

NEMATİK SIVI-KRİSTAL (KEVLAR) SENTEZİ ve ÖZELLİKLERİ

Mustafa YALÇIN¹, Ahmet HAMAMCIOĞLU¹, Fuat KAR²

1- A.K.Ü. Banaz Meslek Yüksekokulu 64500 Banaz - UŞAK
2- İ. Ü. Müh. Fak. Kimya Bölümü 34850 Avcılar- İSTANBUL

ÖZET

Bu çalışmada sıvı kristaller hakkında bilgi verilerek, endüstriyel önemi olan nematik sıvı kristal (kevlar) sentezi yapıldı. Higashi tarafından önerilen fostorilizasyon metodu uygulanarak, Tereftalik asid (TPA) ile p- Fenilendiamin (PPD) monomerlerinin, katalizör ve düşük sıcaklıkta basamaklı kondensasyon yöntemi ile polimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen ürünün kimyasal analiz metodları ile idendifikasyonu yapılarak, bazı özellikleri incelendi.

Anahtar Kelime: Sıvı - kristal, ipliksi (nematic), sabunsu (smectic) kolorestik, mezofaz, KEVLAR.

THE SYNTHESIS AND CHARECTERIZATION OF NEMATIC LIQUID-CRYSTAL (KEVLAR)

ABSTRACT

In this study, Nematic liquid- crystal (KEVLAR) synthesized and their industrial importance announced. By using Higashi (phosphorilization) method, Terephthalic acid (TPA) and p- Phenylendiamin (PPD) monomers, in the presence of suitable catalyst and solvents, polymerized by direct (stepwise) polycondensation reaction. Product tested and identified by chemical and physical analysis technics. And characterisation of liquid-crystal, observed.

Keywords: Liquid-crystal, nematic, smectic, cholorestic, mesophaze, KEVLAR.

GİRİŞ

Sıvı kristal, sıvı gibi akan, kristallere özgü düzenli yapısının bir bölümünü koruyan, maddelerdir. Bazı organik maddeler ısıtıldıklarında doğrudan erimezler, katı kristal hallerini kaybederek bir sıvı- kristal (mezomorfik) hale dönüşürler. Daha da ısıtıldıklarında gerçek (izotropik) sıvı halin gerçekleştiği bir sıcaklığa ulaşılır. Sıvı kristal hal, hem kristallerin hem de sıvıların bazı özelliklerini taşır, ama genel olarak tümüyle kendine özgü özelliklere sahiptir. Sıvı kristal hale yol açan moleküller arası kuvvetler çok zayıf olduğundan bu haldeki maddelerin yapısı mekanik gerilimlerden, elektromanyetik alandan, ısı, basınç ve kimyasal maddelerden çok kolay etkilenir.[1,2]

Sıvı - kristaller ilk defa F. Reinitzer tarafından kolesterol esterler üzerinde gözlenmiştir. Kolestril benzoatta kristallerin 145,5 °C de eridiği ve eriyiğın oldukça belirgin donuk (opak) renkli olduğunu gözlemlemiştir. O. Lehmann benzer özellikleri AgI erimesi sırasında gözlemlediğini savunmuştur. Hem kristal hem de sıvı özellik göstermesi yüzünden Lehmann bu duruma " sıvı - kristalik " adını vermiştir.

Sıvı kristallerin daha fazla özellikleri bilinmeye başladıkça bunun aslında maddenin yeni bir hali olduğu anlaşılmıştır. 1922 yılında Fridel bu halin ne gerçekten kristal ne de sıvı olması yüzünden mezofaz adını alması gerektiğini ileri sürmüştür. [3,4]

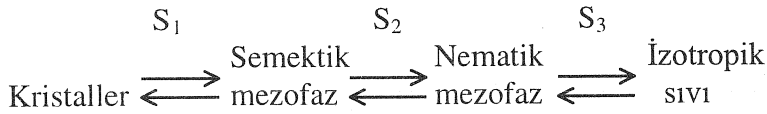
Günümüzde sıvı - kristal yanında mezomorf, mezomorfizm, mezomorfik ve mezofom, likid - kristal gibi adlandırmalarda kullanılmaktadır.

