saçılımı, polarize ışık mikroskobu ve intrinsik viskozite ölçümleri ile karakterize edilmişlerdir. Farklı doğrusal yapıların ve açısal durumların kopoliesterlerin özellikleri üzerine etkileri araştırılmış ve doğrusal yapıların (p-ABA veya HQDA/TPA) içeriği molce %67 den fazla olduğunda nematik sıvı kristal faz 150°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında gözlenmiştir. Akma sıcaklıkları ile kristal-nematik ve nematik-izotropik geçişlerin lineer monomerlerin türüne bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bu geçişlerle birlikte intrinsik viskozite ve kristallenme derecelerinin de HQDA/TPA birimleriyle karşılaştırıldığında p-ABA birimlerinin içeriğinin artmasıyla arttığı bulunmuştur. Bunun nedeni olarak da p-ABA' in polimer sistemindeki reaktifliğinin oldukça yüksek oluşu gösterilmiştir [36]. Kopoliesterlerden çekilen liflerin mekanik özellikleri ve morfolojisi geniş açılı X-ışını saçılımı (WAXD), taramalı elektron mikroskopu (SEM) ve gerilim deneyleri ile tayin edilmiştir. Liflerin yüksek derecede yönlenmiş morfolojisinin, lineer monomerlerin türüne bağlı olduğu bulunmuştur. Ayrıca lineer p-ABA, HQDA/TPA birimlerinin eş molar bileşimlerini içeren liflerin gerilim ve genlik değerleri tayin edilmiştir[37]. Açısal m-ABA birimlerinin artmasıyla kopoliesterlerin erime sıcaklıklarının ve intrinsik viskozite değerlerinin azaldığı, T<sub>g</sub> değerlerinin ise arttığı sonucuna ulaşılmıştır. Ayrıca kristal-nematik geçiş sıcaklıklarının 330°C den 210°C ye , nematik-izotropik geçiş sıcaklıklarının ise 390°C den 360°C ye düştüğü belirlenmiştir. En az %40 mol oranında m-ABA içeren kopoliesterler dışındaki tüm kopoliesterlerin triflorasetik asit/diklor metan çözücü karışımındaki çözünürlüklerinin az olduğu gözlenmiştir [38].

2001 yılında Kang, T-K. ve arkadaşları tarafından molce %10 dan %70 'e kadar değişen yedi farklı bileşimde p-asetoksibenzoik asit (PABA) ile modifiye edilen poli(bütülen tereftalat) (PBT) kopoliesterlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Modifiye edilen PBT kopoliesterlerinin karakterizasyonunda <sup>13</sup>C-NMR, IR, X-RAY ışınları saçılımı, polarize ışık mikroskobu, termal analizler ve reometriden yararlanılmıştır. X-ışınları kırınımı, polarize ışık mikroskobu ve termal analiz sonuçları modifiye edilmiş PBT'nin, kopoliesterlerdeki PBT/PABA birimlerine göre daha fazla miktarda PABA homopolimer birimleri içerdiğini göstermiştir. PABA'in mol yüzdesinin artışıyla PBT'in kristallenmesinde azalma ve termal kararlılığında artışlar gözlenmiştir. PBT kopoliesterlerinin PABA ile modifiye edilmiş PET kopoliesterinde de olduğu gibi sıvı kristal örgü göstermedikleri saptanmıştır. %70 mol oranında PABA içeren kopoliesterlerin sıvı kristal bir polimerin tipik kayma incelmesi davranışını sergiledikleri tespit edilmiştir [60].

2001 yılında Bensaad, S. ve Noël, C. tarafından gerçekleştirilen çalışmada metilhidrokinon, 4,4'-oksidibenzoik asit (OBBA), hidroksibenzoik asit (HBA) ve tereftalik asit (TA) içeren sıvı kristal kopoliesterlerin izotermal ve izotermal olmayan kristallenme davranışları diferansiyel taramalı kalorimetri ve geniş açılı X-ışınları saçılımı analizleri ile araştırılmıştır. Farklı kristallendirme işlemleri, kristallendirme koşullarına (soğutma hızı, kristallenme sıcaklığı ve süresi gibi) bağlı olarak gözlemlenmiştir. Bu proseslerin her biri farklı bir erime noktası, ısı geçişi ve kristallenme kinetiği ile ilişkilendirilmiştir. İzotermal ve izotermal olmayan deneyleri içeren prosesler için termodinamik denge özellikleri ( $T_m^o$ ,  $\Delta H^o$  ve  $\Delta S^o$ ) hesaplanmıştır [61].

2001 yılında Lin, L.-L. ve Hong, J.-L. tarafından tereftoil bis(4-oksi benzoil klorür) (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 kopoliesterin ısıl özellikleri üzerine izotropizasyonun etkisi araştırılmıştır. Termotropik sıvı kristal kopoliester sistemlerinin erime davranışları üzerine ısıl işlemin etkisi bu çalışmanın

konusu olmuştur. Annealing (tavlama) işleminin, DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri) ve WAXD (Geniş Açılı X-Işımları Saçılımı) analizlerinden faydalanarak geçiş sıcaklıklarına ve kristal miktarına etkisi üzerinde durulmuştur. Bükülmüş grupların yeniden kristallenip kristal yapıyı büyütürken erime noktasını yükseltmeleri nedeniyle bu grupların, izotropik olarak randomize edilmesinin (gelişigüzel kopolimer haline getirilmesinin) zor olduğu tespit edilmiştir [62].

2002 yılında Prasad, V.S. ve Pillai, C.K.S. tarafından yapılan çalışmada tereftalik asit ve 2,6-naftalindiol ile 4-hidroksifenilasetik asit(HPAA)/3-(4-hidroksifenil)propiyonik asit (HPPA) ‘ den oluşan, eriyikte işlenebilen sıvı kristal terpoliesterler tek-basamaklı asidoliz erime polikondensasyon tepkimesiyle sentezlenmiştir. Elde edilen poliesterler viskozite ölçümleri, FTIR ve NMR spektrometresi, diferansiyel taramalı kalorimetri, termogravimetrik analiz, polarize ışık mikroskobu ve geniş açılı X-ışınları saçılımı teknikleriyle karakterize edilmişlerdir. Terpoliesterlerin erime davranışlarıyla sıvı kristal geçiş sıcaklıklarının HPAA/HPPA bileşimine bağlı olarak değişiklik gösterdiği ortaya çıkarılmıştır. Molce %33 HPPA içeren terpoliesterin, 71°C civarında camsı geçiş sıcaklığı ve 240 °C ‘ ye yakın erime sıcaklığıyla en uygun özelliklere ve üstün akma davranışına sahip olduğu bulunmuştur. 400 °C ‘ye kadar termal olarak kararlı olduğu ve 60 °C’deki pH=10 tampon çözeltisinde 540 saat içinde %2,5 (in vitro) hidrolitik bozunma gösterdiği tespit edilmiştir. Enzimatik bozunma domuz pankreas lipazı/ tampon çözelti karışımı ile incelenmiş ve bozunma FTIR, DSC ve TGA ile takip edilmiştir. Tampon çözeltinin pH ve sıcaklığına ek olarak aromatik içerik, kristallenme yüzdesi ve polimer bileşimi gibi yapısal özelliklerin de bozunma davranışını etkilediği bulunmuştur. FTIR analizleri, bozunma sırasında gerçekleşen zincir kırılmalarını gösterirken, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri bozunmada büyük rol oynayan yüzey aşınmasını açıkça göstermektedir [63].

2003 yılında Luise, R.R. ve Sauer, B.B. tarafından yarı-kristal Vectra A900 (Hoechst-Celene) ‘ nin camsı geçiş sıcaklığı ve diğer özellikleri yükseltmek için karakterize edilmiştir. Başka fenil hidrokinon SKP ve amorf t-bütül SKP ‘ nin relaksasyon özelliklerindeki ince farklılıkları tanımlayabilmek için yüksek sıcaklıkta

aşınma özellikleri ile ilgilenilmiştir. Cam elyafının ve karbon-fiber takviyeli diğer dolgu maddelerinin izotropik polimerlerin aşınmazlığını arttırdığı gözlenmiştir [64].

2003 yılındaki çalışmada Sauer, B.B. ve arkadaşları tarafından, ana zincir sıvı kristal polimerlerden gelişigüzel kopoliesterlerin ısıl 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 A950'dir. Katı hal polimerizasyonu sırasında en az %20 kristallik yüzdesine ulaşılacağı bildirilmiştir [65].

2004 yılında Sahoo, N.G. ve arkadaşlarının yürüttüğü çalışmada cam dolgulu termotropik sıvı kristal polimer olan Vectra A130 ve poli(bütillen tereftalat)'dan eriyik karıştırma tekniği ile blend hazırlanmıştır. Bu blendlerin reolojik, kristal, ısıl, dinamik-mekanik ve morfolojik karakteristikleri incelenmiş ve esnek zincirler yardımıyla sıvı kristal polimerin erime sıcaklığı, kristal miktarı gibi özellikleri düşürülmüştür [40].

2005 yılında He, X-Z. ve arkadaşları tarafından, 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 gözleendiği sıcaklık aralığının azaldığı ortaya çıkarılmıştır [66].

2005 yılındaki başka bir çalışmada Pan, X. ve arkadaşları tarafından 2,6-naftalindikarboksilik asit, TA, p-ABA ve HKDA' dan, ağırlıkça % 0.1 oranında çinko asetat katalizörlüğünde katı-hal polimerleşmesiyle termotropik sıvı kristal kopoliesterler sentezlenmiştir. Katı hal polimerizasyonu üzerine, tepkime sıcaklığı ve süresi, azot gazı geçiş hızı, partikül büyüklüğü gibi değişkenlerin etkisi incelenmiştir. Ayrıca, elde edilen kopoliesterlerin karakterizasyonu polarize mikroskop, DSC, viskozite ölçümleri ile yapılmış ve mekanik özellikleri incelenmiştir. Mekanik testlerde, kopoliesterin artan mol kütlesine paralel olarak elastik modül ve sertlik



değerlerinde artış gözlenmiştir. Erime sıcaklığının ve viskozite değerlerinin, dolayısıyla mol kütlenin oldukça yüksek değerlere ulaştığı belirlenmiştir. 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 [67].

#### 2.4.4. PET esashı sıvı kristal kopoliesterler

PET, elyaf film ve mühendislik plastiği olarak çok yaygın kullanılan ticari bir polimerdir. Diğer taraftan, son yıllarda, 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 [20]. İlk çalışmalarda bu kopoliesterlerin ısıl özellikleri, kristal yapıları, faz ayrımı morfolojileri, dizi dağılımları incelenmiştir [20, 29]. Aromatik dikarboksilik asit ve diollerin farklı kombinasyonları literatürde sıvı kristal kopoliesterlerin sentezleri için tanımlanmıştır.

PET' in yavaş kristallenmesinde genellikle çekirdeklenme ajanı ve çekirdekleştirici promoter (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.

1996 yılında Li, X-G. ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, PET, 4-asetoksi benzoik asit(B) ve 4-asetoksivanilik asitin(V) eriyik polikondensasyonu ile hazırlanan termotropik sıvı kristal poliesterlerin camı geçiş sıcaklıklarını belirlemek amacıyla diferansiyel taramalı kalorimetri, dinamik-mekanik ve termomekanik analizlerden yararlanılmıştır. Poliesterlerin hem 66-88°C'de hem de 136-140°C sıcaklık aralıklarında iki farklı camı geçiş gösterdikleri bulunmuştur. Bunun nedeninin poliesterlerin PET/ B 'çe zengin kısmında PET'in segmental hareketi ve B'nin yoğun olduğu fazda 4-asetoksibenzoik asitin yerel hareketliliği olarak açıklanmıştır. Poliesterlerin düşük T<sub>g</sub> değerlerinin, B ve V içeriğinin artmasıyla veya DSC

ölçümlerinde ısıtma hızının artışıyla arttığı; yüksek  $T_g$  değerlerinin ise biraz azaldığı gözlemlenmiştir. Deneysel  $T_g$  değerleri, poliesterlerin monomer reaktiflik oranı ve zincir dağılımının temelini oluşturan üç eşitlikten (Uematsu, Johnston ve Couchman eşitlikleri) öngörülen  $T_g$  değerleriyle karşılaştırılmıştır [68].

1997 yılında Li, X-G. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, farklı yapısal özelliklere sahip vanilik asit (VA), p-aminobenzoik asit, m-hidroksibenzoik asit, hidrokinon/ tereftalik asit(TPA), bisfenol A/TPA, 1,5-naftalindiol/TPA, 2,7-naftalindiol/TPA ve 1,4-dihidroksiantrakinon/TPA gibi sekiz farklı üçüncül monomer ile p-hidroksibenzoik asit(PHB) ve PET'ten oluşan sekiz yeni kopolimer, eriyik kopolikondensasyon tepkimesiyle sentezlenmiştir. Termal analizler  $^1\text{H-NMR}$ , WAXD, SEM ile karakterize edilmiştir. Deneysel sonuçlarıyla PHB/PET/VA kopolimerinin, hazırlanan diğer yedi kopolimer ve üçüncü bir monomer içermeyen PHB/PET polimerine göre polikondensasyon oranının yüksek, erime sıcaklığının düşük ve termal kararlılığının fazla olduğunu ortaya konulmuştur. Farklı VA içeriğine sahip PHB/PET/VA kopolimerinden çekilen liflerin gerilme dirençleri, Young modülleri ve kopma noktasında uzama değerleri sırasıyla 0,6-1,5 GPa, 28-67 GPa ve % 7-9 olarak bulunmuştur. PHB/PET/VA kopolimer lifindeki yüksek oranda yönelmiş lifsi yapılar WAXD ve SEM kullanılarak belirlenmiştir. PHB/PET polimerinin mol kütlelerini ve polikondensasyon hızını arttıran, termal ve mekanik özelliklerini geliştiren en etkin üçüncül monomerin VA olduğu tespit edilmiştir [69].

1999 yılında Liu, Y. ve arkadaşları tarafından PET, tereftalik asit (TA), hidrokinon (HQ) ve p-hidroksibenzoik asit(p-HBA)'den bir dizi kopolimerler hazırlanarak bu kopolimerlerin ısı, kristal ve viskozite özellikleri çalışılmıştır. Viskozite ölçümlerine dayanarak yüksek mol kütleli polimerlerin sentezlendiği belirlenmiştir. Polarize ışık mikroskopunda, tüm kopolimerler erime sıcaklığının üzerinde nematik hal göstermişlerdir. Kopolimerlerin kristallenme ve erime davranışları DSC ve WAXD ile araştırılmış ve bu kopolimerlerin PET ve HBA'den hazırlanan kopolimerlerden daha fazla kristallığe sahip olduğu bulunmuştur. HBA'nın oluşturduğu uzun doğrusal ve sert dizinin, HQ/TA'nın sisteme katılmasıyla kırıldığı ve bu nedenle moleküler hareket artacağı için kristallenme hızının ve kristallik

derecesinin arttığı tespit edilmiştir. Katı-hal polimerleşme koşullarındaki izotermal kristallenme, yapıdaki sertleşmeden dolayı erime noktasının artmasına ve kopolimerdeki gelişigüzeğin artmasına neden olmuştur [26].

1999 yılında Kang, T-K. ve Ha, C.S. tarafından farklı mol oranlarında (%10-%70) p-ABA ve PET içeren kopoliesterler, katalizör kullanılmaksızın katı-hal polimerleşmesiyle hazırlanmıştır. Poliesterlerin karakterizasyonunda <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi, X-ışını saçılımı, polarize mikroskop, termal analizler ve reometriden yararlanılmıştır. Molce %50 ve üzerindeki oranlarda p-ABA içeren kopoliesterlerde anizotropik faz oluşumu gözlenmiştir. Özellikle %60 ve %70 mol oranında p-ABA içeren polimerlerde tüm matriks üzerinde sıvı kristal örgü net olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak p-ABA'ın % mol miktarı artırıldığında, modifiye PET'ın erime sıcaklığının, erime ısısının, kristallenme sıcaklığının, kristallenme derecesinin ve camsı geçiş sıcaklığının azaldığı tespit edilmiştir. Bununla birlikte, bu kopoliesterlerin ısıl kararlılıklarının da arttığı gözlenmiştir. %60 mol oranında p-ABA ile modifiye edilen kopoliesterin blok kopolimer olması beklendiği halde; <sup>1</sup>H-NMR spektroskopisi ve X ışını saçılımı analizleriyle gelişigüzel kopolimer olduğu belirlenmiştir. %50 ve daha fazla mol oranında p-ABA içeren PET kopoliesterlerinin, sıvı kristal özellik gösterdikleri ortaya çıkarılmıştır [54].

1999 yılında Ho, J-C. ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada, sıvı kristal multiblok kopolimer (oksibenzoat-p-etilen tereftalat)'ın (POB-PET) sentezi PET, asetoksibenzoik asit ve poli(hidroksibenzoik asit)'in (PHBA) doğrudan tepkimesiyle gerçekleştirilmiştir. NMR analizleri PHBA'ın polimerleşme derecesinin yüksek olduğunu göstermiş ve bu durumun kopoliesterin triflorasetik asit/kloroform çözücü karışımında az çözünmesine neden olduğu sonucuna varılmıştır. Gelişigüzel POB-PET kopoliesterinde sıvı kristal fazı oluşturmak için molce %40 POB gerektiği, multiblok POB-PET için bu oranın %20 olduğu tespit edilmiştir. Kopoliesterlerin karakterizasyonu <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR ve DSC ile gerçekleştirilmiştir [70].

1999 yılında Li, X-G. tarafından yapılan çalışmada p-asetoksibenzoik asit(B), m-asetoksibenzoik asit(M) ve poli(etilen tereftalat) (PET)'tan oluşan termotropik sıvı

kristal kopoliesterlerin moleküler yapıları FTIR, NMR ve WAXD yöntemleri ile araştırılmıştır. NMR spektrumundaki rezonans piklerine, B/E/M'nin mol oranlarının etkisi ile kopoliesterlerin sayıca ortalama polimerleşme derecelerinin etkisi tartışılmıştır. Kopolimer dizilimindeki yönelmenin, m-oksibenzoat'ın mol oranı %5 olarak sabit iken p-oksibenzoat birimlerinin molce %60 dan %75'e kadar artmasıyla arttığı bulunmuştur [71].

2001 yılında Grasser, W. ve arkadaşları tarafından tereftalik asit, düzlemsel olmayan 2,2'- dimetil bifenol ile hacimli yan grup içeren ter-bütil hidrokinondan eriyik polikondensasyon tepkimesiyle termotropik sıvı kristal poliesterler sentezlenmiş ve PET ile blendleri hazırlanarak işlenmeye daha uygun hale getirilmişlerdir. Termal karakterizasyon, polarize mikroskop ve DSC tekniği kullanılarak yapılmış ve 310° C'ye kadar kristal erime noktası ve izotropik bir geçiş gözlenmemiştir. Böylece nematik poliesterlerin kristallenmeden camsı geçiş sıcaklığının altında katı halde oldukları belirlenmiştir. Poliesterlerin azot atmosferi varlığında 400° C 'nin üzerinde termal kararlılık gösterdikleri belirlenmiştir. Kopoliesterlerden hazırlanan lifler WAXD, SEM teknikleriyle karakterize edilmiştir. Mekanik testler sonucu kopoliester liflerin Young modülünün 16-50 GPa arasında değiştiği gözlenmiştir [72].

2001 yılında Liu, Y. tarafından yürütülen çalışmada bir dizi kopoliester p-hidroksibenzoik asit(p-HBA), hidrokinon (HQ), tereftalik asit (TA) ve poli(etilen tereftalat) (PET) kullanılarak asidoliz tepkimesi ve bu tepkimeyi takip eden polikondensasyon tepkimesiyle hazırlanmıştır. Viskozite ölçümleriyle bu kopoliesterlerin PET ile aynı derecede intrinsik viskozite değerlerine sahip oldukları gözlenmiş, <sup>1</sup>H-NMR analizleriyle de komonomerlerin birbirine nasıl bağlandığı gösterilmiştir. Kopoliesterlerin, polarize ışık mikroskobunda da görüldüğü gibi erime sıcaklığının üzerinde nematik faz sergiledikleri tespit edilmiştir. Kopoliesterlerin kristallenme ve erime davranışları DSC ve WAXD teknikleri ile incelenmiş ve bu kopoliesterlerin PET/PHBA kopolimerinden daha fazla kristalliğe sahip olduğu bulunmuştur. HBA tarafından oluşturulan uzun sert-çubuksu zincirlerin HQ/TA tarafından parçalandığı ve bu durumun moleküler hareketi arttırarak kristallenme

derecesini ve kristallenmeyi yükselttiği sonucuna ulaşılmıştır. Katı faz polimerizasyon koşullarındaki izotermal kristallenme kopolimer zincirinin gelişigüzel artmasıyla, yapısal sertliğin neden olduğu erime noktasının ve kristal yapının artmasıyla sonuçlanmıştır [73].

