

Sıvı kristal polimerlerde faz geçişleri

Sevta YILDIZ*, Önder PEKCAN

İTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Mühendisliği Bölümü, 34469, Ayazağa, İstanbul

Özet

Foton geçirgenliği yöntemi kullanılarak sıvı kristal akrilat monomer, (6-4-siyanobifenil-4'-oksi)hekzil akrilat (LC6), homopolimeri (PLC6) ve politetrahydrofuranla aşılınmış aşı kopolimerinin (GLC6) faz dönüşümleri incelendi. Faz dönüşümleri polarizasyon mikroskopuyla doğrulandı. LC6 monomerinde izotropik-nematik-smektik A-smektik C faz dönüşüm serisi gözlenirken PLC6 ve GLC6 polimerlerinde, nematik ve smektik A fazları baskın görünmektedir. LC6 monomerinde nematik-smektik A faz dönüşümü ikinci dereceden olup düzen parametresi için efektif kritik üstel $\beta = 0.244$ olarak hesaplandı. Gözlenen nematik-smektik A faz dönüşümü PLC6'da birinci derece ve GLC6'da ikinci derece olurken dönüşüm sıcaklığı aynı kalmaktadır. GLC6'daki donmuş rastlantısal bağların etkisini donmuş rastlantısal etkileşmelerin kuramsal sonuçlarıyla tutarlı olduğu görüldü. GLC6 aşı polimerinde nematik-smektik A faz dönüşümünde β kritik üsteli $\beta = 0.532$ olarak hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Foton geçirgenliği yöntemi, sıvı kristal homopolimer, aşı kopolimeri, nematik düzen, donmuş rastlantısal bağlar.

The phase transitions in liquid crystal polymers

Abstract

The photon transmission technique was used to study the phase transitions of a liquid crystalline acrylate monomer, 6-(4-cyanobiphenyl-4'oxy)hexyl acrylate (LC6), its homopolymer (PLC6) and its graft copolymer (GLC6) with polytetrahydrofuran grafts. The structure of the phases was identified by polarizing microscopy. The transition temperatures were also determined by polarizing microscopy, from changes in the characteristic texture of the phases observed under cross polarizers. We observed the phase transition sequence isotropic-nematic-smectic A-smectic C in the LC6 monomer. In LC6 monomer, the nematic-smectic A transition was found to be of second order as observed by Mc Millan ratio. The effective critical exponent of the order parameter was found to be $\beta = 0.244$ near the nematic-smectic A transition. The value of the exponent was very close to the tricritical value $\beta_{TCP} = 0.25$. Nematic-smectic A transition is first order in PLC6 and second order in GLC6, with the transition temperature remaining the same. It has been argued that first-order phase transitions are converted to second-order phase transitions by the introduction of frozen disorder into a system. The effect of quenched random constraints introduced in GLC6 are consistent with the theory of quenched random interactions.

Keywords: Photon transmission technique, liquid crystal homopolymer, graft copolymer, nematic order, quenched random constraints.

*Yazışmaların yapılacağı yazar: Sevta YILDIZ. sevtap@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 66 04.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi'nde tamamlanmış olan "Sıvı kristal polimerlerde faz geçişleri" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 11.05.2004 tarihinde dergiye ulaşılmış 07.06.2004 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2005 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

Giriş

Polimer sıvı kristaller, polimerlerin ve sıvı kristallerin özelliklerini bir arada bulduran malzemelerdir. Hibrit yapılar, sıvı kristallerle, aynı mezofaz özelliklerini gösterirken diğer yandan da polimerlerin faydalı ve çok yönlü bir özelliklerini bir arada gösterirler. Esnek polimerlerin, sıvı kristallerin özelliklerini göstermesi için, çubuk ya da disk şeklindeki mezofaz birimlerin esnek köprülerle polimer omurgaya bağlanması gereklidir. Mezofazların polimer omurgadaki yeri, polimer sıvı kristalin tipinin belirlenmesinde büyük rol oynar. Yan zincir sıvı kristal polimerler, mezofazların polimere esnek köprülerle bir yan zincir olarak bağlanmasıyla oluşturulur. Yan zincir polimer sıvı kristallerde, polimere özgü en önemli özellik, soğuma sürecinde esnek omurgadan yan zincirlerin kısmen çözünmesiyle oluşan camsı halin oluşumudur (Demus vd., 1998). Sıvı kristal polimerlerde faz yapılarının ve faz geçişlerinin belirlenmesi esas olarak ısıl analiz (DSC ölçümleri), optik mikroskop ve X- ışını ölçümlerine dayanmaktadır.