Detaylı optik incelemeler sonucunda başlıca üç tip sıvı- kristal hal belirlenmiştir. Semektik, Nematik, Kolesterik. Nematik sıvı kristaller moleküllerin uzun eksenleri birbirine paraleldir. Bulanık fakat hareketli haldir. Cam yüzey üzerinde " ipliksi " özelliğdir. Moleküller her yönde serbestce hareket etmekle birlikte yönelimlerini kaybetmezler. Nematik maddelere elektrik ve magnetik

alanların etkisi ile yönelim kazandırılabilir. Böylece saydam bir madde saydamsız hale getirilebilir. Maddelerin bu özelliğinden teknolojiye yararlanılır. [4,5]

Semektik, nematik ve kolesterik mezofazlar birbirinden oldukça farklı, kendine özgü optik karakteristikler sergilemektedir. Bu tip mezofaz sergileyen bileşiklerin bir çoğu kolesterol ve diğer sterol bileşiklerinden türetilmiştir.

Mezofaz uygun bir bileşiğin kristal yapısının sabit olduğu sıcaklık (T_m) üzerinde ısıtılmayla gözlenmektedir. Bu tür mezomorfizme " Termotropik " adı verilmekte ve sıvı kristal bileşiklerinin bir çoğu bu kategoriye dahil edilmektedir. Semektik - nematik geçişim, vizkoz akışkanlaşması ve bulanık, hareketli nematik mezofaz vermesi olarak gözlenir. Değişim süreci şu şekilde gösterilebilir:

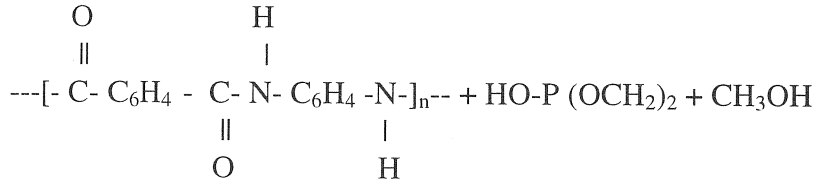
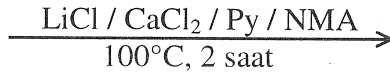
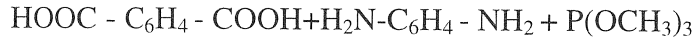


Geçişlerin ters yönde olması için aşırı soğutma gerekmektedir. Liotropik mezomorfizmde ise kristal yapı termal titreşimler sonucu aşamalı olarak kesintiye uğrar ve yükselen sıcaklıkla birlikte birbirini izleyen katı, mezofaz ve izotropik sıvı geçişimi görülür. Kristal yapıyı çözebilen, katı üzerindeki bir çözücü bazen, molekülleri düzenli kristal yapıdan ayırarak, düzensiz bir çözelti haline sokarak bozar, bileşiklerin çoğunluğu ısı ile birlikte olsun veya olmasın normalde çözeltiye geçer.

Sıvı - kristal özelliklerin araştırılmasının başladığı tarihten beri, bazı bileşiklerin çözücü ile karşılaştıklarında ne gerçek katı, ne de gerçek sıvı olmadıkları bu iki uç arasında ara bir hal gösterdikleri gözlenmiştir. Bu haller gerçekte sıvı - kristallik veya mezomorfik karakterde olup oluşum nedenleride çözücü yüzünden olduğundan bu olaya Liotropik mezomorfizm adı verilmektedir. (Eriyik kondensasyon yöntemi) [1-5]

Sıvı kristallerin teknolojiye kullanım alanları artıkça bu konu üzerindeki araştırmalar ilgi çekmeye ve yoğunlaşmaya başlamıştır. Termotropik sıvı kristal kopoliesterleri yüksek performanslı elyaf ve plastiklerdeki uygulamaları nedeniyle dikkat çekiçidir. Günümüzde kevlar (nematik sıvı - kristal) elyaf, cam elyafın, asbestin, grafitin ve aynı zamanda çeliğın bir çok uygulamada yerini almaya başlamıştır. Teknolojik ilerleme ile birlikte endüstriyel önemleri çok daha artacaktır.