2003 yılında Yang, F. ve arkadaşları tarafından, tetramin yıldız göbeğine dayalı, para ve meta hidroksibenzoik asit (HBA) ve 6-hidroksi 2-naftoik asit içeren tamamı aromatik yıldız-benzeri kopolierler sentezlenmiş ve lif olarak çekilip karakterize edilmiştir. Yıldız tipindeki kopolierlerin 150-280°C sıcaklık aralığında sıvı kristal özellik gösterdikleri saptanmıştır. Bu kopolierlerde komonomer olarak öncelikle t-bütül hidrokinon, sonra krank mili modeline uyan 2-hidroksi 6-naftoik asit kullanılmıştır. Kopolierlerden çekilen liflerin yapısı ve özellikleri incelenmiştir [74].

2005 yılında Du, X-H. ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada yüksek alev geciktirici özelliğe sahip fosfor içeren termotropik sıvı kristal kopolierler (PLCP) sentezlenerek PET ile blendi hazırlanmıştır. Alev geciktirme, mekanik özellikler, kristallenme ve ısıl bozunma davranışları DSC, WAXD ve TGA analizleriyle araştırılmıştır. PLCP' in PET'in eriyikten lif çekme davranışlarını önemli ölçüde geliştirdiği, çekirdekleşme ajanı olarak davranarak PET'in kristallenmesini arttırdığı, bozunma sıcaklık aralığını ise genişlettiği belirlenmiştir. Ayrıca PLCP/PET blendinin gerilme direncinin ve yanmaya karşı dayanıklılığının, PLCP içeriğinin artmasıyla artış gösterdiği bulunmuştur. Örneğin PLCP içeriğindeki %20 artış gerilme direncini 262 MPa dan 396 MPa'ya kadar arttırabilmektedir [75].

2005 yılında Saikrasun, S. ve Wongkalasin, O. tarafından, molce %60 p-HBA, %40 PET içeren ve Rodrun LC3000 olarak bilinen termotropik sıvı kristal kopolierlerin [poli(oksibenzoat-ko-etilen tereftalat)] havada ve azot atmosferinde izotermal ve izotermal olmayan termogravimetrik özellikleri TG ve DTG teknikleri ile incelenmiştir. İzotermal ve izotermal olmayan bozunmanın kinetik parametrelerini hesaplanarak izotermal bozunma için aktivasyon enerjisi havada 103 kJ/mol azot atmosferinde ise 110 kJ/mol olarak bulunmuştur. İzotermal olmayan bozunma için de

$N_2$  atmosferindeki aktivasyon enerjisinin (159 kJ/mol) havadakinden (121 kJ/mol) yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan Rodrun LC3000'in termal kararlılığının havaya oranla azot atmosferinde daha iyi olduğu görülmektedir [76].

2006 yılında Yerlikaya, Z. ve arkadaşları tarafından p-ABA, m-ABA ve p-APAA dan oluşan bir dizi kopoliester eriyik polikondensasyon tepkimesiyle hazırlanmıştır. Doğrusal p-ABA, açısız m-ABA ve esnek p-APAA'nın kopoliesterlerin özelliklerine etkileri araştırılmıştır. Kopoliesterler DSC, TGA,  $^1H$ -NMR, X ışınları saçılımı, polarize ışık mikroskobu ve intrinsik viskozite ölçümleri ile karakterize edilmişlerdir. P-ABA içeriği molce %55 in üzerinde olduğunda kopoliesterlerin, 110°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında nematik sıvı kristal özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Nematik fazın 260°C' de ortaya çıktığı ve 370°C' de ise rengin kaybolmasıyla birlikte izotropik faza geçişin gerçekleştiği belirlenmiştir. Kristallenme derecesinin, ısıl bozunma sıcaklıklarının, kristal-nematik ve nematik-izotropik geçişlerin monomer türüne bağlı olduğu ve bu geçişlerin doğrusal p-ABA birimlerinin artmasıyla artış gösterdiği ortaya çıkarılmıştır [77].

2007 yılında Tan, A. ve arkadaşları tarafından yürütülen çalışmada, eşit mol oranlarına sahip TPA, HQDA ve p-ABA 'nın farklı bileşimleriyle PET'den oluşan bir dizi kopoliester eriyik polikondensasyon tepkimesiyle sentezlenmiştir. Bu kopoliesterlerin viskoziteleri, sıvı kristaliniteleri, termal özellikleri, kristallenme dereceleri ve termal kararlılıkları sırasıyla Ubbelohde viskozimetresi, ısıtma tablalı polarize ışık mikroskobu, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC), geniş açılı X- ışını saçılımı ve termogravimetrik analizlerle araştırılmıştır. Viskozite ölçümlerine göre polimer zincirindeki aromatik yapıların (TPA, HQDA ve p-ABA) miktarındaki artışla, kopoliesterlerin intrinsik viskozite değerlerinin de arttığı bulunmuştur. Diğer bir deyişle polimer bileşimindeki PET miktarının artması, kopoliesterlerin intrinsik viskozite değerlerinin 0,37dL/g dan 0,17 dL/g 'a azalmasına neden olmuştur. Termotropik sıvı kristal davranış, molce %50 ve üzerinde aromatik birim (p-ABA/HQDA/ ve TPA) içeren kopoliesterlerde ortaya çıkmaya başlamış ve 140°C gibi geniş bir sıcaklık aralığında gözlenmiştir. Kristal-nematik ve nematik-izotropik geçiş sıcaklıklarının ise sırasıyla 180-210°C ve 280-320°C arasında değiştiği

gözlemlenmiştir. Anizotropik kopoliesterlerin DSC analizleri sonucunda, polimer zincirindeki PET yüzdesinin artmasıyla kristallenme derecesinin ve spesifik erime entalpilerinin düzenli olarak arttığı belirlenmiştir. DSC termogramlarına göre kopoliesterlerin  $T_g$  değerlerinin 52-64°C arasında değiştiği, esnek alifatik grupların bileşimindeki değişimin bu  $T_g$  değerlerini önemli ölçüde etkilemediği tespit edilmiştir. Ayrıca kopoliesterlerin 220-355°C 'de geniş endotermik pikler vererek eridikleri de gözlenmiştir. Sentezlenen tüm kopoliesterlerin erime sıcaklıklarının üzerinde termal kararlılığa sahip oldukları ve bozunmaya uğramadan işlenebildikleri tespit edilmiştir. WAXD verileri ile tüm kopoliesterlerin yarı kristal yapıda olduğu ve polimer zincirindeki p-ABA/HQDA/TPA içeriğinin artmasıyla pik şiddetinde azalmalarla birlikte piklerin genişlediği ve zayıfladığı ortaya koyulmuştur. Bu nedenle de kristallenme derecesinde önemli düşüşler belirlenmiştir [78].

### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kopoliesterlerin sentezi için kullanılan p-asetoksibenzoik asit (p-ABA), m-asetoksibenzoik asit (m-ABA) ve p-hidroksifenilasetik asit (p-HFAA) monomerleri ile poli(etilen tereftalat) (PET) ve diğer kimyasallar alındığı gibi kullanılmışlardır. Bu maddelerin erime sıcaklığı, kaynama sıcaklığı, yoğunluğu, saflık dereceleri, mol kütlesi, firma adı gibi özellikleri Çizelge 3.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 3.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Madde	Erime Noktası (°C)	Kaynama Noktası (°C)	Yoğunluğu (g/mL)	Saflık (%)	Mol Kütlesi (g/mol)	Firma
m-ABA	131-134	-	-	98	180,16	Aldrich
p-ABA	190	-	-	96	180,16	Aldrich
PET	256	-	-	-	192,0 *	SASA
p-HFAA	149-151	-	-	98	152,15	Aldrich
Asetik anhidrit	-	116-117	1,08	>98	102,09	Merck
Sülfürik asit	-	-	1,83	95-97	98,08	Fluka
Glasiyel asetik asit	-	118	-	>99	60,05	Merck
Trifloro asetik asit	-	72,0	1,48	>99	114,02	Merck
Dikloro metan	-	39,8	1,33	99	84,93	Carlo Erba

\* Polimer zincirinde tekrarlanan birimin ağırlığı



## 3.2. Monomerlerin ve Kopoliesterlerin Sentezi

### 3.2.1. Monomerlerin sentezi

Hidroksi grupları içeren aromatik yapıdaki monomerleri polimerleştirmek güçtür ve polimerleşme sırasında bazı sorunlara yol açarlar. Bu nedenle, bu tür monomerlerin reaktivliğini arttırmak için hidroksi grubunu asetik anhidrit ve asit katalizör içeren bir çözeltide, belli bir sıcaklıkta asetillemek gerekir. Bu çalışmada hidroksi grubu içeren p-HFAA bir mol hidroksi grubuna karşılık en az bir mol asetik anhidrit kullanılarak asetilendi ve bu amaç için kullanılan teknik aşağıda belirtilmiştir. p-ABA, m-ABA ve p-HFAA monomerleri ile PET 'ın özellikleri Çizelge 3.2'de gösterilmiştir.

100 mL'lik bir cam balona, p-HFAA miktarının iki katından fazla (aşırı) asetik anhidrit üzerine katalizör olarak 0,1 mL derişik sülfürik asit manyetik karıştırıcı ile karıştırarak damla damla eklendi ve su banyosuna daldırılarak 60°C'ye kadar ısıtıldı. Çözeltinin soğuması beklendi ve çözeltiliye 50-60 °C arasında p-HFAA yavaş yavaş eklendikten sonra balona geri soğutucu takıldı. Çözelti 50 dakika süre ile geri dönüşüm yoluyla karıştırılarak tepkime devam ettirildi. Tepkime süresi sonunda, karışıma az miktarda NaOH ilave edilerek ortamdaki fazla asidin nötralleşmesi sağlandı.

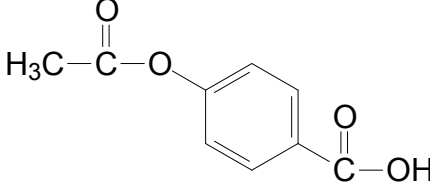
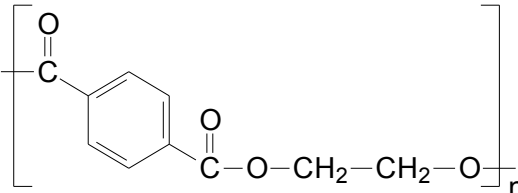
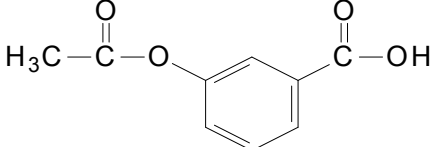
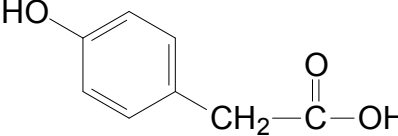
### 3.2.2. Kopoliesterlerin sentezi

#### Kopoliester sentezi ile ilgili genel bilgiler

Kopoliesterlerin sentezi için, Erdemir tarafından uygulanan yöntemden [31] hareketle, farklı bir yöntem uygulanmıştır [7]. 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 süstitüe düzgün doğrusal ve meta süstitüe (kink) monomerler ile PET 'ın değişen mol oranlarıyla elde edilen dörtlü monomer sisteminden

hazırlandı. Sentezlerde, monomerlerin toplam mol oranı 0,15 olarak alındı. Polimer kodları, polimerin içeriğindeki PET ile diğer üç monomerin baş harfleri alınarak kısaltılmış kod isimlerinin önüne p-ABA ve PET yüzde mol oranları belirtilmek suretiyle oluşturuldu. Örneğin, 60P/MH30PET kopoliesteri; %60 mol oranında p-ABA, %30 mol oranında PET ve eşit mol yüzdelerinde olmak üzere %5 m-ABA ile %5 p-HFAA içerir. Kopoliesterleri oluşturan monomerlerin yüzde mol oranları ve polimer kodları Çizelge 3.3’ de belirtilmiştir.

Çizelge 3.2. Monomerlerin yapıları, mol kütleleri ve erime noktaları

Monomer	Yapı	Mol Kütle (g/mol)	Erime Sıcaklığı (°C)
p-Asetoksi benzoik asit (p-ABA)		180,16	190
Poli(etilen tereftalat) (PET)		192,0*	256
m-Asetoksi benzoik asit (m-ABA)		180,16	131-134
p-Hidroksifenil asetik asit (p-HFAA)		152,15	149-151

\* Polimer zincirinde tekrarlanan birimin ağırlığı

Çizelge 3.3. Kopoliesterlerin sentezinde kullanılan monomerlerin yüzde mol oranları ve polimer kodları

Monomerler ve mol oranları (%)				Polimer kodu
p-ABA	m-ABA	p-HFAA	PET	
0	20,00	20,00	60,00	MH60PET
40,0	10,00	10,00	40,00	40P/MH40PET
50,00	7,50	7,50	35,00	50P/MH35PET
55,00	6,25	6,25	32,50	55P/MH32,5PET
60,00	5,00	5,00	30,00	60P/MH30PET
70,00	2,50	2,50	25,00	70P/MH25PET
80,00	1,25	1,25	17,50	80P/MH17,5PET

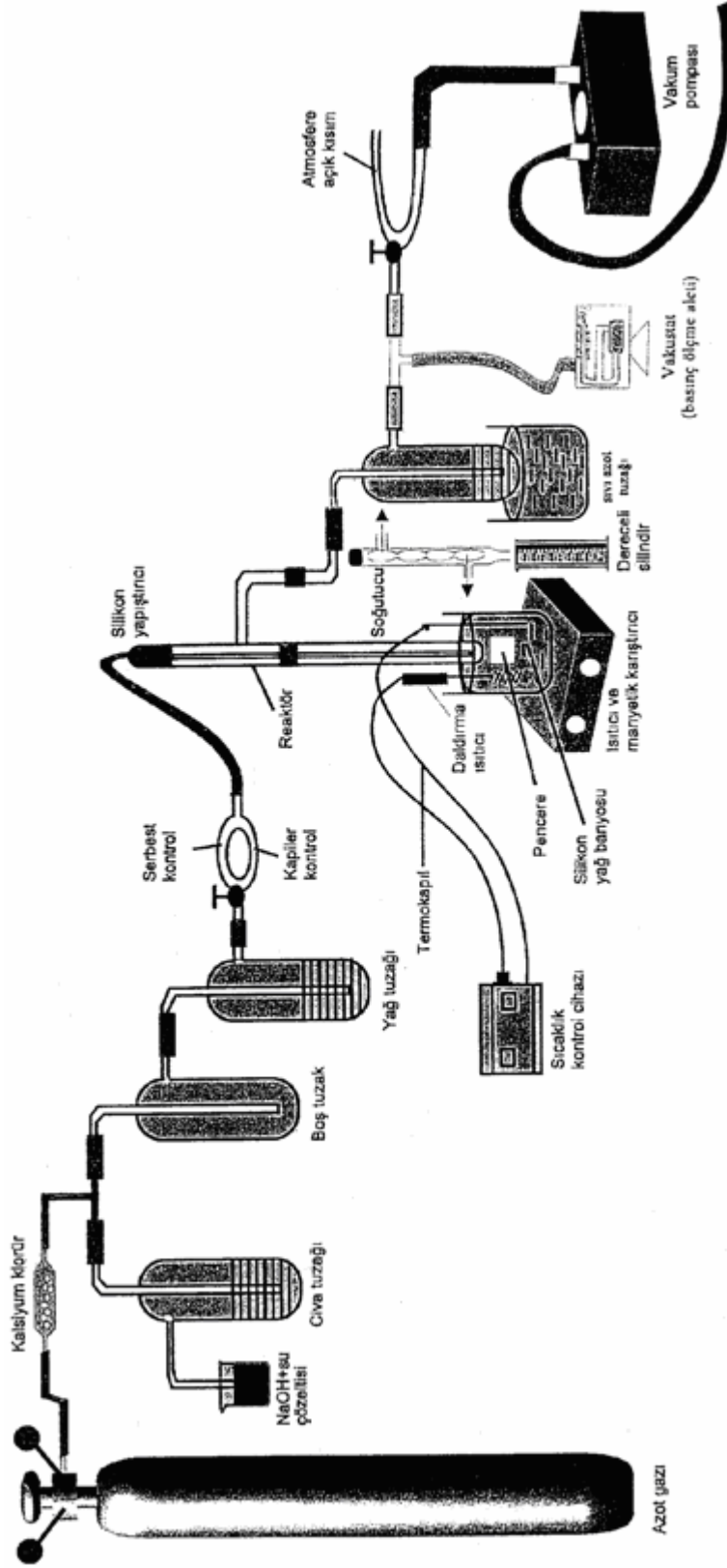
### Kopoliester sentezi

Aromatik kopoliesterler, kondensasyon veya basamaklı büyüme polimerleşme tepkimeleri ile sentezlenmişlerdir. ‘Transesterifikasyon’ veya kondensasyon yan ürünü olarak asit üreten ‘asidoliz’ tepkimesi olarak da adlandırılan tepkimede, aromatik fenollerin türevlerinin aromatik karboksilik asitlerle eriyik içinde tepkime vermesi amaçlanır. Tepkime tersinirdir ve monomer karışımının erime sıcaklığının üzerinde gerçekleşen tepkimeden çıkan yan ürün vakum altında uzaklaştırılarak polimerin molekül ağırlığının artırılması sağlanır. Bu tür tepkimelerde, başlangıç sıcaklığının yüksek tutulmasıyla polimer zincirindeki monomer birimlerinin gelişigüzel dağılımı gerçekleştirilmiş olur [7].

Kondensasyon tepkimesi için kurulan deney düzeneği Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Sıcaklık kontrol cihazına bağlı 1 litrelik ceketli ısıtıcı içerisine, ısı kaybını önlemek amacıyla cam elyafı ve alüminyum folyo ile sarılmış 1 litrelik banyo yerleştirildi.. Banyonun içine yüksek sıcaklığa dayanıklı silikon yağı konuldu ve 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, p-ABA, m-ABA ve asetilleme işlemine tabi tutulan p-HFAA monomerleri ile PET poliesteri alındı. Ayrıca tepkime ortamına yaklaşık monomer miktarının kütlece iki katı olacak şekilde glasiyel asetik asitten 52 mL eklendi. Tepkime oksijene duyarlı olduğundan oksitlenmeyi önlemek amacıyla, tepkime başlamadan önce, en az üç kez süpürme işlemi uygulanarak sistemdeki oksijen tamamen uzaklaştırıldı. Bu işlem için 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. 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 önceden ısıtılmış (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 50-52 mL asetik asit toplandı (eklenen + yan ürün), bu sırada yağ banyosunun sıcaklığında bir miktar düşme gözlemlendi. 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. 55 dakika sonra azot gazının geçişi durduruldu. Sistemden geri soğutucu sökülerek tekrar sıvı azot tuzağı takıldı. Sıvı azot tuzağının altına devar kabı konularak sıvı azotla dolduruldu. Bu işlem sırasında reaktörden azot gazının geçişi engellendi. Daha

sonra sistem vakum pompasına bağlandı ve kademeli olarak ortamın basıncı düşürüldü. Hızlı ve kontrolsüz yapılan vakum, polimerleşmeyen monomer ve oligomerlerin süblimleşmesine ve verimin düşmesine neden olabilir. Ara sıra çelik boru esnek silikonlu kısımdan döndürülerek karıştırıldı. Süreye bağlı olarak polimerlerin viskozitesindeki artış belirgin bir şekilde gözlemlendi. Tepkime, vakum altında eriyik karıştırılarak ve 280-290°C'de 5 saat süreyle sürdürüldü. Ortamın basıncındaki düşüş bir vakustat (basınç ölçer) yardımıyla ölçüldü. Tepkime sonunda ölçülen basınç, polimerin cinsine bağlı olarak 0,05 mm Hg ile 0,15 mm Hg arasında değişmiştir. 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 3.1. Polimer sentezinde kullanılan polikondensasyon sisteminin görünüşü

### 3.3. Lif Çekme Testi

Başarılı bir lif çekme testi için, uygun lif çekme sıcaklığının tespit edilmesi gerekir. Bu amaç için, Erdemir ve Yerlikaya tarafından önerilen test uygulanmıştır [7, 31].

Çekme testi için tasarlanan sistem; 160 mm uzunluğunda, 10 cm çapında, üst girişe yakın, azot girişine imkan verecek olan bir koldan oluşan cam bir tüp ve polimer eriyiğinden lif çekmek için, baş tarafı hafifçe bükülmüş, elle kavramak için kancaya sahip, 200 mm uzunluğunda çelik bir telden oluşmuştur.

Test edilecek 0,50 g polimer örneği tüpe alındı ve tüpün havası üç defa azot gazı ile süpürüldü. Tüp, daha önce ısıtılmış ve sıcaklık kontrol cihazına bağlanmış silikon banyonun içine daldırıldı. Banyonun sıcaklığı, kopoliesterin erime sıcaklığından başlayarak, sağlam, esnek ve en az 0,5m uzunluğunda lif elde edilene kadar yükseltildi.

### 3.4. Karakterizasyon Yöntemleri

#### 3.4.1. 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 başvurulan bir yöntem olmuştur [7]. Difraksiyon (saçılım) yönteminde; Bragg eşitliğinden (Eş. 3.3), Bragg açısı ( $\theta$ ) ve düzlemler arasındaki uzaklık ( $d$ ) değerlerini en hassas bir şekilde elektronik cihazlarla ölçmek mümkün olmuştur.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (\text{Bragg eşitliği}) \quad (3.3)$$

$n$  : Yansıma derecesi

$\lambda$  : Monokromatik X-ışınlarının dalga boyu

$d$  : Kristal içinde, paralel atomik düzlemler arasındaki uzaklık

$\theta$  : Bragg açısı

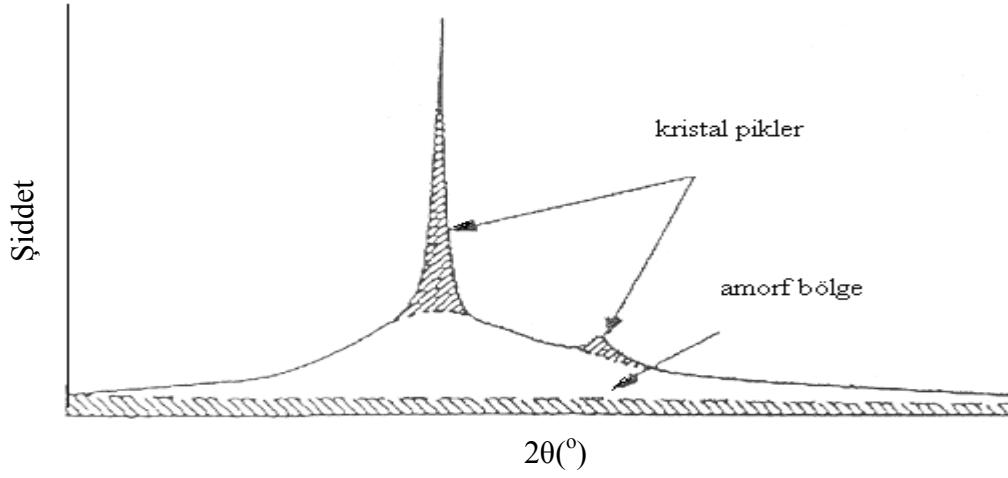
Bu çalışmada geniş açılı X-ışını saçılımı (WAXD) difraktogramları için Rigaku, D/MAX2200/PC (Tokyo, Japonya) cihazı kullanıldı.  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ) 40 kV voltajda ve 40 mA akımda kullanıldı. Toz haline getirilen polimerlerin difraktogramları  $2\theta=5^\circ$  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 [79, 80].

$$\% \text{ Kristal miktarı} = [I_k/(I_k+I_a)] \quad (3.4)$$

$I_k$  :Kristal bölgenin alanı

$I_a$  :Amorf bölgenin alanı





Şekil 3.2. X-ışını toz difraktogramında kristal ve amorf bölgelerin tespiti

### 3.4.2. Termal analiz yöntemleri

#### Diferansiyel taramalı kalorimetri

Diferansiyel taramalı kalorimetri, termotropik sıvı kristal kopolierlerde ve kopolier 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, Perkin Elmer Diamond DSC (Waltham, Massachusetts, USA) cihazı kullanıldı. DSC hücrelerinin kalibrasyonu, saf indiyum metalinin erime noktası ve erime ısısına göre yapıldı. Termogramları alınacak kopolier örnekleri 5-8 mg arasında tartılarak hazırlandı. Taramalar 25-390 °C arasında 10 °C/dak. akış hızında azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

#### Termogravimetrik analiz

Polimer örneklerinin ısıl kararlılıklarının tespit edilmesi için termogravimetrik analiz (TGA) yöntemi kullanıldı. Bu örneklerin yüzde ağırlık kaybı, sabit bir ısıtma hızında, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildi.

Analizler için Perkin Elmer Pyris Diamond TG/DTA (Waltham, Massachusetts, USA) cihazı kullanıldı. Toz halindeki örneklerin ağırlığı 5-10 mg arasında alındı. Isıtma işlemi, 100 mL/dak hızındaki N<sub>2</sub> gazı akışı altında, 10 °C/dak ısıtma hızında ve 30-900°C arasında gerçekleştirildi. Bozunmanın başladığı sıcaklık (T<sub>b</sub>) ve bozunmanın sonlandığı sıcaklık (T<sub>s</sub>), TGA termogramlarından, yüzde ağırlık kaybı ve sıcaklık ekseninden çizilen bir doğrunun kesim noktasına denk gelen sıcaklık olarak tespit edildi. Maksimum bozunma sıcaklığı (T<sub>mak</sub>), türevgravimetrik analiz (DGA) termogramlarından aynı cihaz yardımıyla tespit edildi.

### 3.4.3. Isıtma tablalı polarize ışık 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 [5, 6]. Isıtma tablası üzerinde iki cam lamel arasında 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 [7, 31]. 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 arasında 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 gözlemlerle 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.

#### 3.4.4. Taramalı elektron mikroskobu analiz yöntemi

Taramalı elektron mikroskop (SEM) tekniğinin en önemli kullanım amaçlarından birisi, liflerdeki moleküllerin yönlendirmelerinin tespitine yönelik olmuştur. Bu teknikle, lifin kesit ve yüzey görüntülerini, orta büyütmeden yüksek büyütme kadar elde etmek mümkün olmuştur.

JEOL JSM-6060LV (Tokyo, Japonya) taramalı elektron mikroskop cihazı, 50P/MH35PET ve 60P/MH30PET kopoliesterlerinden çekilen liflerin morfolojisini araştırmak için kullanıldı. SEM çalışması, yüzeyi altınla kaplanmış, düz ve gelişigüzel kırılmış ve yönlendirmelerin daha açık bir şekilde gözlenmesi için ortadan yarılmış örneklerle gerçekleştirildi.

#### 3.4.5. Katı nükleer manyetik rezonans spektroskopisi

Katı NMR analizi, maddelerin bulunduğu fazda karakterize edilmelerini sağlayan güçlü bir tekniktir. Katı NMR spektroskopisinde katılardaki bütün etkileşimler (spin-spin, spin-örgü) korunur ve bu NMR spektrumlarında pik genişlemesine, yayvanlaşmasına sebep olur. Bu pik genişlemesi çapraz polarizasyon sihirli açı spini, CPMAS (Cross Polarization Magic Angle Spinning) deneyi ile ve ayrıca yüksek spin hızlarında azaltılabilir. CPMAS özel bir katı NMR tekniğidir ve doğal bolluğu düşük olan bir çekirdeğe ( $^{13}\text{C}$  gibi), doğal bolluğu yüksek olan bir çekirdekten ( $^1\text{H}$  gibi) polarizasyon transferine ve aynı zamanda örneğin manyetik alanın yönüne göre  $54,7^\circ$  de tanımlanan sihirli açıda spin edilmesi temeline dayanır.

Kopoliesterlerin kimyasal yapı karakterizasyonu Katı Hal Yüksek Güçlü 300MHz NMR spektrometresi (Bruker Superconducting FT.NMR Spectrometer Avance TM 300 MHz WB) (Rheinstetten, Almanya) ile yapılmıştır. Kopoliester örneklerinin karakterizasyonu için  $^{13}\text{C}$  CPMAS deneyi yapılmıştır. Örnekler 4mm'lik prob çapındaki rotor içinde, manyetik alanı homojen olarak hissetmeleri için 10000 Hz'lik yüksek spin (dönme) hızında ve sihirli açıda spin edilmiştir.

## 4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Kopoliesterlerin Sentez Sonuçları

Eriyik polikondensasyon yöntemi izlenerek, vakum ortamında, 280°C sabit sıcaklıkta, 5 saatlik süre ile, p-ABA, m-ABA, p-HFAA 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 PET' in 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 çelik boru esnek silikonlu bölgeden tutularak reaktör karıştırılmıştır.

Elde edilen kopoliesterlerin yaklaşık % verimleri Çizelge 4.1' de verilmiştir. Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi kopoliesterlerin tamamı %70-90 arasında değişen verimle elde edilmiştir. Bu değerler hesaplanan en düşük değerlerdir. Çünkü, polimerleşme işleminin gerçekleştirildiği cam reaktöre yapışan bir miktar ürün kaybı kaçınılmaz olmuştur.

Sentez sırasında, kopoliesterlerin eriyik viskozitelerinde, zamana bağlı olarak düzenli bir artış gözlenmiştir. Kopoliesterin türüne bağlı olarak, belli bir süreden sonra tepkime ortamının katılaştığı ve mekanik karıştırmanın çok zorlaştığı tespit edilmiş ve kopoliesterlerde ortalama 3 saatlik sürenin sonunda katılaşma başlamıştır. Nematik özellik gösteren 55P/MH32,5PET, 60P/MH30PET ve 70P/MH25PET kopoliesterlerinde, karıştırma sırasında termotropik sıvı kristal davranışın ilk belirtisi olan ve renk açılması ile tanımlanan kayma incelmeleri [7] açık bir şekilde gözlenmiştir. Sentezlenen kopoliesterlerin trifloroasetik asit/diklorometan

(TFAA/DKM) ve trifloroasetik asit/kloroform gibi çözücü karışımlarında tamamen çözünmediği, dolayısıyla çözünürlüklerinin zayıf olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.1. Kopoliesterlerin sentezinde verim

Polimer kodu	Verim (%)
MH60PET	70
40P/MH40PET	75
50P/MH35PET	75
55P/MH32,5PET	80
60P/MH30PET	85
70P/MH25PET	85
80P/MH17,5PET	90

## 4.2. Kopoliesterlerin Karakterizasyon Sonuçları

### 4.2.1. Geniş açılı X-ışını saçılımı analiz sonuçları

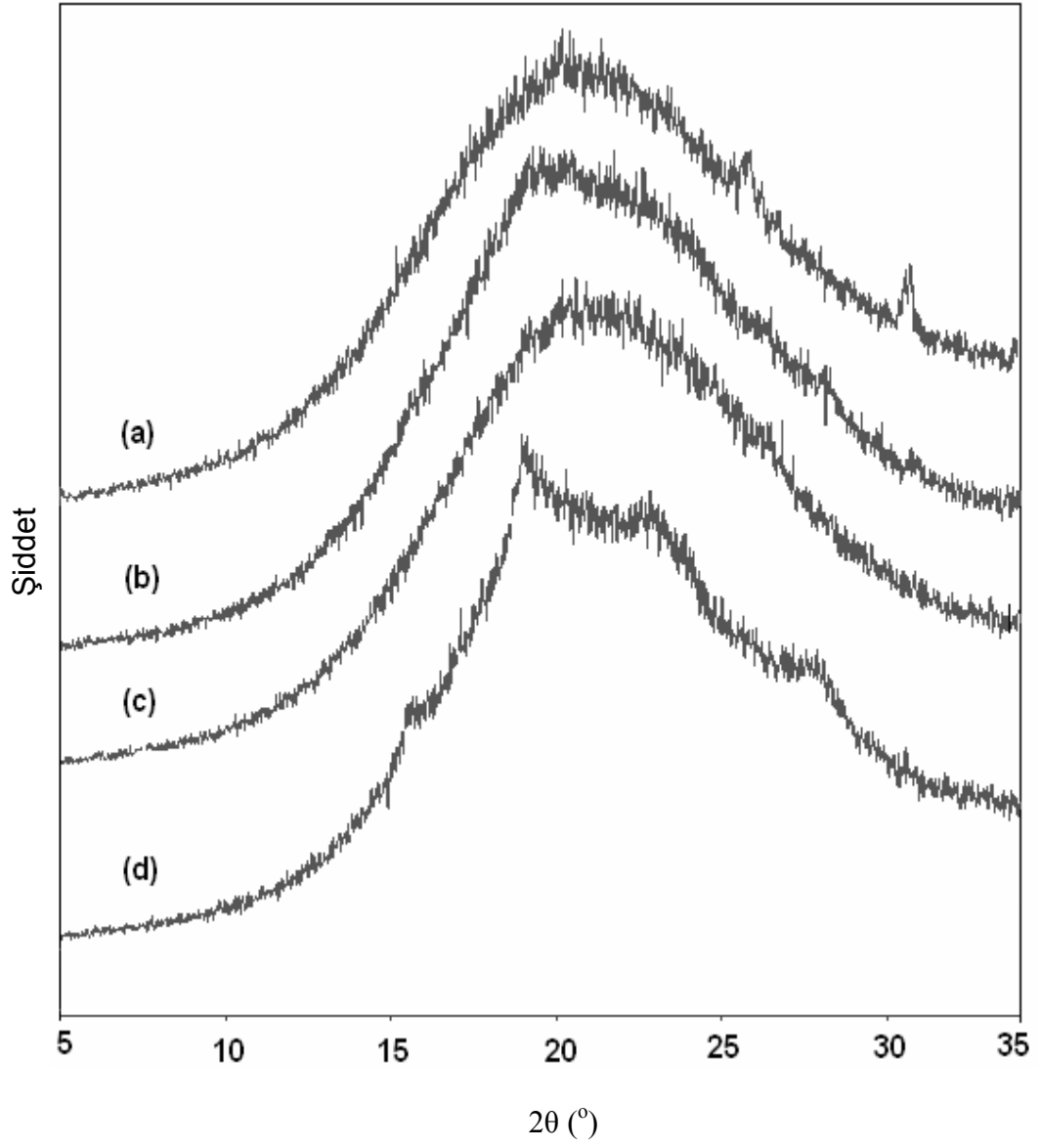
Sentezlenen kopoliesterlerin WAXD difraktogramları Şekil 4.1’de verilmiştir. Difraktogramlardan elde edilen yansıma açıları ( $2\theta$ ), kristal düzlemler arasındaki uzaklıklar ( $d$  aralıkları) ve pik alanlarından hesaplanan kristal miktarları Çizelge 4.2’de gösterilmiştir.

Polimer zinciri içindeki doğrusal aromatik grupların oranına paralel olarak kopoliesterlerin kristal miktarlarında düzenli bir artış gözlenmiştir. Literatürde yer alan bir çalışmada, kristal miktarlarındaki bu düzenli artışa, reaktiflik oranının diğer doğrusal aromatik monomerlerden fazla olması sebebiyle polimer zincirlerinin sık istiflenmesine ve dolayısıyla polimerin yüksek kristal değerine sahip olmasını sağlayan p-ABA birimlerinin düzgün-doğrusal yapısının neden olduğu ifade

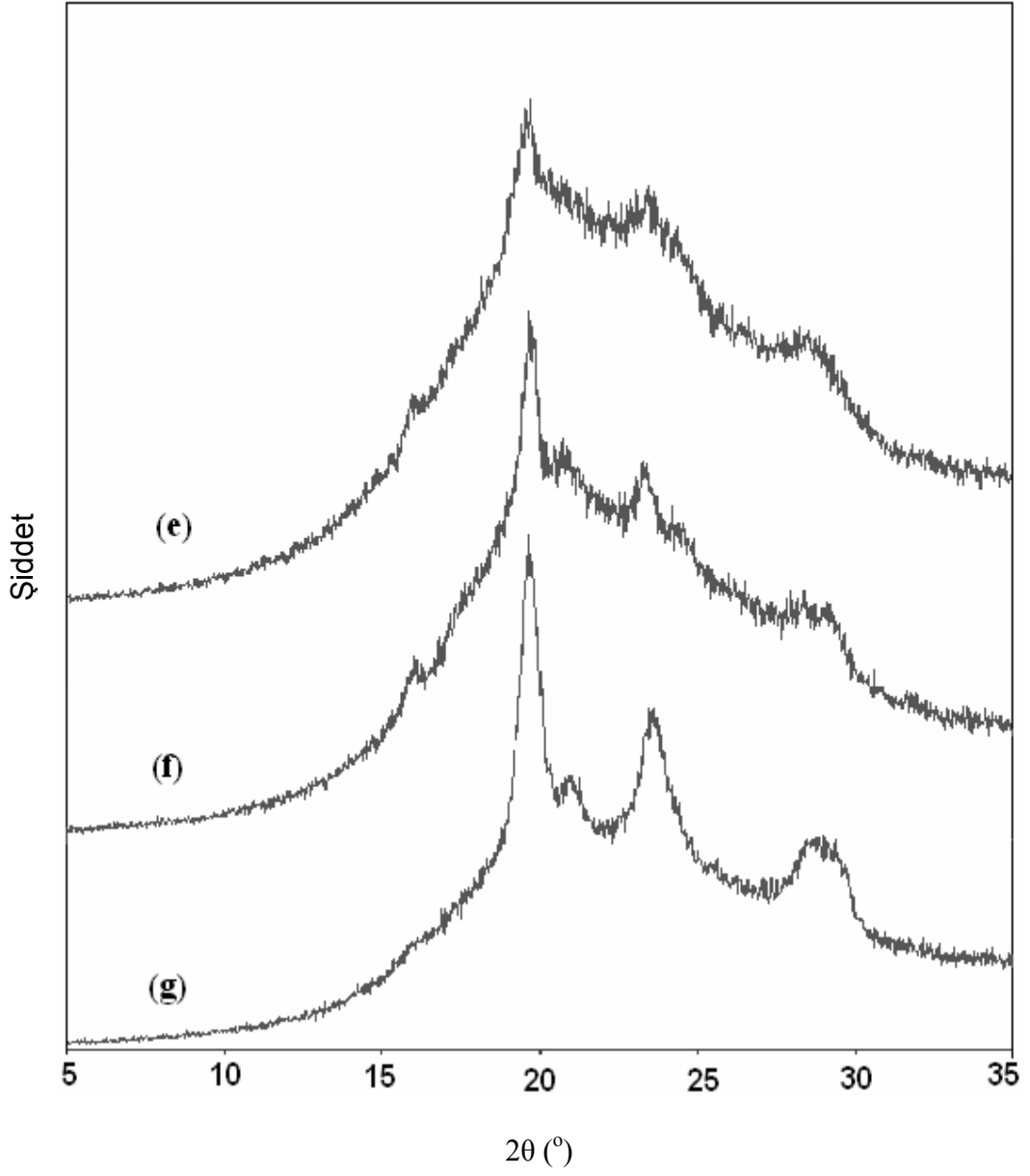
edilmiştir [78]. 55P/MH32,5PET kopoliesteri için difraktogramda tespit edilen ve  $2\theta$  değeri  $23,51^\circ$ , d değeri  $3,85 \text{ \AA}$  olan pikin şiddeti, polimer zinciri içindeki doğrusal aromatik birimlerin miktarındaki artışa paralel olarak diğer polimerlere ait difraktogramlardan belirgin bir şekilde artmıştır. Kopoliesterlerde doğrusal olmayan m-ABA birimlerinin artmasıyla zincir istiflenmesi düşük seviyede kalmakta ve dolayısıyla % kristal miktarları azalmaktadır. %7,5 ve daha fazla mol yüzdelerinde m-ABA içeren kopoliesterlerde (MH60PET, 40P/MH40PET, 50P/MH35PET) pik şiddetlerinin zayıf, kristal miktarlarının oldukça düşük ve taban yayılmalarının da oldukça geniş olduğu görülmektedir.

55P/MH32,5PET kopoliesterinden itibaren polimer zincirleri içerisindeki doğrusal p-ABA birimlerinin miktarındaki artışa paralel olarak  $2\theta$  değeri  $19,68^\circ$  ve d değeri  $4,51 \text{ \AA}$  olan pik ile birlikte  $2\theta$  değeri  $23,51^\circ$  ve d değeri  $3,85 \text{ \AA}$  olan ikinci ve  $2\theta$  değeri  $27,77^\circ$  ve d değeri  $3,21 \text{ \AA}$  olan üçüncü bir keskin ve şiddetli pikin, polimer zincirlerindeki sık istiflenmenin bir sonucu olarak belirgin bir şekilde ortaya çıktığı görülmektedir (Şekil 4.1 d,e,f,g).