Bu bakımdan çalışmamızda sıvı - kristallerle ilgili geniş bir literatür taraması yapılarak, çalışma termotropik sıvı kristaller üzerine yoğunlaştırıldı. Örnek bir nematik sıvı - kristal, Tereftalik asid (TPA) ile p-Fenilendiamin (PPD) maddelerinin kondensasyon yolu ile polimerizasyonundan gerçekleştirildi.(Şekil:1) Reaksiyon denklemi verildi.



Şekil 1: TPA ile PPD' nin kondensasyon reaksiyonu

Deneyler standart kondensasyon reaktörlerinde havalandırılmış ortamda yapıldı. Kevlar Fiber mekanik özellikleri dolayısıyla oldukça ilgi çekiçi bir maddedir. Geleneksel naylon ve PET fiberler 0,9-1,8 Mpsi gerilim modülerliği gösterirken Kevlar fiber, sürecin koşullarına bağılı olarak 9-17 Mpsi gerilim modülerliği gösterebilmektedir. Termotropik sıvı-kristal kopoliesterler oldukça yüksek gerilim, sertlik gibi özellikler göstermektedir. Bu polimerlerin termal genleşme katsayıları konvansiyonel izotropik polimerlerden

daha düşüktür. Bu yüzden kalıplanmış parçaların işlemden sonra daralması gözardı edilebilir. Düşük vizkozitesi, ve yüksek sıcaklık distorsiyon noktaları yüzünden kalıplama işlemi konvansiyonel polimerlerden daha hızlıdır. Bu maddelerin polimer zinciri içerisindeki serte yakın ve lineer bölümler yüzünden bu değişik etkileri gösterdikleri sanılmaktadır [6-9].Bu açıklamalardan anlaşılacağı gibi Nematik sıvı - kristaller, geleceğin önemli kimyasal malzemelerindendir. [10-15].

DENEL BÖLÜM

1- Materyal ve Yöntem:

Deneylerimizde kullanılan monomerler, tereftalik asid (TPA), p-Fenilendiamin (PPD), katalizör olarak ve çözücü olarak Trimetoksifosfit (TMP), N-Metilanil (NMA), piridin, susuz Kalsiyum klorür ($CaCl_2$) ve Lityum klorürdür (LiCl). Bu metaller analitik saflıkta olup, Merck Firmasından temin edilmiştir.

Ayrıca denemeler öncesi $CaCl_2$ ve LiCl ayrı ayrı kurutuldu. LiCl $130\text{ }^\circ\text{C}$ 4 saat, $CaCl_2$ $180\text{ }^\circ\text{C}$ de 8 saat kurutularak denemelerde kullanıldı. Polimerizasyon işlemi Higashi tarafından önerilen fosforilasyon yöntemi ile düşük sıcaklıkta, katalizör kullanılarak kondensasyon reaktöründe (Şekil 2) yapılmıştır. (3,5,6,7,8) IR spektrumları Perkin - Elmer 1450 IR spektro fotometresinde alındı.

2- Polimerizasyon deneyinin yapılışı:

Polimerizasyon iki basamakta oluşmaktadır.

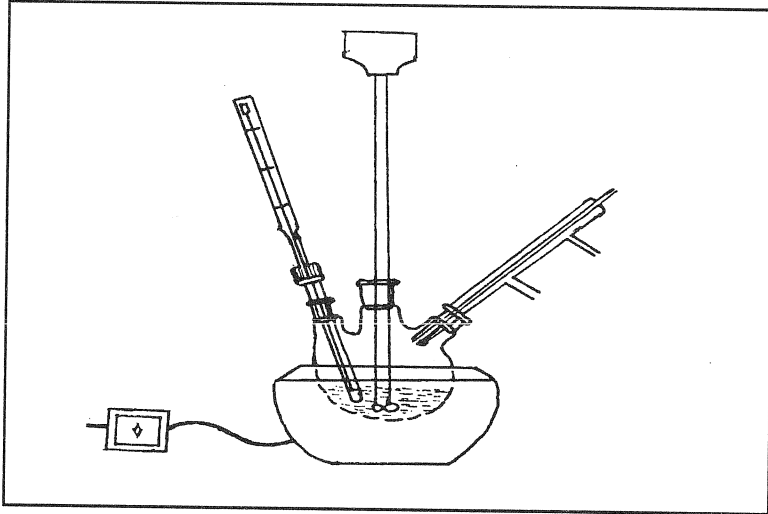
- I. 10 ml Piridin ve 15 ml N- metilanilin karışımı içerisinde 1.0 g LiCl çözüldü.
- II. Hazırlanan bu çözelti üzerine 0,831 g (5 mmol) Tereftalik asid (TPA), 0,051 g (5 mmol) p-fenilendiamin (PPD) ve 3 mL Trimetoksifostit karışımı eklenerek, kondensasyon reaktörüne