Polimerlerin fiziksel ve mekanik özellikleri önemli ölçüde kristal miktarının derecesine bağlıdır [67]. Doğrusal birimlerin artışına paralel olarak hesaplanan % kristal miktarı 55P/MH32,5PET polimeri için %11,5 iken bu değer %80 mol oranında p-ABA içeren 80P/MH17,5PET polimeri için %24,0'e yükselmiştir. Bu çalışmada elde edilen verilen doğrusal monomer birimlerinin polimerlerdeki kristal miktarına olan etkisini inceleyen benzer literatür çalışmaları ile paralellik göstermiştir [26, 36, 38].



Şekil 4.1. Kopoliesterlerin WAXD difraktogramları  
a) MH60PET                      b) 40P/MH40PET      c) 50P/MH35PET  
d) 55P/MH32,5PET              e) 60P/MH30PET  
f) 70P/MH25PET                g) 80P/MH17,5PET



Şekil 4.1. (Devam) Kopoliesterlerin WAXD difraktogramları  
a) MH60PET    b) 40P/MH40PET    c) 50P/MH35PET  
d) 55P/MH32,5PET    e) 60P/MH30PET  
f) 70P/MH25PET    g) 80P/MH17,5PET



Çizelge 4.2. Kopoliesterlerin WAXD difraktogramlarından elde edilen yansıma açıları ( $2\theta$ ),  $d$  aralıkları, pik şiddetleri ve genişlikleri, kristal miktarları

Polimer Kodu	$2\theta$ (°)	$d$ Aralığı (Å)	Pik Şiddeti ve Genişliği	Kristal Miktarı (%)
MH60PET	20,79	4,28	Z-K	< 5,0
	26,60	3,35	Ş-G	
	31,60	2,85	Ş-G	
40P/MH40PET	19,68	4,51	Z-K	< 5,0
	20,00	4,42	Z-G	
	29,04	3,07	Z-K	
	31,49	2,85	Z-G	
50P/MH35PET	20,64	4,30	Z-K	< 5,0
	21,06	4,21	Z-K	
	25,43	3,50	Z-G	
	27,23	3,28	Z-K	
55P/MH32,5PET	15,74	5,62	Z-G	11,5
	19,68	4,51	Ş-G	
	23,51	3,78	Ş-K	
	24,47	3,67	Z-K	
	27,77	3,29	Ş-K	
	28,62	3,12	Z-G	
60P/MH30PET	16,06	5,50	Z-G	12,0
	19,79	4,48	OŞ-K	
	23,51	3,78	Ş-K	
	28,40	3,22	Z-G	
70P/MH25PET	15,94	5,54	Z-G	13,5
	19,79	4,48	ÇŞ-K	
	20,63	4,30	Z-K	
	23,33	3,81	Ş-K	
	24,17	3,68	Z-K	
	28,33	3,14	Ş-G	
	29,17	3,05	Z-G	
80P/MH17,5PET	19,79	4,48	ÇŞ-K	24,0
	20,94	4,23	Z-G	
	23,44	3,79	OŞ-G	
	28,96	3,08	OŞ-G	

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

#### 4.2.2. Termal analiz sonuçları

##### Diferansiyel taramalı kalorimetri sonuçları

Kopoliesterlerin DSC termogramları Şekil 4.2’de, gözlenen camsı geçiş sıcaklıkları ( $T_g$ ) ve erime sıcaklıkları ( $T_m$ ) Çizelge 4.3’ de verilmiştir. Bu sonuçlara göre PET, p-ABA, m-ABA, p-HFAA birimleri ile farklı bileşimlerde elde edilen kopoliesterlerin  $T_g$  değerlerinin 71-85°C arasında değiştiği gözlenmiştir. Bu değerlerinin birbirine yakın olması, polimer zinciri içinde PET oranına bağlı olarak esnek alifatik grupların (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-) ve m-ABA/p-HFAA oranının değişmesinin  $T_g$  değerlerine kayda değer bir etki yapmadığını göstermektedir.

Kopoliesterlerin 174-206°C arasında değişen erime sıcaklıklarına sahip oldukları tespit edilmiş ve bazı kopoliesterlerde 300°C’nin üzerinde ikinci veya üçüncü bir zayıf veya orta şiddette geniş erime pikleri gözlenmiştir.

Kopoliesterlerin DSC termogramlarına göre; 40P/MH40PET kopoliesteri için 339°C’de, 60P/MH30PET kopoliesteri için 320°C’de, 70P/MH25PET kopoliesteri için 305°C’de ve 80P/MH17,5PET kopoliesteri için 302°C ve 338°C’de yüksek sayılabilecek sıcaklık değerlerinde farklı erime sıcaklıkları da gözlenmiştir. Bu geçiş sıcaklıklarının muhtemelen polimer zincirlerinin yumuşamasına veya moleküller arası zayıf etkileşimlere sahip düşük oranda kristal yapıdaki blok kopolimer birimlerinin erimesine bağlı geçiş sıcaklıkları olduğu söylenebilir [9].

Dolayısıyla 40P/MH40PET, 60P/MH30PET, 70P/MH25PET ve 80P/MH17,5PET kopoliesterindeki ikili veya üçlü erime geçişlerinin dört monomer biriminden oluşmuş bu tür polimerlerin kompleks yapısından kaynaklanabileceği ifade edilmiştir [81]. Bu kopoliesterlerde doğrusal p-ABA/p-ABA ve p-ABA/p-HFAA gibi ikili monomerler arasında gerçekleşmesi muhtemel bir miktar kopolimerleşme veya homopolimerleşme para süstitüe doğrusal grupların sık istiflenmesine ve yüksek oranda moleküller arası etkileşimler nedeniyle yüksek sıcaklıkta ikinci veya üçüncü bir erime pikinin gözlenmesine sebep olduğu söylenebilir. Monomerlerin farklı

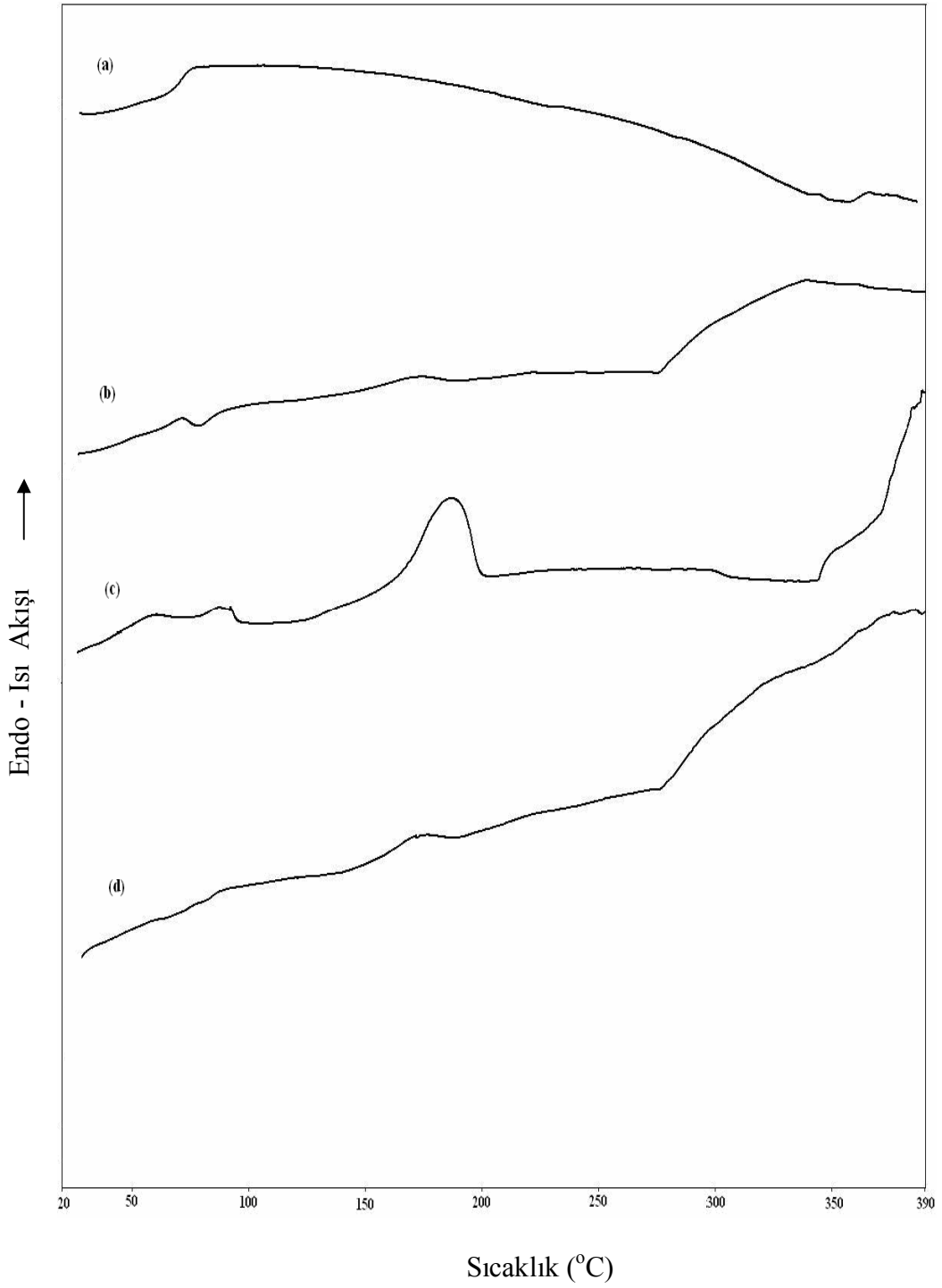
reaktiflik değerlerine sahip olmasından dolayı ve polimerleşme sırasında farklı tepkime hızları nedeniyle özellikle yüksek p-ABA miktarlarında bu monomerin polimer zinciri içinde bloklaşmaya neden olabileceği ifade edilmiştir [36, 38, 68].

Kopoliesterlerde gözlenen erime sıcaklıklarını etkileyen faktörlerden bir tanesi de kristal miktarıdır ve kristal miktarının artmasıyla  $T_m$  de artar. WAXD difraktogramlarından açısız-kink monomer miktarındaki artışın polimer içindeki kristal yapı miktarını düşürdüğü tespit edilmiş ve % kristal miktarlar hesaplanmıştır. Dolayısıyla WAXD sonuçları ile DSC sonuçları bu açıdan örtüşmektedir.

Farklı oranlarda PET, p-HFAA gibi alifatik gruplar içeren ve doğrusal aromatik yapıdaki p-ABA, açısız m-ABA birimleri içeren kopoliesterlerin erime sıcaklıklarının, literatür çalışmalarında belirtilmiş olan uygun değerlere (160-235°C) yakın olması monomer birimlerinin polimer zinciri içerisinde kopolimerleşme sonucu gelişigüzel dağıldığının bir sonucu olarak ifade edilebilir [36, 54].

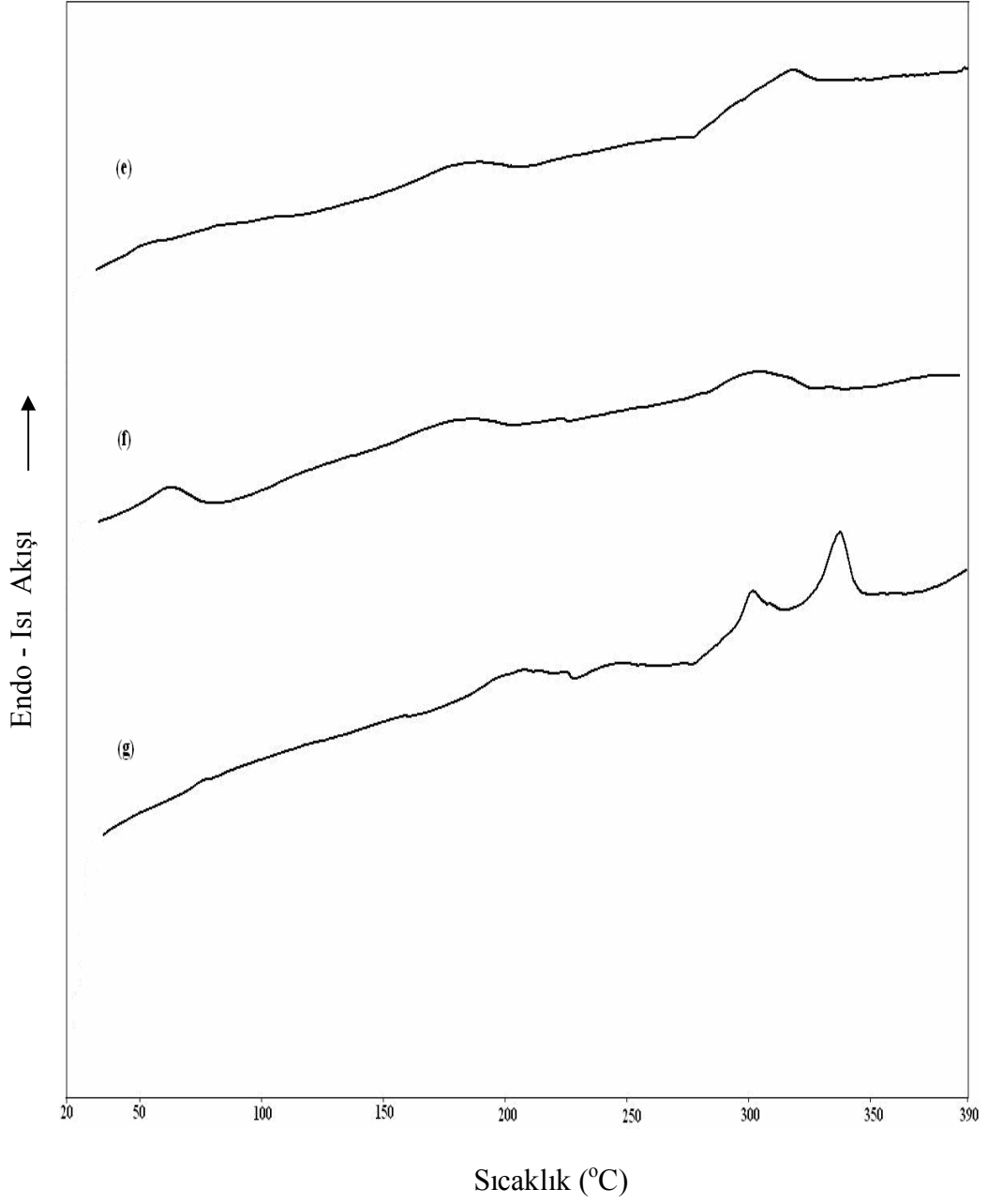
Çizelge 4.3. Kopoliesterlerin DSC sonuçları

<b>Polimer Kodu</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b><math>T_m</math> (°C)</b>
MH60PET	71	-
40P/MH40PET	85	174; 339
50P/MH35PET	82	187
55P/MH32,5PET	75	174
60P/MH30PET	78	174; 320
70P/MH25PET	80	186; 305
80P/MH17,5PET	-	206; 302; 338



Şekil 4.2. Kopoliesterlerin DSC termogramları

- a) MH60PET      b) 40P/MH40PET      c) 50P/MH35PET  
d) 55P/MH32,5PET      e) 60P/MH30PET      f) 70P/MH25PET  
g) 80P/MH17,5PET

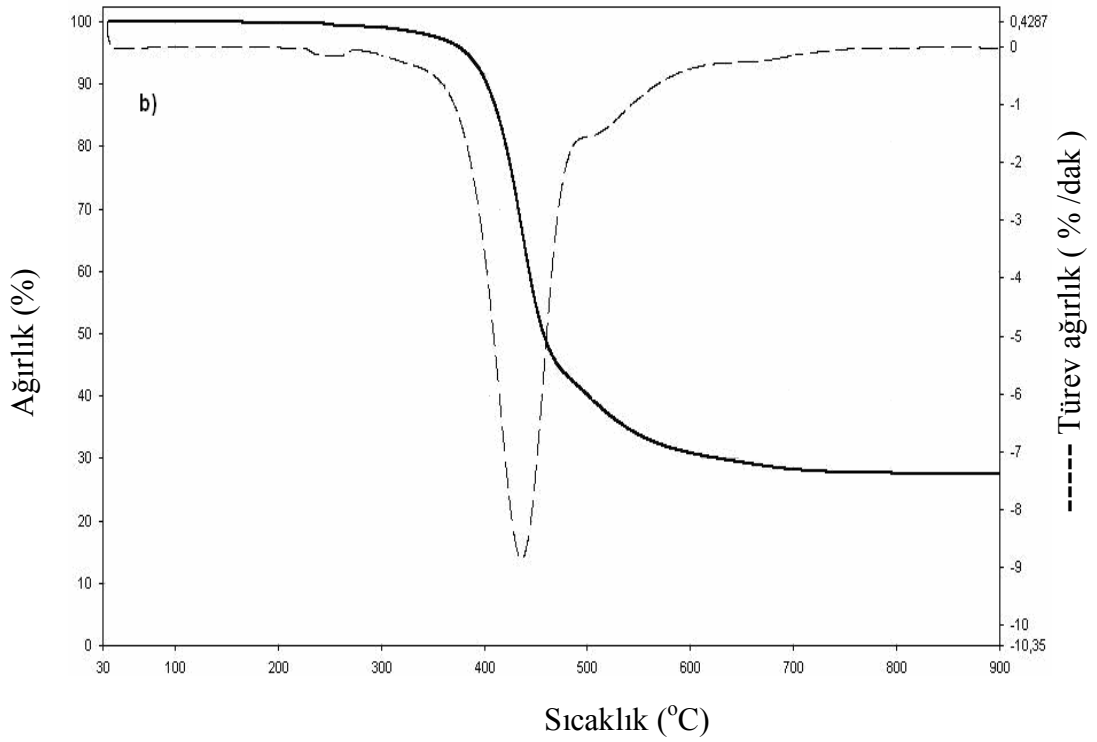
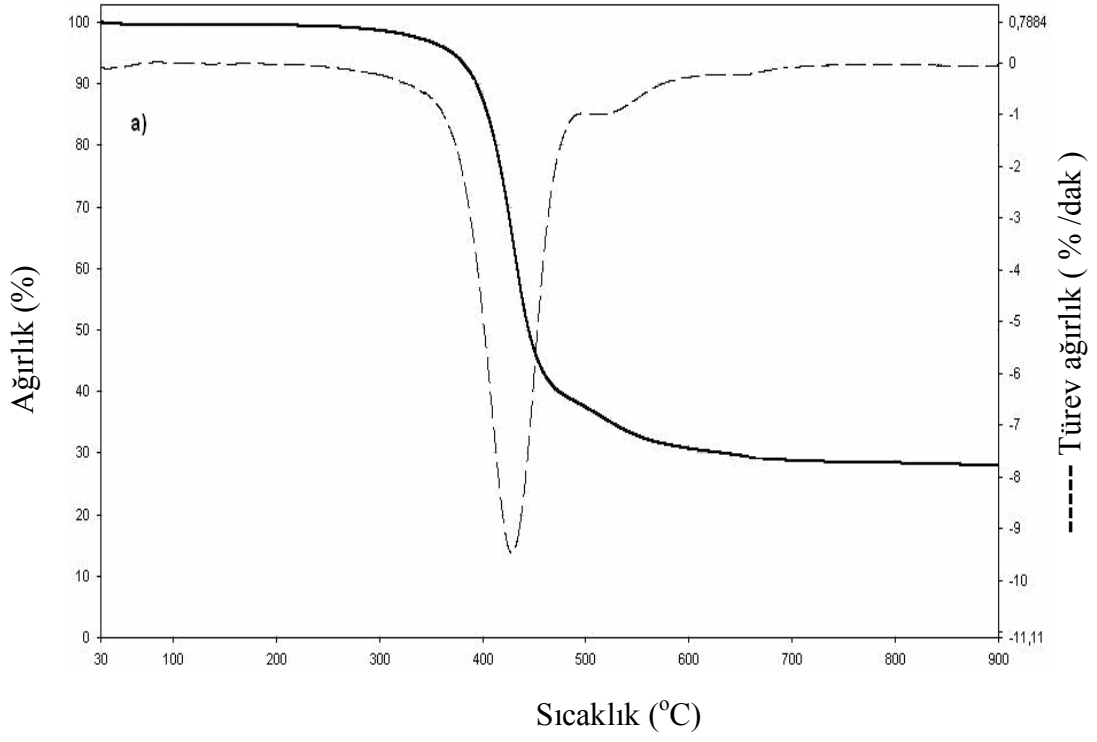


Şekil 4.2. (Devam) Kopoliesterlerin DSC termogramları

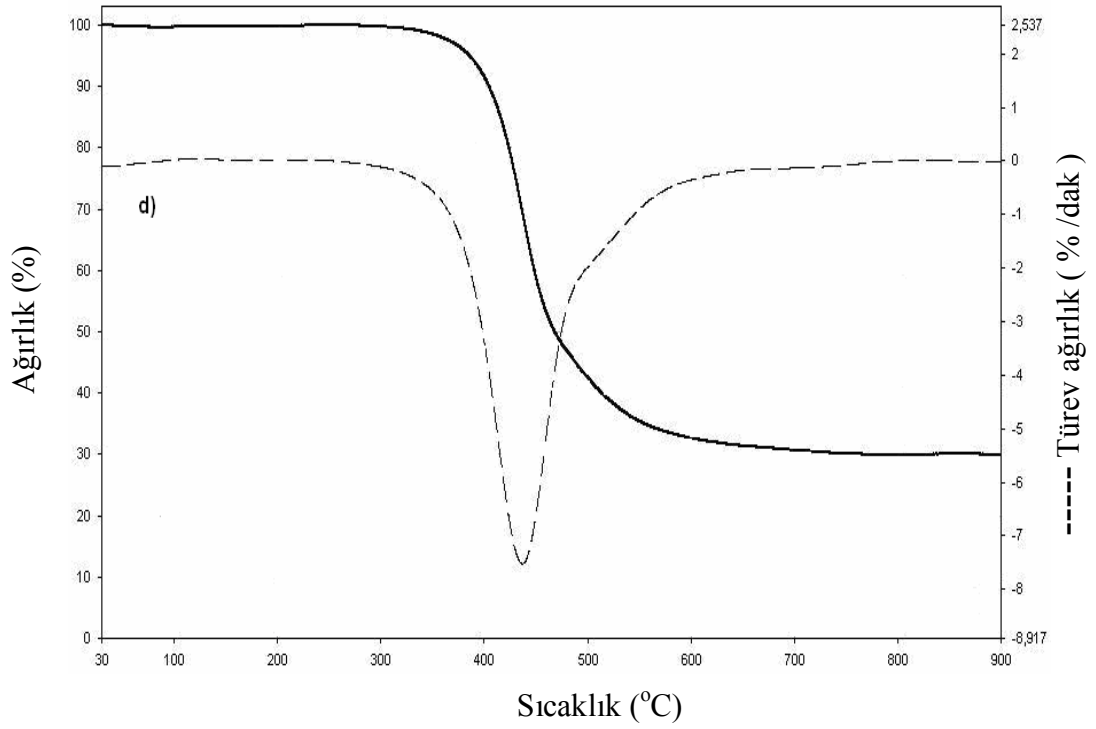
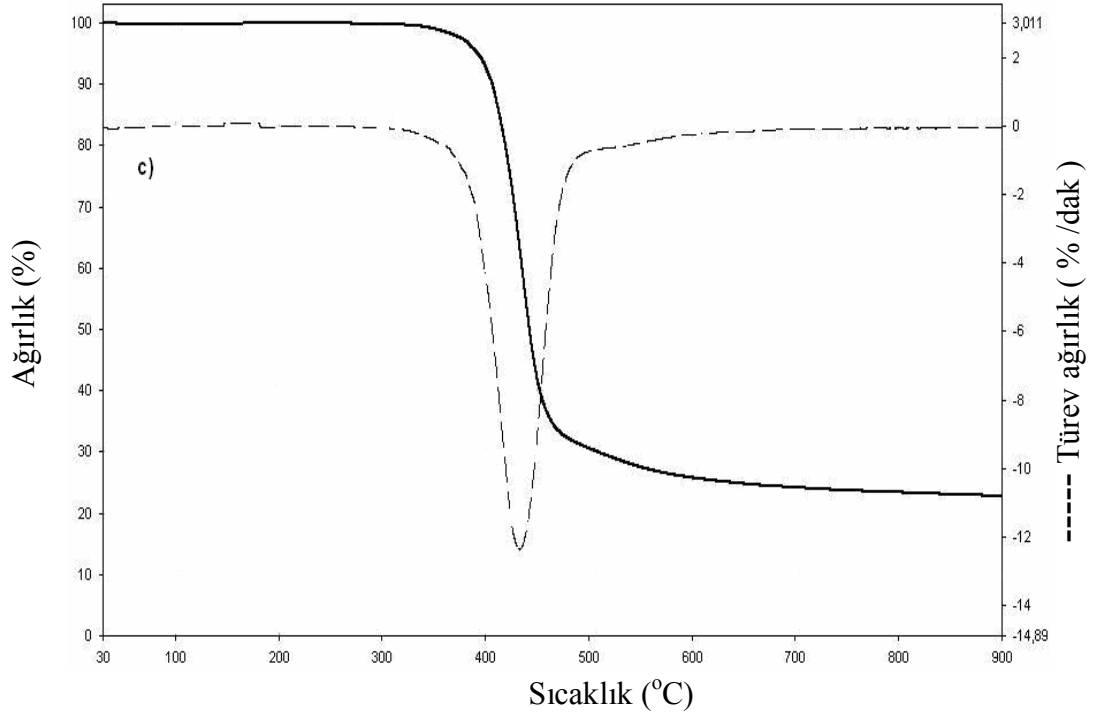
- |                  |                |                |
|------------------|----------------|----------------|
| a) MH60PET       | b) 40P/MH40PET | c) 50P/MH35PET |
| d) 55P/MH32,5PET | e) 60P/MH30PET | f) 70P/MH25PET |
| g) 80P/MH17,5PET |                |                |

### Kopoliesterlerin termogravimetrik analiz sonuçları

Kopoliesterlerin TGA termogramları Şekil 4.3 - Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Termogramlardan tespit edilen başlangıç bozunma sıcaklıkları ( $T_b$ ) ve sonlanma sıcaklıkları ( $T_s$ ) ile türev eğrilerinden tespit edilen maksimum bozunma sıcaklıkları ( $T_{mak}$ ) Çizelge 4.4'de sunulmuştur. Bu sonuçlara göre, kopoliesterlerin  $T_b$  değerlerinin 393-413 °C aralığında,  $T_{mak}$  değerlerinin 427-473 °C aralığında ve  $T_s$  değerlerinin ise 467-530 °C aralığında değiştiği anlaşılmıştır. Bütün kopoliesterler için bozunma sıcaklıklarının birbirine yakın ve yüksek olması polimer zincirlerinin tamamen aromatik birimlerden oluşmasından kaynaklanmaktadır. %70 ve daha fazla mol yüzdesinde p-ABA birimleri içeren ve kristal miktarı da diğer polimerlere göre oldukça yüksek olarak hesaplanan kopoliesterlerin (70P/MH25PET ve 80P/MH17,5PET) diğer kopoliesterlere göre biraz daha yüksek bozunma sıcaklıklarına sahip olduğu belirlenmiştir. Kopoliester içeriğindeki doğrusal aromatik yapıların artmasıyla kopoliesterlerin maksimum bozunma ve sonlanma sıcaklıklarının düzenli ve belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Genel olarak polimer zinciri içindeki PET ve p-HFAA gibi alifatik  $-CH_2-$  grupları içeren polimerlerin bozunma hızını arttırdığı ve bu birimlerin polimer zinciri içindeki artışına paralel olarak bozunma sıcaklıklarında bir düşüş gözlenmiştir. PET ve p-HFAA miktarı (%80 mol) en fazla olan MH60PET kopoliesterinin termal olarak en kararsız polimer olduğu, sahip olduğu düşük bozunma sıcaklıklarından anlaşılmaktadır. Kopoliesterlerin bozunma sıcaklıklarına kadar ağırlık kaybına uğramaması, kopoliesterlerin su vb. safsızlık ve yan ürün içermediklerini göstermektedir. Ayrıca bozunma sıcaklık değerlerinden hareketle, hazırlanan kopoliesterlerin tespit edilen erime sıcaklıklarında herhangi bir bozunmaya uğramadan rahatlıkla işlenebilir özelliklerde oldukları sonucu çıkarılabilir.

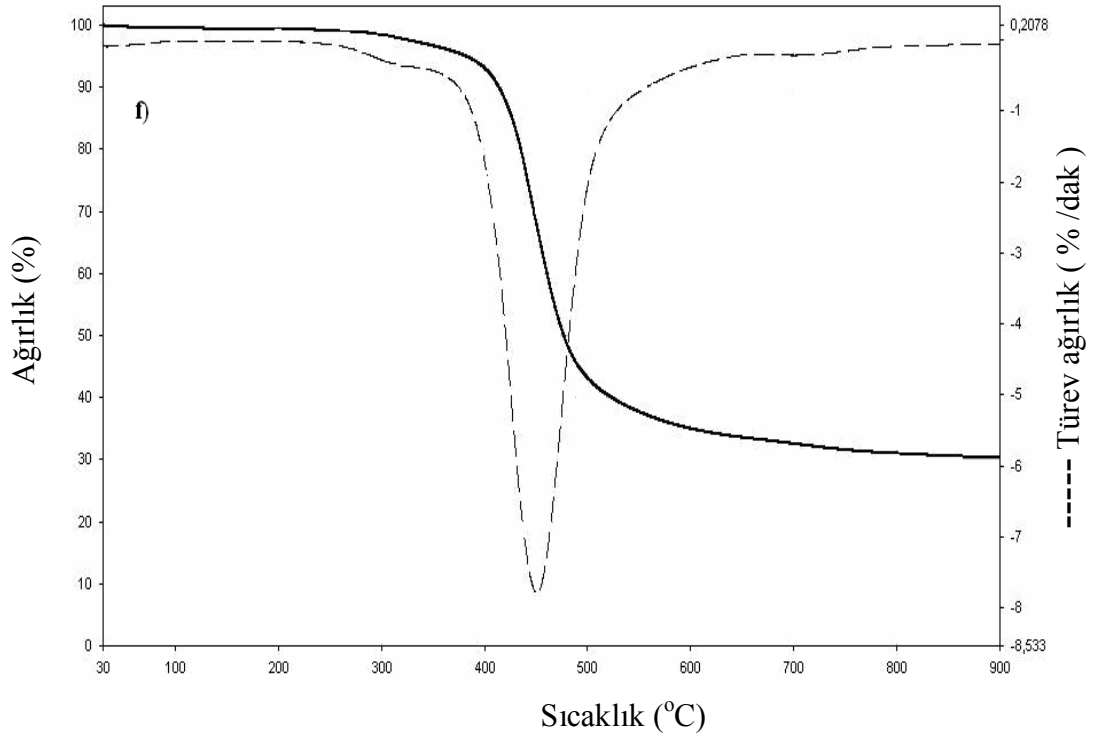
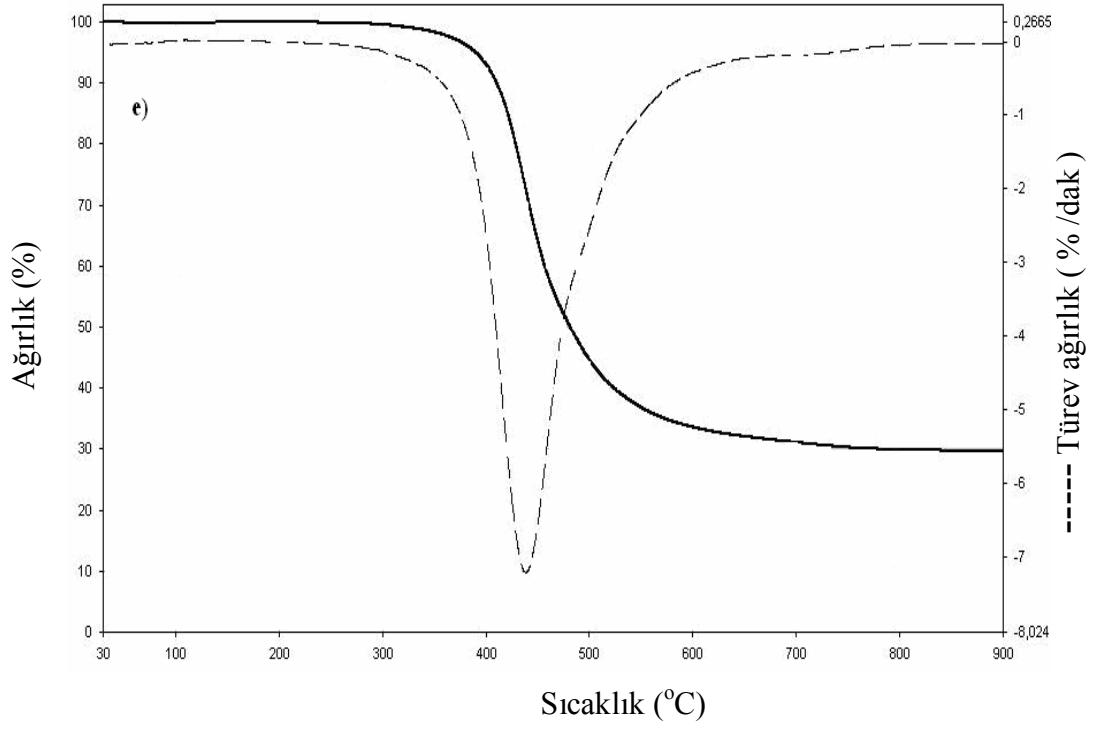


Şekil 4.3. Kopoliesterlerin TGA termogramları  
a) MH60PET b) 40P/MH40PET

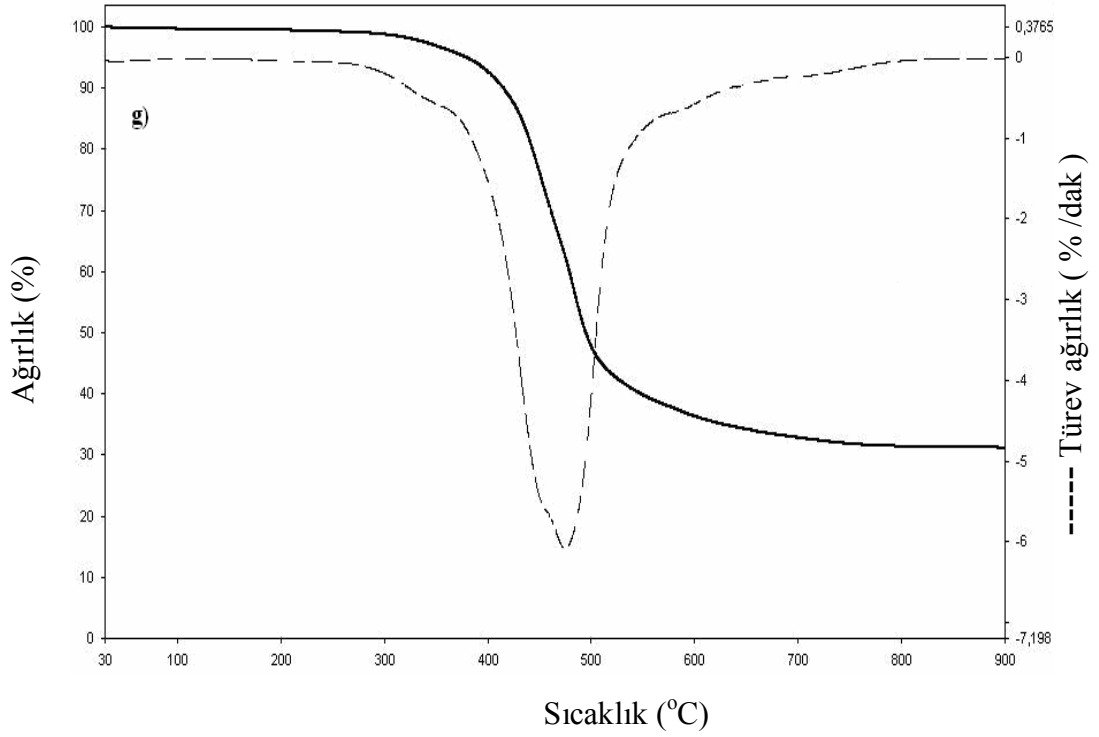


Şekil 4.4. Kopoliesterlerin TGA termogramları  
 c) 50P/MH35PET d) 55P/MH32,5PET





Şekil 4.5. Kopoliesterlerin TGA termogramları  
e) 60P/MH30PET f) 70P/MH25PET



Şekil 4.6. Kopoliesterlerin TGA termogramları  
g) 80P/MH17,5PET

Çizelge 4.4. Kopoliesterlerin TGA ile tespit edilen  $T_b$ ,  $T_{mak}$ ,  $T_s$  bozunma sıcaklıkları

Polimer kodu	$T_b$ (°C)	$T_{mak}$ (°C)	$T_s$ (°C)
MH60PET	393	427	467
40P/MH40PET	400	430	470
50P/MH35PET	403	433	470
55P/MH32,5PET	407	437	487
60P/MH30PET	407	437	497
70P/MH25PET	413	450	500
80P/MH17,5PET	413	473	530

### 4.2.3. 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 Resim 4.1’de gösterilmiştir. Isıtma tablalı polarize mikroskopta tespit edilen kristal-nematik geçiş sıcaklıkları ( $T_{k \rightarrow n}$ ), nematik-izotropik geçiş sıcaklıkları ( $T_{n \rightarrow i}$ ) da Çizelge 4.5’ de verilmiştir.

Nematik fazda, moleküller arası etkileşimlerin bir sonucu olan moleküler yönelmelerin ve düzenliliklerin neden olduğu renkli ve parlak yansımalar, izotropik fazda ise bu görüntülerin, moleküller arası yönelmelerin ve düzenliliklerin kaybolmasının bir sonucu olarak siyah veya koyu kahverengiye dönüştüğü gözlenmiştir. Bu özellik, bulanık bir eriyik görünümünde olup, bu eriyik basınç değişikliğine uğradığında parlama ve kayma incelmesi şeklinde çıplak gözle ayrıca gözlenmiştir.

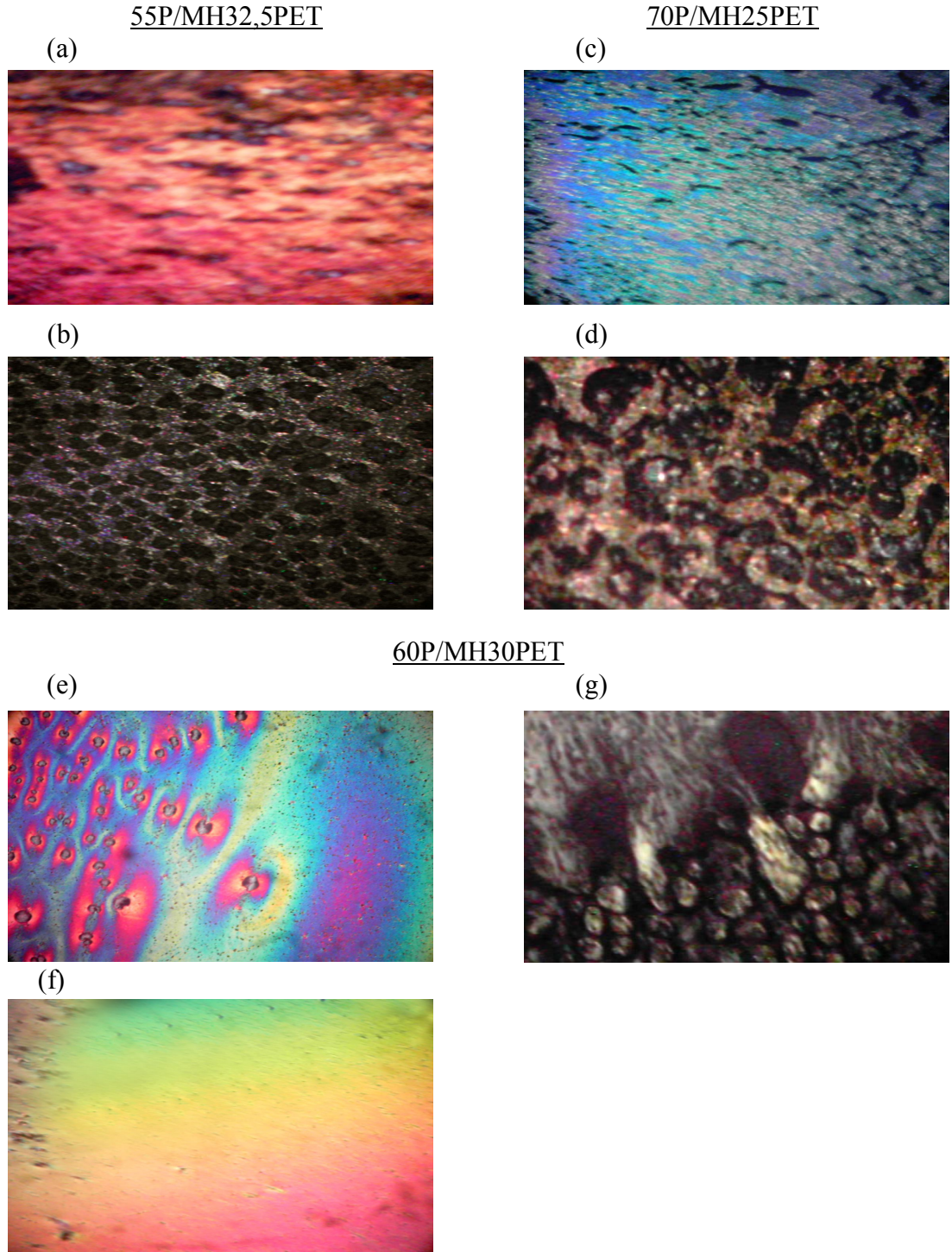
Isıtma tablalı polarize mikroskop sonuçlarına göre 55P/MH32,5PET, 60P/MH30PET ve 70P/MH25PET kopoliesterlerinin oldukça geniş bir sıcaklık aralığında (180-360°C) akma özelliklerine sahip oldukları ve termotropik sıvı kristal davranış gösterdikleri belirlenmiştir. 60P/MH30PET kopoliesteri 180-340°C aralığında nematik, fakat kayma incelmesi için yüksek basınç(kuvvet) gerektiren sıvı kristal davranışı göstermiştir. Bu sonuçlara göre, sıvı kristal davranışın doğrusal yapıda olan p-ABA birimlerinin polimer zinciri içindeki miktarına bağlı olduğu ve % 55’in altındaki mol oranlarında p-ABA birimleri içeren kopoliesterlerde bu davranışın gözlenmediği saptanmıştır.