alındı. Birinci basamak (0-15 dakika) 100 °C de ısı ayarlanması ve mixerle sürekli karıştırılarak tamamlandı.

III. İkinci aşamada 50 mL N-metilanilin (NMA) içerisinde 3,0 g kuru CaCl_2 ısıtılarak çözüldü. Bu karışım reaktöre ilave edildi. Reaksiyon süresi yaklaşık 2 saattir. Deney dikkatle izlendi. Polimerizasyon başladıktan sonra (takribi 1 saat sonra) karışım renginde, vizkozitesinde değişim görülmektedir.

Ayrıca deney boyunca gaz çıkışı gözlemlendi. Bir saat sonra reaksiyon ısısında bir miktar artış olduğu görüldü.

IV. Kondenzasyon tamamlandıktan sonra karışım bir miktar metanol içerisinde pudra haline getirildi. Bir kaç kez saf metanol ile yıkandı. Daha sonra metanol içerisinde 1 saat kaynatıldı, süzülme ve kurutuldu. Oluşan çözelti açık bal sarısı renginde oluştu. Amorf kristal yapısında metanolde çöken ve H_2SO_4 içinde mezofaz oluşturan bir çözelti elde edildi. [9,10] Deneyler birkaç kez tekrarlandı. Elde edilen ürünler birleştirilerek özellikleri incelendi.

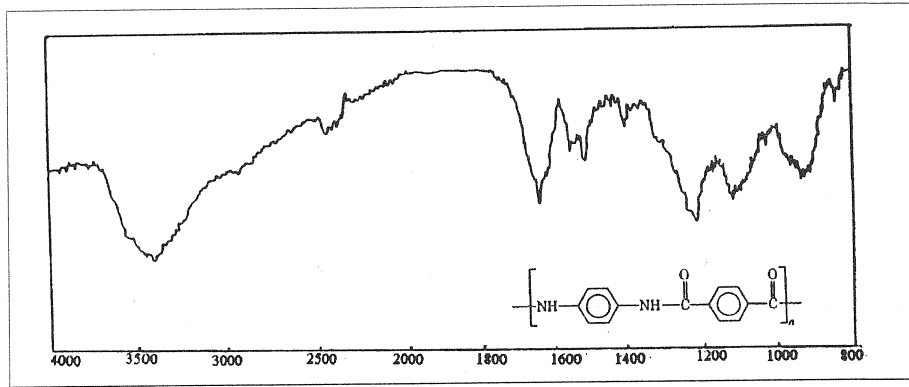


Şekil 2: Polimerizasyonun gerçekleştirildiği kondenzasyon reaktörü

TARTIŞMA VE SONUÇ

Elde edilen ürünün görsel ve spektroskopik analizleri yapıldı. Elde edilen sonuçların sıvı-kristal maddeler için literatürde belirtilen sonuçlara uygun olduğu tespit edildi.

Kurutulmuş KBr de tablet hazırlanarak Infrared Spektrumu alındı. Literatürdeki verilerle sonuçlar karşılaştırıldı. [11-12] Ürünümüzün IR spektrumu aşağıda görülmektedir. (Şekil 3)



Şekil 3: Poli - (p- fenilenterefitalamid) PPTA'nın IR spektrumu (KBr tablette) IR Değerleri: ν (C=O) : (1670 cm^{-1} , 825 cm^{-1}), ν (-NH -) : (3300 cm^{-1} , 862 cm^{-1}), ν (H-CH) : (2860, 2920 cm^{-1})