60P/MH30PET kopoliesterinin nematik faz sıcaklığındaki eriyiğinin basınç altında ilave yönelmeler kazandığı hem dışarıdan gözlemlenir hem de polarize mikroskopta tespit edilmiştir (Şekil 4.1). Bu tür polimerlerde bu özellikten yararlanarak, endüstriyel uygulamalarda, örneğin elyaf çekiminde olduğu gibi akma yönünde sağlanacak olan ilave yönelmeler, elyafa mükemmel denebilecek düzeyde mekanik mukavemet kazandırabilir.

Çizelge 4.5. Kopolierlererin ısıtma tablalı polarize mikroskop sonuçları

<b>Polimer kodu</b>	<b>T<sub>k→n</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>n→i</sub> (°C)</b>
MH60PET	-	-
40P/MH40PET	-	-
50P/MH35PET	-	-
55P/MH32,5PET	180	330
60P/MH30PET	180	340
70P/MH25PET	195	360
80P/MH17,5PET	-	-

- : Sıvı kristal özelliği gözlenmedi.



Resim 4.1. 55P/MH32,5PET, 60P/MH30PET ve 70P/MH25PET kopoliesterlerinin polarize ışık mikrofotografaları(X100) (a) 55P/MH32,5PET nematik faz, 180°C (b) 55P/MH32,5PET izotropik faz, 330°C (c) 70P/MH25PET nematik faz, 195°C (d) 70P/MH25PET izotropik faz, 360°C (e) 60P/MH30PET nematik faz, 180°C (f) 60P/MH30PET basınç altında, 225°C (g) 60P/MH30PET izotropik faz, 340°C

#### **4.2.4. Lif çekme testi sonuçları**

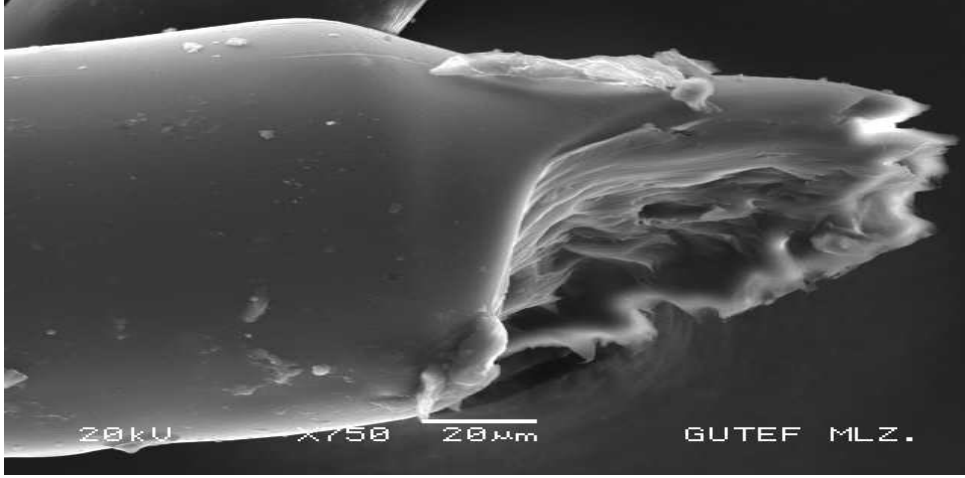
Lif çekme testi, uygun termal özelliklere sahip termotropik sıvı kristal davranışı gösteren kopoliesterlere uygulanmıştır. Sıvı haldeki kopoliesterler, azot atmosferi altında, farklı sıcaklıklarda (280-330°C), çelik tel yardımıyla çekilmiştir. Lif çekiminde 55P/MH32,5PET ve 60P/MH30PET kopoliesterleriyle başarılı sonuç alınmıştır. Her iki kopoliester için çekilen lifin uzunluğu başarılı bir lif çekme testi için bildirilen 0,5 m uzunluğa ulaşmıştır [31].

Bu sonuçlara göre endüstriyel uygulamalarda lif testinde başarılı sonuçlar veren 55P/MH32,5PET ve 60P/MH30PET kopoliesterlerinin, alifatik gruplar içermeleri nedeniyle germe-çekme işlemi uygulanarak mekanik özelliklerinin geliştirilmesinin ve kompozit vb. malzemelerde kullanılmasının mümkün olduğu anlaşılmaktadır.

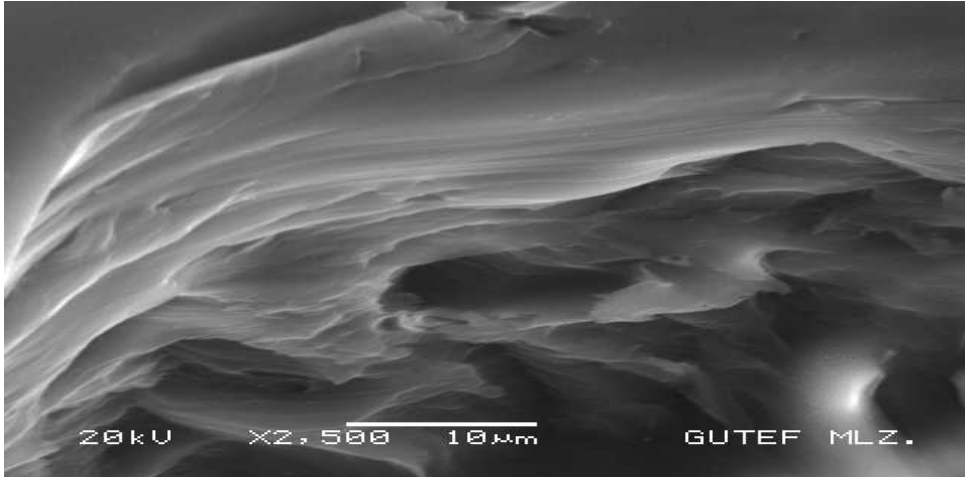
#### **4.2.5. Taramalı elektron mikroskobu analiz sonuçları**

55P/MH32,5PET ve 60P/MH30PET liflerinin SEM mikrofotografaları Resim 4.2 ve Resim 4.3'de gösterilmiştir. Elde edilen normal kesit görüntülerden (750X ve 2500X), her iki lifin morfolojilerinde, ekstrüderden çekilmiş olmamalarına ve yönlenmeyi arttırıcı herhangi bir işlem(çekme, ısıtma vb.) uygulanmamasına rağmen akma yönünde iyi yönlenmiş, düzgün ve ipliğimsi şekiller gözlenmiştir. Her iki lifin büyütülmüş görüntülerinden (6000X ve 5000X), özellikle ortadan yarılarak görüntüleri alınan 55P/MH32,5PET ve 60P/MH30PET liflerinin kazandığı ipliğimsi yönlennemeler çok daha açık bir şekilde tespit edilmiştir.

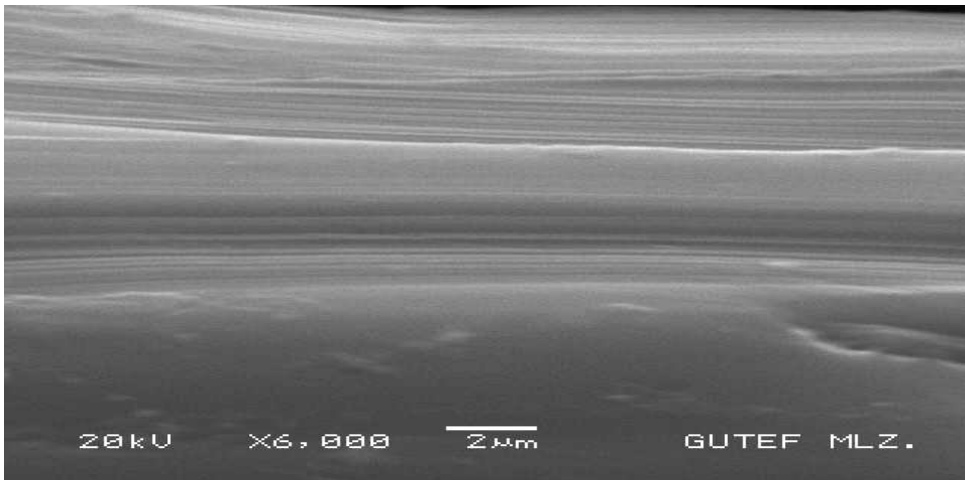
(a)



(b)

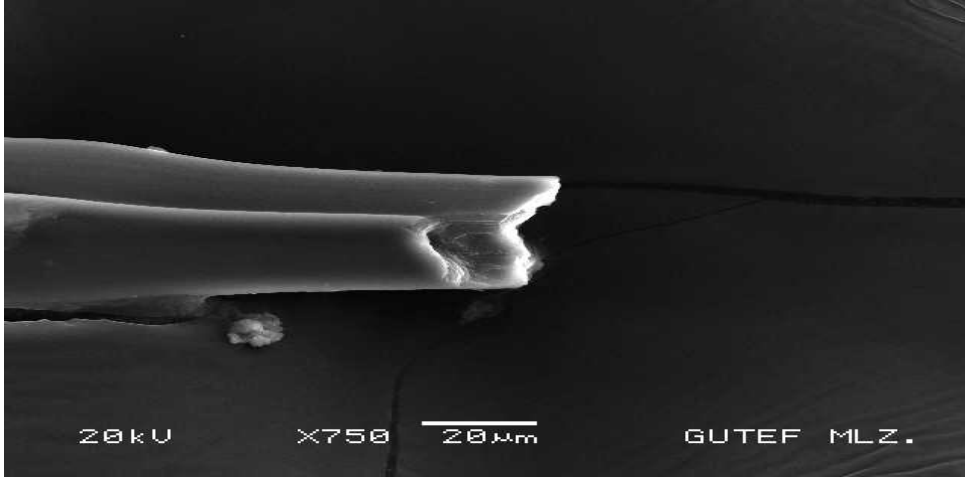


(c)

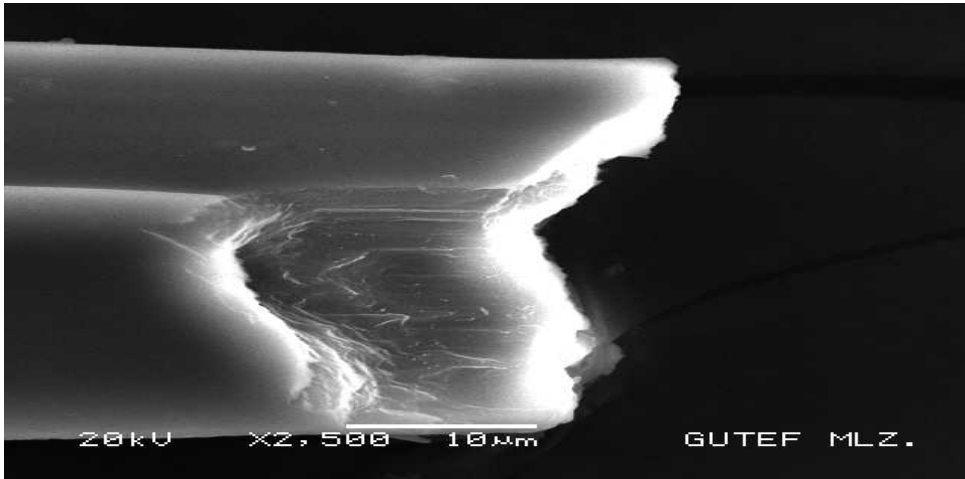


Resim 4.2. 55P/MH32,5PET kopoliesterinden çekilen lifin SEM mikrofotografarı 750X (a), 2500X (b) ve 6000X (c)

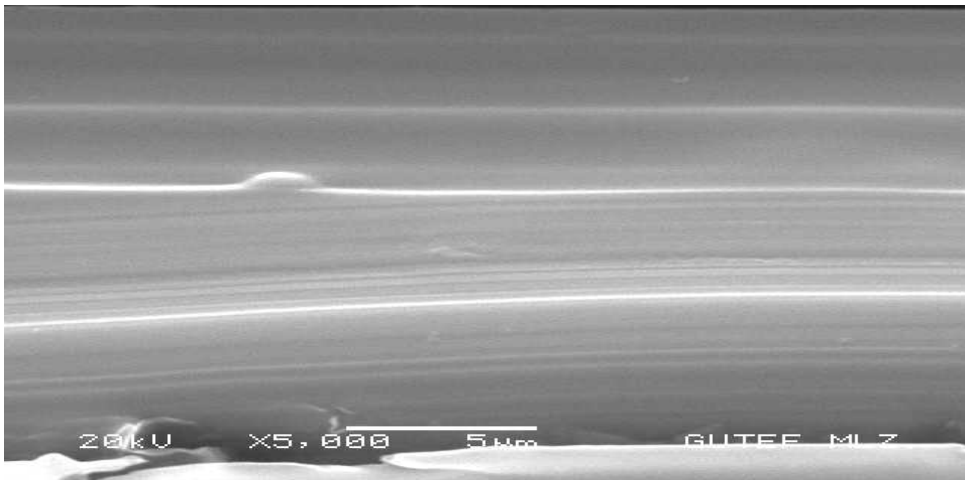
(a)



(b)



(c)



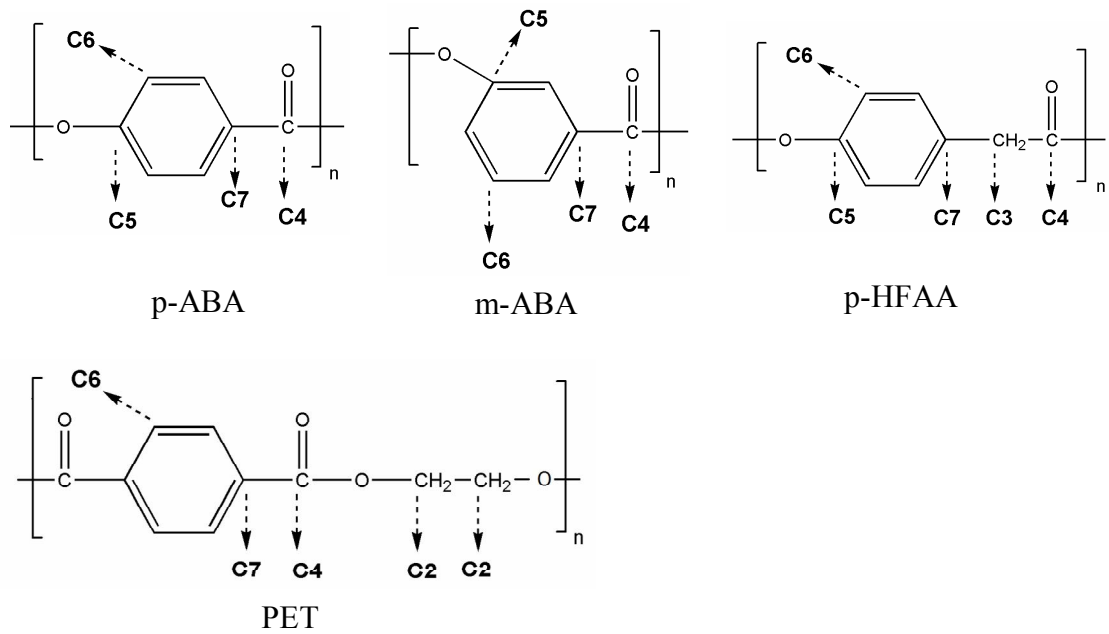
Resim 4.3. 60P/MH30PET kopoliesterinden çekilen lifin SEM mikrofotoğrafları  
750X (a), 2500X (b) ve 5000X (c)



#### 4.2.6. Katı nükleer manyetik rezonans analizi sonuçları

Sentezlenen MH60PET, 40P/MH40PET, 55P/MH32,5PET, 60P/MH30PET ve 80P/MH17,5PET kopoliesterlerinin karakterizasyonu için  $^{13}\text{C}$  CPMAS tekniğiyle NMR spektrumları alınmıştır.

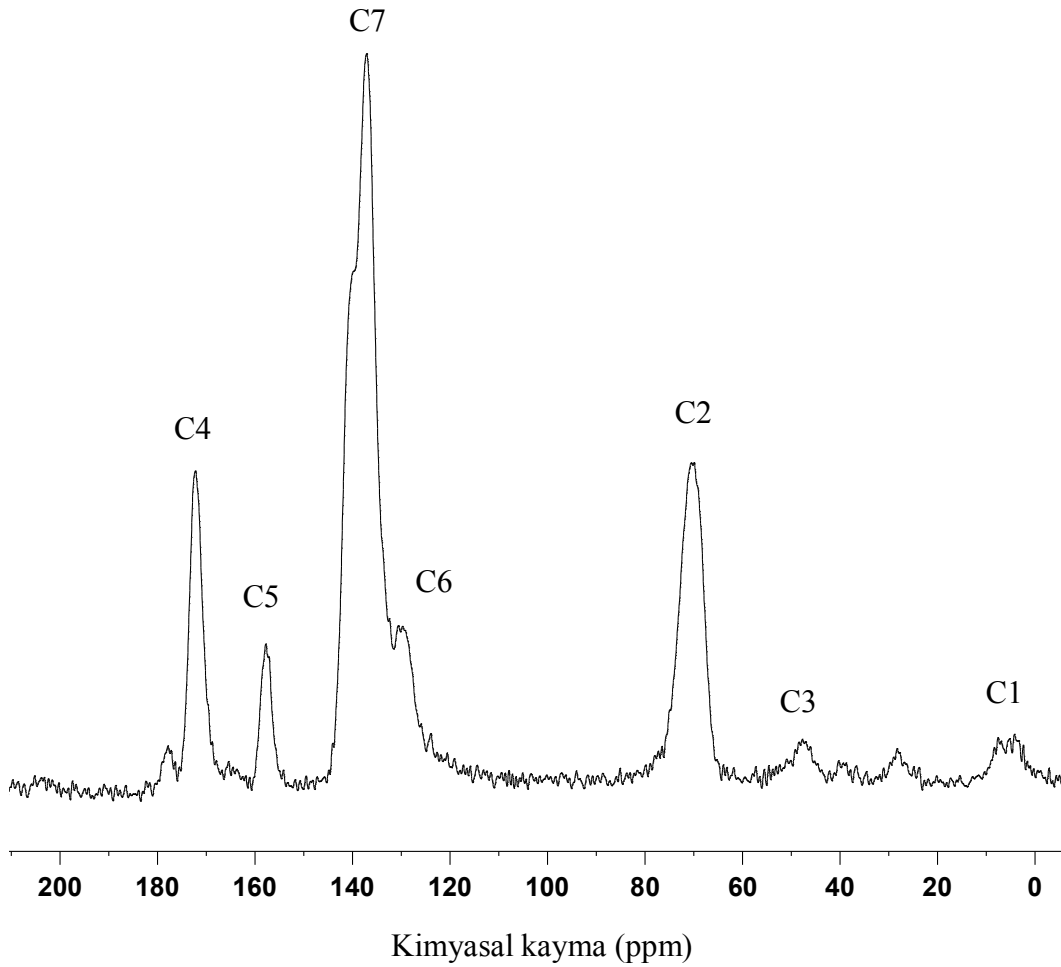
Kopoliesterlerde yer alan monomer birimlerinin açık yapıları Şekil 4.7’de gösterilmiş ve yapılarıdaki C atomları kimyasal çevrelerine göre numaralandırılmıştır.



Şekil 4.7. Monomer birimlerinin açık kimyasal yapıları ve C atomlarının kimyasal çevrelerine göre numaralandırılması C1 : Alifatik karbon kalıntısı (-CH<sub>3</sub>)

MH60PET kopoliesterinin  $^{13}\text{C}$  CPMAS spektrumu Şekil 4.8’ de gösterilmiştir. MH60PET örneğinde alifatik karbonlar 0-80 ppm arasında gözlenmiştir. Yapıda yer alan C3 karbonu, 48 ppm’de, PET’den gelen C2 karbonu ise 70 ppm’de gözlenmiştir. 48 ppm’de gözlenen C3, yapıda yer alan p-HFAA’ den , 70 ppm’de gözlenen C2, PET varlığında yapıya girmiştir. Kopoliesterdeki bütün birimlerde yer alan C4 karbonil karbonuna ait olan pik 172 ppm’de gözlenmiştir. Kopoliesterdeki aromatik karbonlar üç farklı kimyasal çevreye sahiptir ve C5, C6, C7 olarak

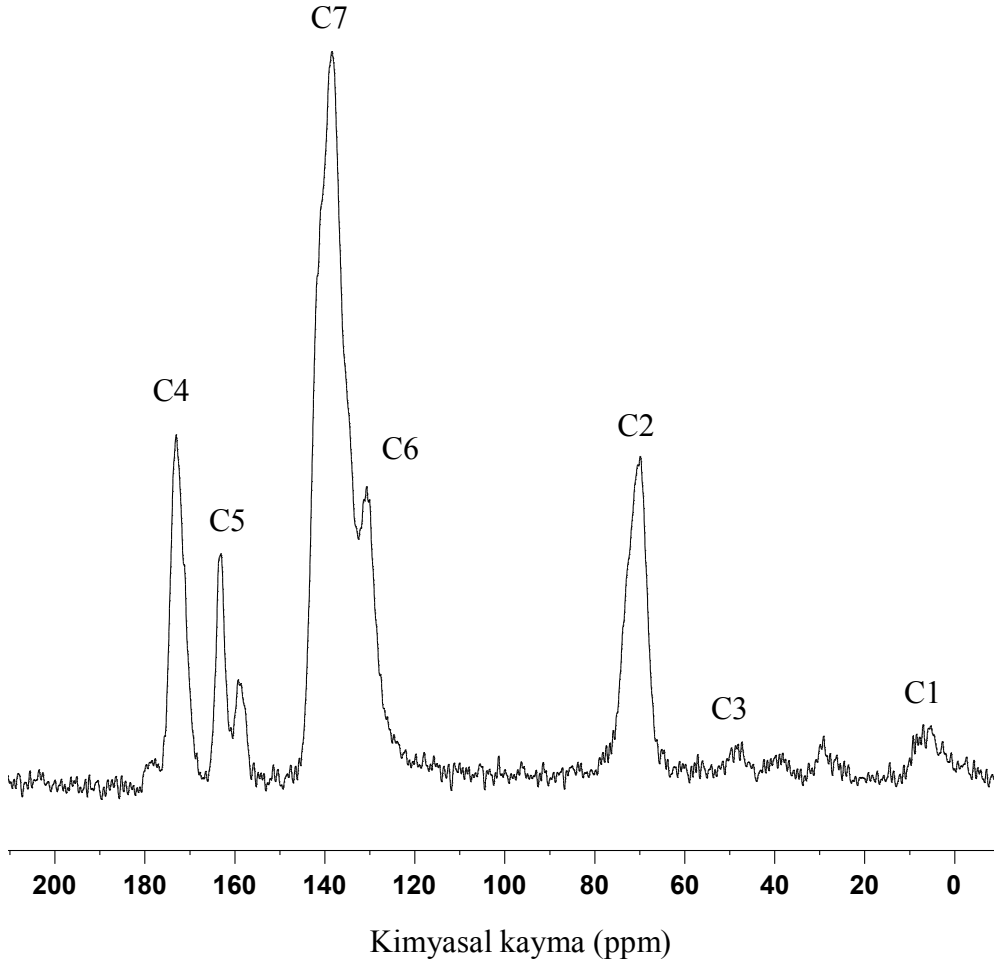
numaralandırılmıştır. Katı NMR spektroskopisinde aromatik bölge 120-160 ppm arasındadır. 158 ppm’de gözlenen PET’da olmayan C5 karbonu yalnızca m-ABA ve p-HFAA varlığında yapıya katılmıştır. NMR spektrumunda p-HFAA’ e ait C3 karbonu ile C5 karbonu arasında pik yüksekliği oranı karşılaştırıldığında, kopoliesterde C5 karbonuna ait pik yüksekliği bu orana göre daha büyük olduğu için C5 karbonunun yapıda yer alan m-ABA’den geldiği söylenebilir.



Şekil 4.8. MH60PET kopoliesterinin <sup>13</sup>C CPMAS spektrumu

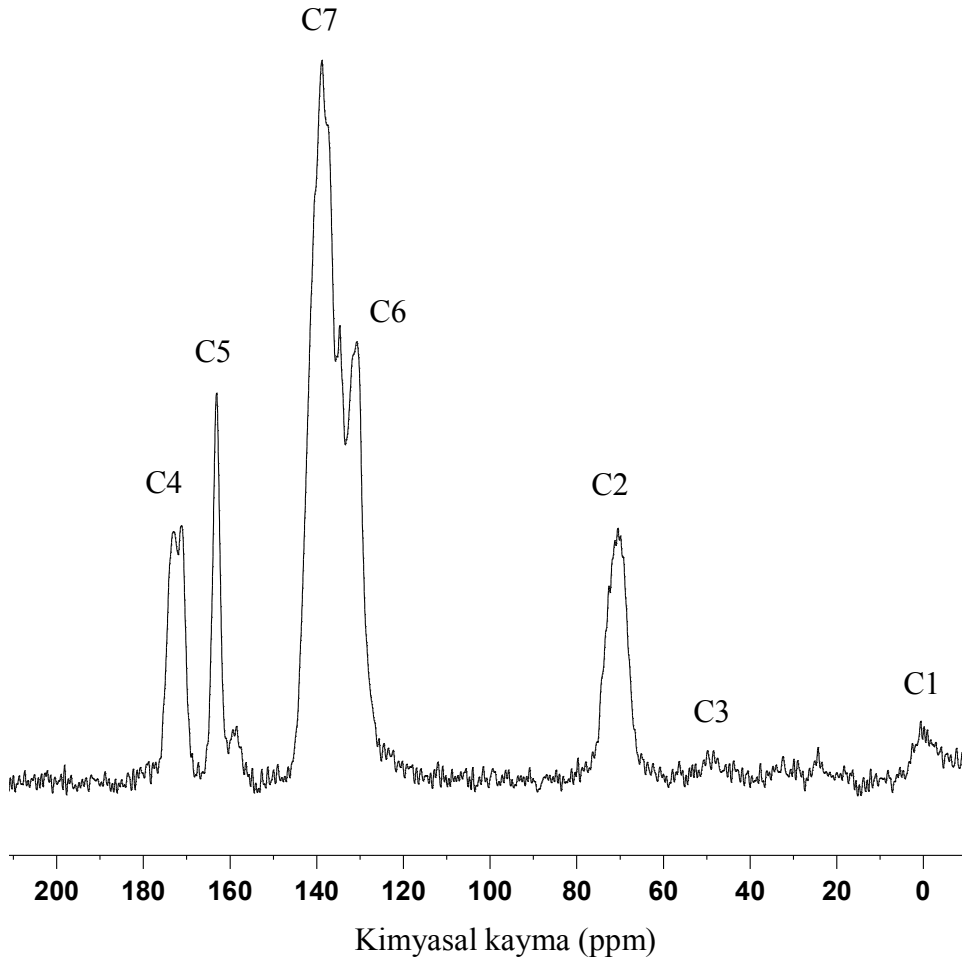
40P/MH40PET kopoliesterine ait <sup>13</sup>C CPMAS spektrumu Şekil 4.9’ da gösterilmiştir. Yapıda yer alan bütün monomer birimlerine ait karbonların pikleri spektrumda gözlenmiştir. p-ABA varlığında yapıya katılan C5 karbonunun para pozisyonu ve m-ABA’ den gelen C5 karbonunun meta pozisyonu 150-170 ppm arasında görülen pikte yarılmaya neden olmuştur. MH60PET ‘e ait <sup>13</sup>C CPMAS spektrumundaki C3,

C5 karbonlarının pik yükseklikleri oranı, bu spektrumdaki aynı karbonlara ait piklerin yükseklik oranı ile karşılaştırıldığında, C5 karbonunun pik yüksekliğinin artmış olduğu görülür. Bu sonuç yapıya p-ABA monomerinin katıldığını gösterir [60].



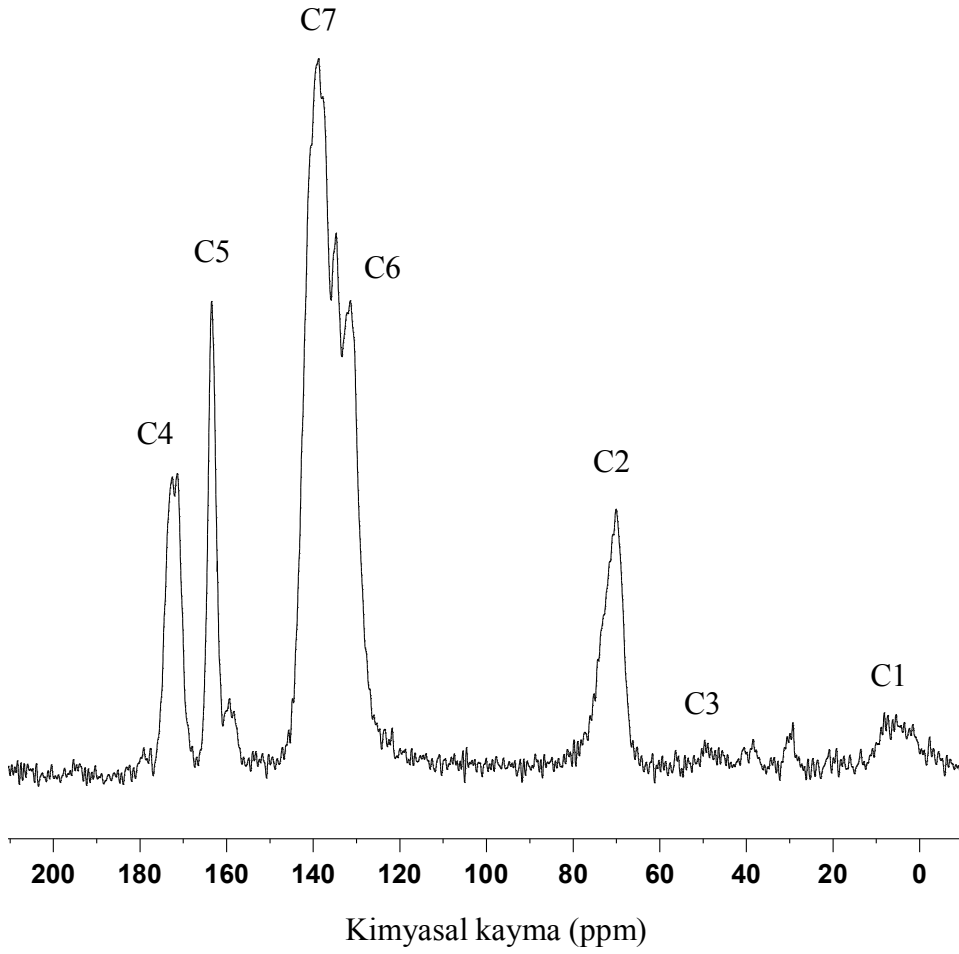
Şekil 4.9. 40P/MH40PET kopoliesterinin <sup>13</sup>C CPMAS spektrumu

55P/MH32,5PET kopoliesterinin <sup>13</sup>C CPMAS spektrumu Şekil 4.10'da gösterilmiştir. Bu spektrumda C5 karbonuna ait pik yüksekliğinin arttığı görülmüştür. C3 karbonuna ait pikin yüksekliği ise azalmıştır. Bu durumda C5'deki pik yüksekliğindeki artış yapıya p-ABA'nın daha çok girdiğini gösterir. C4 karbonuna ait pikteki yarılma kristal yapının anizotropisinden, pik yüksekliğindeki alçalma ise PET'in kopoliesterdeki miktarının azalmasından kaynaklanmıştır.



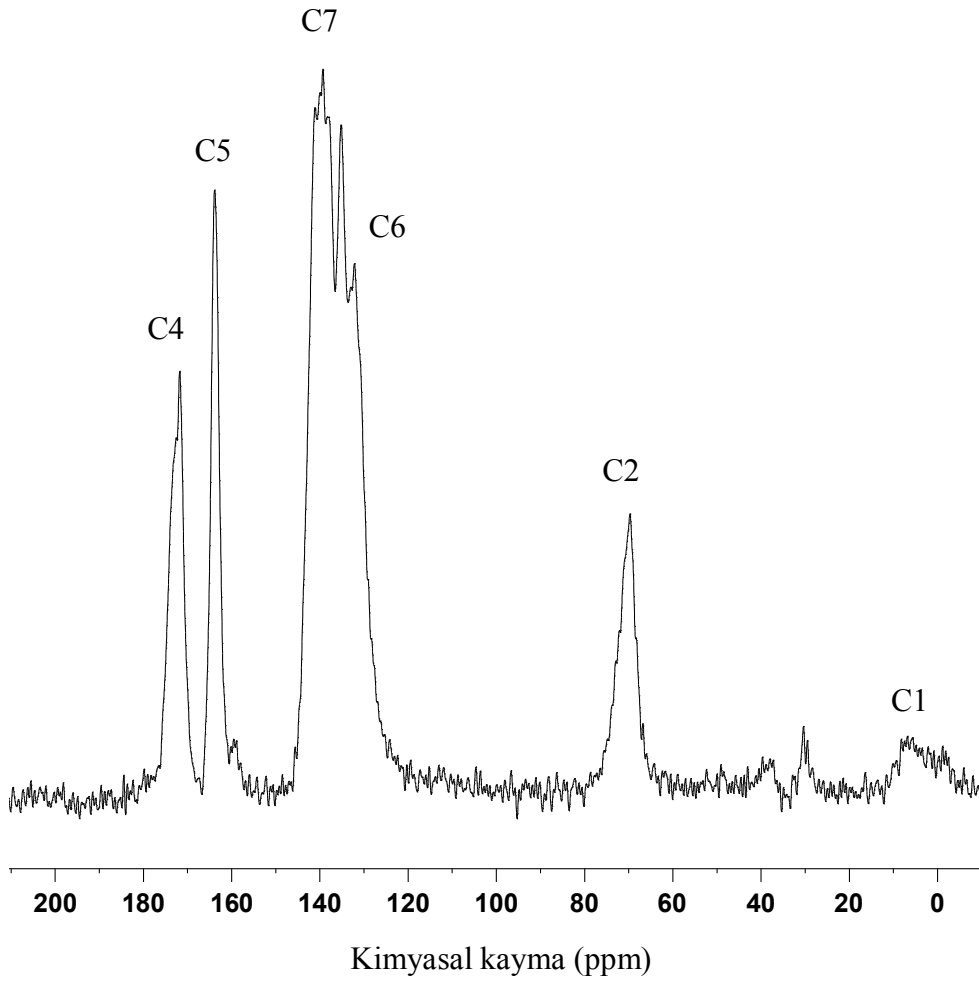
Şekil 4.10. 55P/MH32,5PET kopoliesterinin  $^{13}\text{C}$  CPMAS spektrumu

60P/MH30PET kopoliesterinin  $^{13}\text{C}$  CPMAS spektrumu Şekil 4.11' de gösterilmiştir. Bu spektrum 55P/MH32,5PET 'e ait spektruma çok benzemektedir. Her iki spektrum karşılaştırıldığında monomer oranlarındaki küçük değişimlerin NMR spektrumlarında belirgin farklar yaratmadığı görülmüştür. P-HFAA, %5 ve daha az mol oranında yapıda yer aldığı C3 karbonunun, spektrumda net olarak gözlenmemesine sebep olur.



Şekil 4.11. 60P/MH30PET kopoliesterinin  $^{13}\text{C}$  CPMAS spektrumu

80P/MH17,5PET kopoliesterine ait  $^{13}\text{C}$  CPMAS spektrumu Şekil 4.12’de gösterilmiştir. Bu spektrum diğer kopoliesterlere ait NMR spektrumları ile karşılaştırıldığında C5 karbonuna ait pikin diğer spektrumlardaki C5 piklerine göre en yüksek şiddette olduğu görülmüştür. Bu durum yapıya giderek artan miktarda p-ABA katılımının sonucudur. Ayrıca diğer spektrumlara göre C4 karbonunun pik genişliğinin daralması kristal yapının artmasından kaynaklanır [82].



Şekil 4.12. 80P/MH17,5PET kopoliesterinin  $^{13}\text{C}$  CPMAS spektrumu

$^{13}\text{C}$  CPMAS spektrumlarından monomerlerin kopoliester yapısına girdiği gözlenmiştir. p-ABA mol oranı artışı ve PET mol oranı azalışının, NMR spektrumlarında ilgili karbonlara ait pik şiddetlerinde değişimlere neden olduğu tespit edilmiştir.

## 5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

Üç farklı monomer birimi ve poli(etilen tereftalat) (PET) poliesterinden hazırlanan termotropik sıvı kristal kopoliesterlerin sentezi ve karakterizasyonuna yönelik yapılan bu çalışmada şu sonuçlar elde edilmiştir:

- 1) Polikondensasyon yöntemi ile yüksek sıcaklıkta p-ABA, m-ABA, p-HFAA monomerleri ve PET poliesterinden bir dizi kopoliester sentezi yüksek verimle gerçekleştirilmiştir.
- 2) WAXD analiz sonuçlarına göre, p-fenilen gruplarının sahip olduğu düzgün-doğrusal yapı, polimer zincirleri içinde ileri derecede zincir istiflenmesine sebep olmuştur. p-ABA birimlerinin polimer zincirlerinin düzenliliğini ve zincir istiflenmesini arttırdığı, kopoliesterler için tespit edilen kristal miktarlarından anlaşılmıştır. Genel olarak kopoliesterlerde zincir yapısı içinde açısız, düzensiz ve bükülmüş yapıya sahip m-ABA birimlerinin miktarındaki artışa bağlı olarak kristal miktarlarında düzenli bir düşüş tespit edilmiştir.
- 3) DSC analiz sonuçlarına göre kopoliesterlerin  $T_g$  değerlerinin 71-85°C aralığında,  $T_m$  değerlerinin ise 148-206 °C aralığında değiştiği gözlenmiştir. Bazı kopoliesterlerde 300°C'nin üzerinde, dört monomer biriminden oluşmuş bu tür polimerlerin kompleks yapısından ve doğrusal monomerler arasında gerçekleşen kopolimerleşme veya homopolimerleşmenin neden olduğu sık istiflenme ve moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanan ikinci veya üçüncü bir erime piki gözlenmiştir
- 4) TGA sonuçlarına göre; kopoliesterlerin  $T_b$  değerleri 393-413°C aralığında,  $T_{mak}$  değerleri 427-473°C aralığında ve  $T_s$  değerleri ise 467-530°C aralığında değişmiştir. Kopoliester içeriğindeki doğrusal aromatik yapıların artmasıyla kopoliesterlerin maksimum bozunma ve sonlanma sıcaklıklarının düzenli ve belirgin bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Genel olarak açısız m-ABA birimlerinin artması sonucu kristal miktarları düşük olan kopoliesterlerin düşük bozunma

sıcaklıklarına da sahip olduğu gözlenmiştir. Kopoliesterlerin oldukça yüksek termal kararlılığa sahip olduğu ve  $T_{mak}$  sıcaklıklarında bozunmadan işlenebilir oldukları anlaşılmıştır.