Bu sonuçlar literatürde verilenlerle uyum halindedir. [11] Polimerik bir madde olduğundan elementel analizi yapılamadı. Görsel analiz sonucu ürünün, tamamen sıvı - kristal hal özelliği taşıdığı tespit edildi. Mezofazda ısıtma ile birlikte ipliklilik, sabunsuluk, opaklık, ışık geçirgenliği gibi testler yapıldı. [2] Amorf kristal H_2SO_4 ile mezofaz hale geçtikten sonra ısıtıldı. Opak renk ve sabunsuluk (semektik), İpliklilik (nematik) fazlar sırasıyla gözlemlendi. Elde edilen ürün sıvı - kristalden istenilen özellikleri göstermektedir. Çalışmanın ikinci aşamasında elyaf üretimi gerçekleştirilip, mekanik testler hedeflenmektedir.

Elde edilen polimer IR analiz sonucuna göre [2] Kelvar ailesinin çok alt olsa da bir üyesidir. Higashi ve Morganin önerdiği katalizör ve çözücü olarak N - metil pirrolidin ve Trifenoksi fostit ile denemeler yapılırsa denemelerde verimin daha iyi olacağı bu maddeler yerine N-metilanilin ve Trimetoksifosfit ile polimerisasyonun gerçekleşebileceği çalışmamız sonucunda ispatlanmış oldu.

Polimerizasyonda veriminin yüksek olması için dengeli bir ısı kontrolü gerektiği ve sürekli ve düzenli bir karıştırma işleminin faydalı olacağı görüldü.

Polimerizasyon reaksiyonu için uygun bir kondansasyon reaktörü gerekmektedir. Reaktör üzerinde gerekli değişiklikler yapılarak daha yüksek verimli bir cihaz geliştirilebilir.

Geleceğin uygun ve geniş kullanımlı malzemeleri olmaya aday Nematik sıvı - kristaller üzerine bilim adamlarının dikkatinin çekilmesi ve bu konudaki çalışmaların teşvik ve desteklenmesi ülkemiz açısından yararlı olacağı görüşündeyiz. Bu konudaki çalışmalarımız devam edecek olup, alınan sonuçlar daha sonra rapor edilecektir.

KAYNAKLAR

1. Baysal B., Polimer Kimyası,...ODTÜ yayınları, Ankara (1985).
2. ZACHARIDES, AMAGMOSTIS. E. "Super strong polymers in Planar Directions " Polymer Erg and Sci, 23 (5) 266-269, (1983).
3. Higashi F., Ogata S. and Aoki Y., "High-Molecular - Weight Poly (p- Phenylene terephthalamide) by the Direct Poly-Condensation Reaction with Triphenyl Phosphite " J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., 120, 2081-2087 (1982).
4. Chung T. " The recent developments of thermotropic Liquid Crystalline Polymers " , Polym Engineering and Science (1986).
5. Bair T.I, Morgan P.W., Killian F.L., " Poly (1,4 - Phenylene terephthalamides). Polymerization and Novel Liquid - Crystalline Solutions " Macromolecules, 10 (6), 1396-1400 (1977).

6. Higashi F., " Synthesis of High- Molecular - weight Poly (imino 1,4-pheny leneiminoterephthaloyl) ". *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 2,329-331 (1981).
7. Kotek R., " Prep. of Polyamides via the Phosphorylation Reaction ° (VII) *J. Polymers Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21 2837 -2841 (1983).
8. Kotek R., (IX) *J. Poly Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 4045- 4047 (1984).
9. Gonio G., et all., " Fiber Formation From L. C. Precucors." *Polym. Journal* 19 (6), 757 - 768 (1987).
10. Bodaghi H., etall., " Film Formadtion " *Polym. Eng. and Sci.*, 24 (4), 242-251 (1984).
11. Gan, et all., *IR Polym. Sci.* 72-81 (1966).
12. Samulski, E.T., " Polymeric Liquid Crystals " - *ADVENCES IN Liquid- crystals- Vol 4.* sayfa 120 - 145 *Academic Press Inc.* (1979).
13. Gray G. W. *Molecular structure and the Properties of L.C.*, 326-333 (1968).
14. Morgan J. W. and Kwolek S.L., *Macromolecules*, 8.111 (1975).
15. Higashi F. and Taguchi Y., *J. Polym. Sci. Poly. Chem. Ed.*, 19. 3345 (1981).