- 5) Isıtma tablalı polarize mikroskop sonuçlarına göre; sıvı kristal davranışın doğrusal yapıdaki p-ABA birimlerinin polimer zinciri içindeki miktarına bağlı olduğu ve %55-70 mol oranında p-ABA birimleri içeren kopoliesterlerin termotropik sıvı kristal davranış gösterdikleri tespit edilmiştir. Bu kopoliesterler geniş bir sıcaklık aralığında(180-360°C) kolay kayma incelmesi (renklenmesi) gösteren ve en fazla dikkat çeken sıvı kristal kopoliesterler olmuşlardır.
- 6) Lif çekiminde 55P/MH32,5PET ve 60P/MH30PET kopoliesterleriyle başarılı sonuç alınmış ve SEM analizi sonuçlarına göre bu kopoliesterlerden elde edilen liflerinin morfolojilerinde, akma yönünde yönlenmiş, düzgün ve ipliğimsi şekiller gözlenmiştir.
- 7) Kopoliesterlerin  $^{13}C$  CPMAS spektrumlarından monomerlerin kopoliester yapısına girdiği saptanmıştır. PET’da bulunmayan C5 karbonuna ait pik şiddetinin sürekli artması ve kristal yapının yükselmesinin bir göstergesi olan C4 karbonunun pik genişliğinin daralması, p-ABA birimlerinin kopoliester içeriğindeki artışından kaynaklanmıştır.

Sentezlenen ve karakterizasyonu gerçekleştirilen kopoliesterlerin yüksek  $T_g$  ve uygun  $T_m$  değerlerine, yüksek termal kararlılığa sahip olmaları, %55 mol oranından fazla p-ABA birimleri içeren kopoliesterlerin geniş bir sıcaklık aralığında termotropik sıvı kristal davranış göstermeleri endüstriyel açıdan bu tür polimerleri önemli kılmaktadır.



## KAYNAKLAR

1. Carothers, H.W., "Studies on polymerization and ring formation; an introduction to the general theory of condensation polymers", *Journal of the American Chemical Society*, 51:2548 (1929).
2. Huggins, L.M., " Polymerization and copolymerization of metacrylic esters derived from glycidyl metacrylate" , *Journal Polymer Science*, 6 :257 (1968).
3. Flory, J. P., Principles of Polymer Science, *Press Ithaca*, New York, 37 (1953).
4. Aksoy, S., Altınok, H., Tümtürk, H. and Alyürük, K. "Monomer-bound ion-pairs in the stereoregular polymerization of propylene oxide by the Pruitt-Baggett catalyst" , *Polymer*, 31:1142-1148 (1990).
5. Stegemeyer, H., " Liquid Crystals " , *Steinkopff*, Darmstadt, 1-50, 103-139 (1994).
6. Guzdar, A.R., Lusignea, R.W., Blizard, K.G. and Rubin, L.S., "Commercial uses of liquid crystalline polymers" , *Plenum Press*, New York, 45-61 (1994).
7. Yerlikaya, Z., "Aromatik termotropik sıvı kristal kopoliesterlerin sentezi ve karakterizasyonu" , Doktora Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 6,11,27, Ankara (2000).
8. Noel, C., and Patrick, R., "Liquid crystal polymers" , *Progress in Polymer Science*, 16: 55-110 (1991).
9. Economy, J. and Goranov, K., "Thermotropic liquid crystalline polymers for high performance applications", *Advances in Polymer Science*, 117: 221-256 (1994).
10. Jackson, W., J., "Liquid crystal polymers. XI. Liquid crystal aromatic polyesters: Early history and future trends" , *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 169: 23-49 (1989).
11. Jin, J-H., and Kang, C-S., "Thermotropic main chain polyesters" , *Progress in Polymer Science*, 22: 937-973 (1997).
12. Lenz, R.W., "Synthesis and properties of termotropik liquid crystal polymers with main chain mesogenic units" , *Polymer Journal*, 17 (1): 105-115 (1985).
13. Bair, T.I., Morgan, P.W. and Killian, F.L., "Poly(1,4-phenyleneterephthalamides) polymerization and bovel liquid-crystalline solutions" , *Macromolecules*, 10:1396-1400 (1977).
14. Jin, J-I., Antoun, S., Ober, C.K. and Lenz, R.W., "Thermotropic liquid crystalline polyesters with rigid or flexible spacer groups" , *British Polymer Journal*, 12:132-146 (1980).

15. Li, C-H., Hsu, K-Y., and Chang, T-C., "Studies on the thermotropic liquid-crystalline polymer. VIII. synthesis and properties of fully aromatic poly(ester)s and poly(amidester)s containing p-phenylene diacrylic grup" , *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry* , 31: 1119-1124 (1993).
16. Frazer, A.H., " Polyesters derived from diketodiol and aromatic dicarboxylic acids and filament thereof", Du Pont, *U.S. Patent* , 4,226,970 (1980).
17. Kricheldorf, H.R. and Domschke, A., "Layer structures:3.Poly(p-phenylene-terephthalate)s with one, two or four alkyl substituents:thermotropic and isotropic rigid rods" , *Macromolecules*, 29: 1337-1344 (1996).
18. Garay, R.O., Bhowmik, P.K., and Lenz, R. W., "Thermotropic copolyesters of a series of aromatic diols with phenyl terephthalic acid and 4,4'oxybisbenzoic acid" , *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 31:1001-1006 (1993).
19. Bhowmik, R.K. and Lenz, R. W., "Fully aromatic thermotropic liquid crystalline polyesters of substituted 4,4'biphenols. IV.Homopolyesters with terephthalic acid and copolyesters with terephthalic acid and 4-hydroxybenzoic acid" , *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 31:2115 (1993).
20. Jackson, W.J. and Kuhfuss, H.F., "Liquid crystal polymers. I. Preparation and properties of p-hydroxybenzoic acid copolyesters" , *Journal of Polymer Science*, 14: 2043-2058 (1976).
21. Krigbaum, W. R. , Hakemi, H. and Kotek, R. , " Nematogenic polymers having rigid chains. 1. Substituted poly(p-phenylene terephthalates), *Macromolecules*, 18: 965 (1985).
22. Chen, G. and Lenz, R.W., "Liquid crystal polymers: 21.Thermotropic properties and crystallization-induced reactions of aromatic copolyesters " , *Polymer*, 26: 1307-1311 (1985).
23. Dicke, H.R. and Lenz, R. W., "Liquid crystal polymers. 14. Synthesis and properties of thermotropic poly(1,4-alkylphenyleneterephthalate), *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 21: 2581 (1983).
24. Iannelli, P.,Caruso, U., Pragliola, S., Roviello, A. and Sirigu, A., "Rigid-rod liquid crystalline polyesters based on n-alkoxyterephthalic acid and 4,4'-dihydroxybiphenyl", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 36: 263-267 (1998).
25. Nakai, A., Shiwaku, T., Wang, W., Hasegawa, H. and Hashimoto, T. , "Process and mechanism of phase separation in polymer mixtures with a thermotropic liquid crystalline copolyesters as one component" , *Macromolecules*, 29: 5990-6001 (1996).

26. Liu, Y., Jin, Y., Dai, L., Bu, H. and Luise, R.R., "Crystallization and melting behavior of liquid crystalline copolyesters based on poly(ethylene terephthalate)", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 37: 369-377 (1999).
27. Economy, J., "Aromatic polyesters of p-hydroxybenzoic acid", *Molecular Crystals: Liquid Crystals*, 169:1-22 (1989).
28. Han, H., Bhowmik, R.K. and Lenz, R.W., "Fully aromatic thermotropic liquid crystalline polyesters of 3,4'-dihydroxybenzophenone", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 32: 343-354 (1994).
29. Lenz, R.W., Jin, J-I. and Feichinge, K.A., "Crystallization-induced reaction of copolymers: 6.Reorganization of polyesters in the liquid crystal state", *Polymer*, 24: 327-334 (1983).
30. Erdemir, A., B., Johnson, D., J. and Tomka, J.,G., "Thermotropic polyesters: Synthesis, structure and thermal transitions of poly(p-oxybenzoate-co-p-phenylene isophthalate)", *Polymer*, 27: 441-447(1986).
31. Erdemir, A.B., "Fibers from aromatic copolyesters", Ph. D. Thesis, *The University of Leeds*, 1-151, Leeds (1982).
32. Tsai, H-B., Lee, C., Chang, N-S., Chen, M-S. and Chang, S-J., "Further characterization of the structure and the thermal transitions of poly(p-oxybenzoate-co-p-phenylene isophthalate) polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 40: 1499-1510(1990).
33. Tsai, H-B., Lee, C., Chang, N-S., Lin, F-L., Hsu H-H. and Hu, A-T., "Poly(p-oxybenzoate-co-p-phenylene isophthalate)s. IV.Crystallization kinetics of two copolyesters", *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 29: 893-896 (1991).
34. Gupta, B., Calundann, G., Charbonneau, L.F., Linstid, H.C., Shepherd, J.P. and Sawyer, L.C., "Development of in situ blends of poly(p-oxybenzoate-co-p-phenylene isophthalate) with other thermotropic liquid crystalline polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, 53: 575-586 (1994).
35. Yıkıcı, M., Yerlikaya, Z., Aksoy, S. and Altınok, H. "Effect of polycondensation reaction conditions on the properties of thermotropic liquid-crystalline copolyester", *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 45:1-8(2008).
36. Yerlikaya Z., Aksoy, S. ve Bayramlı, E., "Synthesis and characterization of fully aromatic thermotropic liquid-crystalline copolyesters containing m-hydroxybenzoic acid units", *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 39(19): 3263-3277, (2001).
37. Yerlikaya Z., Aksoy, S. ve Bayramlı, E., "Synthesis and Melt Spinning of Fully Aromatic Thermotropic Liquid Crystalline Copolyesters Containing m-

- Hydroxybenzoic Acid Units” , *Journal of Applied Polymer Science*, 85 (12): 2580-2587, (2002).
38. Yerlikaya, Z., Aksoy, S. and Bayramli, E., “Structure and properties of fully aromatic thermotropic liquid-crystalline copolyesters containing m-hydroxybenzoic acid units” , *Journal of Applied Polymer Science*, 90: 3260-3269 (2003).
  39. Baroni, D., Romano, R., Filippi, S., Polacco, G., Paci, M. and Magagnini, P., “Highly aromatic liquid crystalline copolyesters synthesized by transesterification of poly(ethylene terephthalate) with acetoxybenzoic acid, diacetoxybenzene and terephthalic acid” , *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202: 2122-2131 (2001).
  40. Sahoo, N.G., Das, C.K., Jeong, H. and Ha, C.S., “Speciality polymer blends of polybutylene terephthalate and glass-filled liquid crystalline polymer” , *Journal of Elastomers and Plastics*, 36: 77-91 (2004).
  41. Eichin - Rosenau, R., Ballauff, M., Grebowicz, J. and Fischer, E.W., “Structure and thermal transitions of poly(p-oxybenzoate-co-m-oxybenzoate)s” , *Polymer*, 29: 518-525 (1988).
  42. Orifici, A.F. and Valles, E.M., “ Preparation and the characterization of thermotropic liquid crystal copolyesters containing m-hydroxybenzoic acid units” , *Polymer*, 37(19): 4357-4363 (1996).
  43. Billmeyer, F.W., Text Book of Polymer Science, *John Wiley Sons Inc.*, New York, 128-143, (1984).
  44. Kuhfuss, H.F. and Jackson, W.J., “Process for preparing a final copolyester by reacting a starting polyester with an acyloxy aromatic carboxylic acid” , Eastman Kodak, *U.S. Patent*, 3,778,410 (1973).
  45. Kuhfuss, H.F. and Jackson, W.J., “Copolyester prepared from polyethylene terephthalate and an acyloxy benzoic acid” , Eastman Kodak, *U.S. Patent*, 3,804,805 ( 1974).
  46. Jackson, W.J. and Kuhfuss, H.F., “Liquid crystal polymers. I. Preparation and properties of p-hydroxybenzoic acid copolyesters” , *Journal of Polymer Science*, 14: 2043-2058 (1976).
  47. Cottis, S.G., Economy, J. and Nowak, B.E., “P-oxybenzoyl copolyesters” , Carborundum, *U.S. Patent*, 3,637,595 (1972).
  48. Volksen, W., Lyerla, J.R., Economy, J. and Dawson, B., “Liquid crystalline copolyesters based on poly(p-oxybenzoate) and poly(p,p-biphenylene terephthalate)” , *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 21: 2249-2259 (1983).

49. Kwolek, S.L., Morgan, P.W. and Sorenson, W.R., "Process of making wholly aromatic polyamides", *U.S. Patent*, 3,063,966 (1962).
50. Kwolek, S.L., Morgan, P.W., Sorenson, W.R., Schaeffgen, J.R. and Gulrich, L.W., "Synthesis, anisotropic solutions, and fibers of poly(1,4-benzamide)", *Macromolecules*, 10: 1390-1395(1977).
51. Morgan, P.W., "Synthesis and properties of aromatic and extended chain polyamides", *Macromolecules*, 10: 1381-1389 (1977).
52. Kwolek, S.L., "Optically anisotropic aromatic polyamide dopes", Du Pont, *U.S. Patent*, 3,671,542 (1972).
53. Cottis, S.G., Economy, J. and Wohrer, L.C., "Process for spinning high modulus oxybenzoyl copolyester fibers", Carborundum, *U.S. Patent*, 3,975,487 (1976).
54. Kang, T-K. and Ha, C-S., "Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate) modified with *p*-acetoxybenzoic acid", *Journal of Applied Polymer Science*, 73: 1707-1719 (1999).
55. Kim, T.K., Kim, S.O. and Chung, I.J., "Crystallization kinetics of thermotropic liquid crystalline poly(ester-imide)s", *European Polymer Journal*, 33: 1613-1626 (1997).
56. Keating, M.Y., "High glass transitions of high-performance thermoplastics", *Thermochimica acta*, 319: 201-212 (1998).
57. Salahshoor-Kordestani, S., Hanna, S. and Windle, A.H., "The role of crystallinity in the deformation of main-chain liquid-crystalline copolyesters", *Polymer*, 41: 6619-6626 (2000).
58. Nagata, M., "Synthesis and properties of copolyesters based on hydroquinone, sebacic acid and *p*-hydroxybenzoic acid", *High Performans Polymer*, 13: 265-274 (2001).
59. Dong, D., Jiang, S., Ni, Y. and Jiang, B., "Syntheses and properties of thermotropic copolyesters of *p*-hydroxybenzoic acid", *European Polymer Journal*, 37 : 611-617 (2001).
60. Kang, T-K., Kim, Y., Cho, W-J. and Ha, C-S., "Synthesis and characterization of poly(butylene terephthalate) copolyesters modified with *p*-acetoxybenzoic acid", *Journal of Applied Polymer Science*, 80: 1085-1095 (2001).
61. Bensaad, S. and Noël, C., "Melting behavior of a wholly aromatic liquid crystalline random copolyester", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202: 36-50 (2001).

62. Lin, L.L. and Hong, J.L., “Effect of isotropization on the thermal behavior of two thermotropic copolyesters containing spirobicromane moieties” , *Polymer*, 42: 1009-1016 (2001).
63. Prasad, V.S. and Pillai, C.K.S., “Synthesis, characterization, and *in vitro* degradation of liquid-crystalline terpolyesters of 4-hydroxyphenylacetic acid/3-(4-hydroxyphenyl)propionic acid with terephthalic acid and 2,6-naphthalene diol” , *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry*, 40: 1845–1857 (2002).
64. Luise, R.R. and Sauer, B.B., “Frictional wear in high temperature thermotropic liquid crystalline polymers: correlation with glass transitions” , *Polymer*, 44: 1095-1101 (2003).
65. Sauer, B.B., Kampert, W.G. and McLean, R.S., “Thermal and morphological properties of main chain liquid crystalline polymers” , *Polymer*, 44: 2721-2738 (2003).
66. He, X-Z., Zhang, B.Y., Hu, J.S. and Mei, T., “Synthesis and characterization of side chain cholesteric liquid crystalline elastomers derived from chiral bisolefinic crosslinking units, *Liquid Crystals*, 32: 299 (2005).
67. Pan, X., Chi, Z., Cheng, D., Jin, M. and Bu, H., “Solid-state polymerization of a liquid crystalline copolyester derived from 2,6-naphthalene dicarboxylic acid, terephthalic acid, 4-acetoxybenzoic acid and hydroquinone diacetate” , *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 44: 249-259 (2005).
68. Li, X-G., Huang, M-R., Guan, G-H. and Sun, T., “Glass transition of thermotropic polymers based upon vanillic acid, p-hydroxybenzoic acid, and poly(ethylene terephthalate)” , *Journal of Applied Polymer Science*, 59: 1-8 (1996).
69. Li, X-G., Huang, M.-R., Guan, G.-H. and Sun, T., “Synthesis and characterization of liquid crystalline polymers from p-hydroxybenzoic acid, poly(ethylene terephthalate) and third monomers” , *Journal of Applied Polymer Science*, 66: 2129-2138 (1997).
70. Ho, J-C., Lin, Y-S. and Wei, K-H., “Synthesis and characterization of liquid crystalline multiblock copolyesters of oxybenzoate and ethylene terephthalate” , *Polymer*, 40: 3843-3853 (1999).
71. Li, X-G., “Structure of liquid crystalline copolyesters from two acetoxybenzoic acids and polyethylene terephthalate” , *Journal of Applied Polymer Science*, 73: 2921–2925 (1999).
72. Grasser, W., Schmidt, H-W. and Giesa, R., “Thermotropic liquid crystalline copolyesters with non-coplanar biphenylene units tailored for blend fiber processing with PET ” *Polymer*, 42: 8529-8540 (2001).

73. Liu, Y., "Crystallization and melting behavior of liquid crystalline copolyesters based on modified poly- [(*p*-hydroxybenzoic acid)-*co*-(ethylene terephthalate)]", *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202: 488–494 (2001).
74. Yang, F., Bai, Y., Min, B.G., Kumar, S. and Polk, M.B., "Synthesis and properties of star-like wholly aromatic polyester fibers", *Polymer*, 44: 3837-3846 (2003).
75. Du, X-H., Wang, Y-Z., Chen, X-T. and Tang, X-D. "Properties of phosphorus-containing thermotropic liquid crystal copolyester/poly(ethylene terephthalate) blends", *Polymer Degradation and Stability*, 88: 52-56 (2005).
76. Saikrasun, S. and Wongkalasin, O., "Thermal decomposition kinetics of thermotropic liquid crystalline *p*-hydroxy benzoic acid/poly(ethylene terephthalate) copolyester", *Polymer Degradation and Stability*, 88: 300-308 (2005).
77. Yerlikaya, Z., Aksoy, S. and Bayramlı, E., "Synthesis and properties of thermotropic liquid crystalline copolyesters containing *p*-hydroxyphenylacetic acid and *m*-hydroxybenzoic acid units", *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 43: 433-447 (2006).
78. Tan, A., Altınok, H., Yerlikaya, Z. and Aksoy, S., "Thermal properties and crystallinity of thermotropic liquid crystalline copolyesters prepared from poly(ethylene terephthalate) (PET) and rigid aromatic units", *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44 : 425-431 (2007).
79. Rabek, J.F., "Experimental Methods in Polymer Chemistry", *John Wiley Sons Inc.*, New York, 508 – 510 (1980).
80. Kasai, N. and Kakudo, M., "X-Ray Diffraction in Polymers", *Elsevier*, Amsterdam, 249-264 (1972).
81. Kim, H.D. and Paul, D.R., "Preparation and properties of a series of thermotropic liquid crystalline copolyesters", *Journal of Applied Polymer Science*, 40: 155 (1990).
82. Gabrielse, W., Gaur, H.A., Feyen, F.C. and Veeman, W.S., "<sup>13</sup>C Solid-state NMR study of differently processed poly(ethylene terephthalate) yarns", *Macromolecules*, 27: 5811-5820(1994).

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : BABACAN, Volkan  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 25.03.1981 Gelibolu  
Medeni hali : Bekar  
Telefon : 0 (312) 354 91 36  
Faks : -  
e-mail : wolkann81@yahoo.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Lisans	Gazi Üniversitesi/ Kimya Bölümü	2005
Lise	Adapazarı Atatürk Süper Lisesi	1999

### Yabancı Dil

İngilizce

### Hobiler

Fotoğraf, Kitap, Müzik