Bu çalışmada, 6-(4-siyanobifenil-4'-oksi) heksil akrilat (LC6) sıvı kristali, bunun yan zincir homopolimeri (PLC6) ve politetrahidrofuran'la aşılınmış (GLC6) kopolimerinde faz geçişleri, izotropik sıvıdan soğutulmuş, farklı bir teknik olan UV/VIS foton geçirgenliği (Özbek vd., 1999; 2001) yöntemiyle araştırılmıştır. İncelenen örnekten geçen ışık şiddeti I_{tr} zamanın bir fonksiyonu olarak dedekte edildi ve deney verileri zaman-sıcaklık arasındaki kalibrasyon eğrisi kullanılarak, sıcaklığın fonksiyonu olarak yeniden elde edildi. $I_{tr}(T)$ eğrilerinden elde edilen veriler, geçiş sıcaklıklarını belirlemede, ikinci dereceden geçişlerde kritik üstelleri belirlemede kullanılabilir.

Deneyel kısım

LC6 monomeri, PLC6 polimeri ve GLC6 aşılınmış kopolimerlerinin genel formülü Şekil 1'de gösterilmiştir. Söz konusu örnek malzemeler İTÜ Kimya bölümünden temin edilmiştir.

LC6 sıvı kristali ve PLC6 sıvı kristal polimer örneklerini ayrı ayrı olarak, 110°C'nin üzerinde ısıtılan bir fırın üzerindeki iki cam plaka arasına

toz halinde yerleştirilerek hazırladık. GLC6 örneği de diğer örneklerin hazırlanmasına benzer şekilde hazırlandı, yalnız GLC6 oda sıcaklığında taneciklidir.

In situ foton geçirgenlik ölçümleri gerçek zamanda Jasco V-530 UV/VIS spektrofotometre ile yapılmıştır. Spektrofotometre 750nm dalga boyunda "time-course" kipinde çalıştırılır. Malzemeler izotropik sıvı duruma kadar ısıtıldıktan sonra spektrofotometre içine ayrı ayrı yerleştirildi ve gerçek zamanda UV/Vis ölçümleri sırasında soğumaya bırakıldı. Diğer bir cam plaka tüm UV deneylerinde standart olarak kullanıldı. Soğuma sürecinde sıcaklık Ni-Cr ısı çifti ile ölçüldü. Zamanla sıcaklık arasındaki lineer bağımlılık, zaman sıcaklık kalibrasyon eğrileri kullanılarak sağlandı. Mezofazların tekstür yapıları, Olympus BHSP polarizasyon mikroskobu yardımıyla belirlendi.

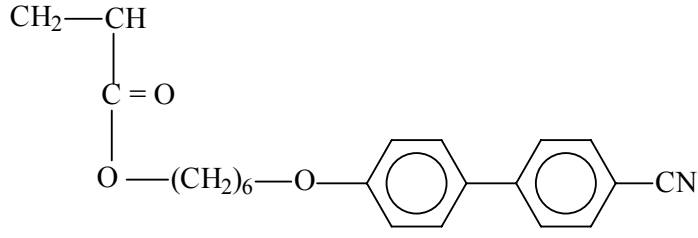
Sonuçlar ve tartışma

Soğuma sürecinde, sıvı kristal monomer 6-(4-siyanobifenil-4'-oksi) heksil akrilat (LC6) sıvı kristali, bunun yan zincir homopolimeri (PLC6) ve politetrahidrofuran'la aşılınmış (GLC6), polimerlerinden geçen ışık şiddetinin sıcaklıkla değişimi Şekil 2'de gösterilmiştir. Şekil 2'den görüldüğü gibi geçen ışık şiddeti faz geçişlerine karşılık gelen ve polarizasyon mikroskobu ile doğrulanan belirli başlangıç sıcaklıklarında keskin olarak azalmaktadır.

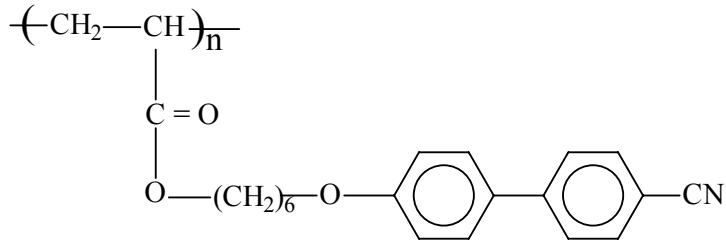
Sıvı kristal malzemede moleküller soğuma sürecinde farklı sıvı kristal fazlardan geçerken yeniden düzenlenmekte ve bu nedenle geçen ışık şiddeti adım adım azalmaktadır. Böylece geçen ışık şiddeti I_{tr} 'yi sıvı kristal fazda moleküllerin hizalanmasının bir ölçüsü olan düzen parametresi ρ ile orantılı almak mümkündür. Faz geçişinin T_C kritik sıcaklığı civarında düzen parametresi için kuvvet yasası:

$$|\rho - \rho_C| = A |T - T_C|^\beta \quad (1)$$

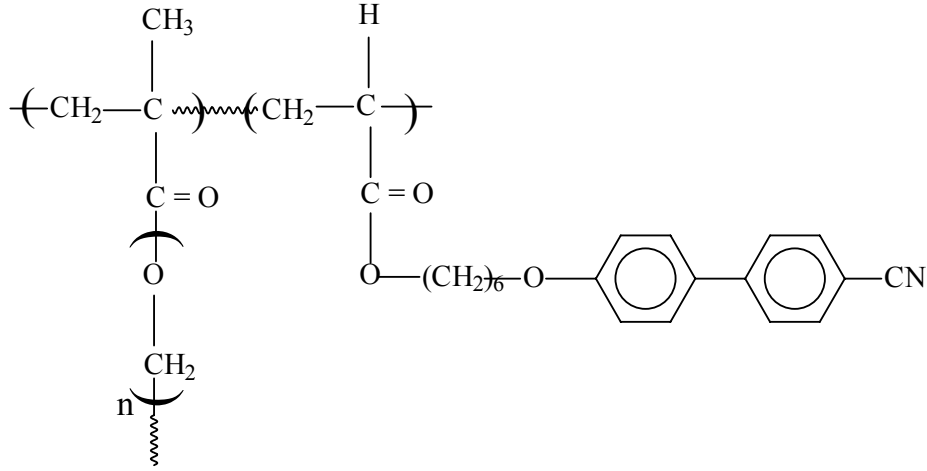
olarak verilir. Burada ρ_C , ρ 'nun T_C 'deki değeri, β düzen parametresi kritik üsteli ve A kritik genliktir. Buna göre geçen ışık şiddeti I_{tr} 'de benzer kuvvet yasasına uyacaktır.



(a)



(b)



(c)

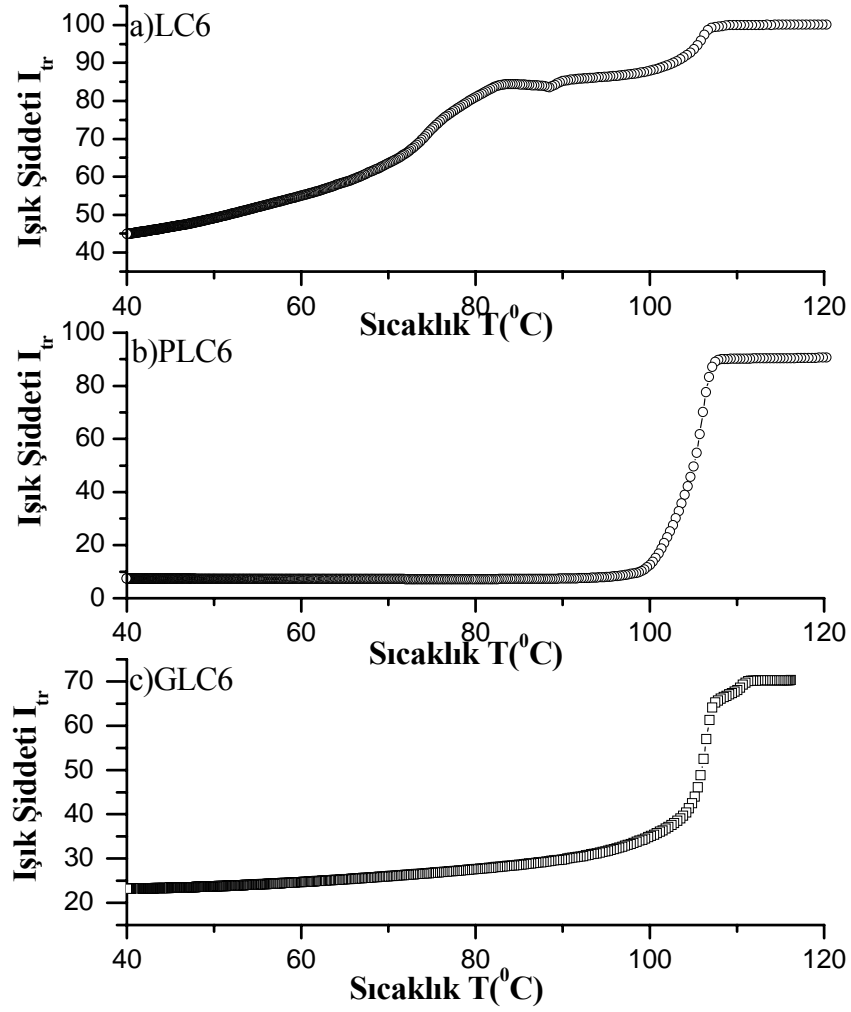
şekil 1. a) LC6 monomeri b) PLC6 polimeri c) GLC6 aşı kopolimeri

$$|I_{tr} - I_{trC}| = A' |T - T_C|^\beta \quad (2)$$

Öte yandan, öteleme düzenini yani yoğunluk dalgasının genliğini çalışmak için, doğrudan bir yöntem olarak, smektik düzlemlerde olan Bragg saçılma şiddetinin ölçülmesidir (Chandrasekhar, 1992). Mc Millan'ın (1972) kolesteril mayristeyt

üzerine olan deneysel sonuçları, Maier-Saupe kuramının genişletmesi olan kuramsal modelle uyumludur (Chandrasekhar, 1992).

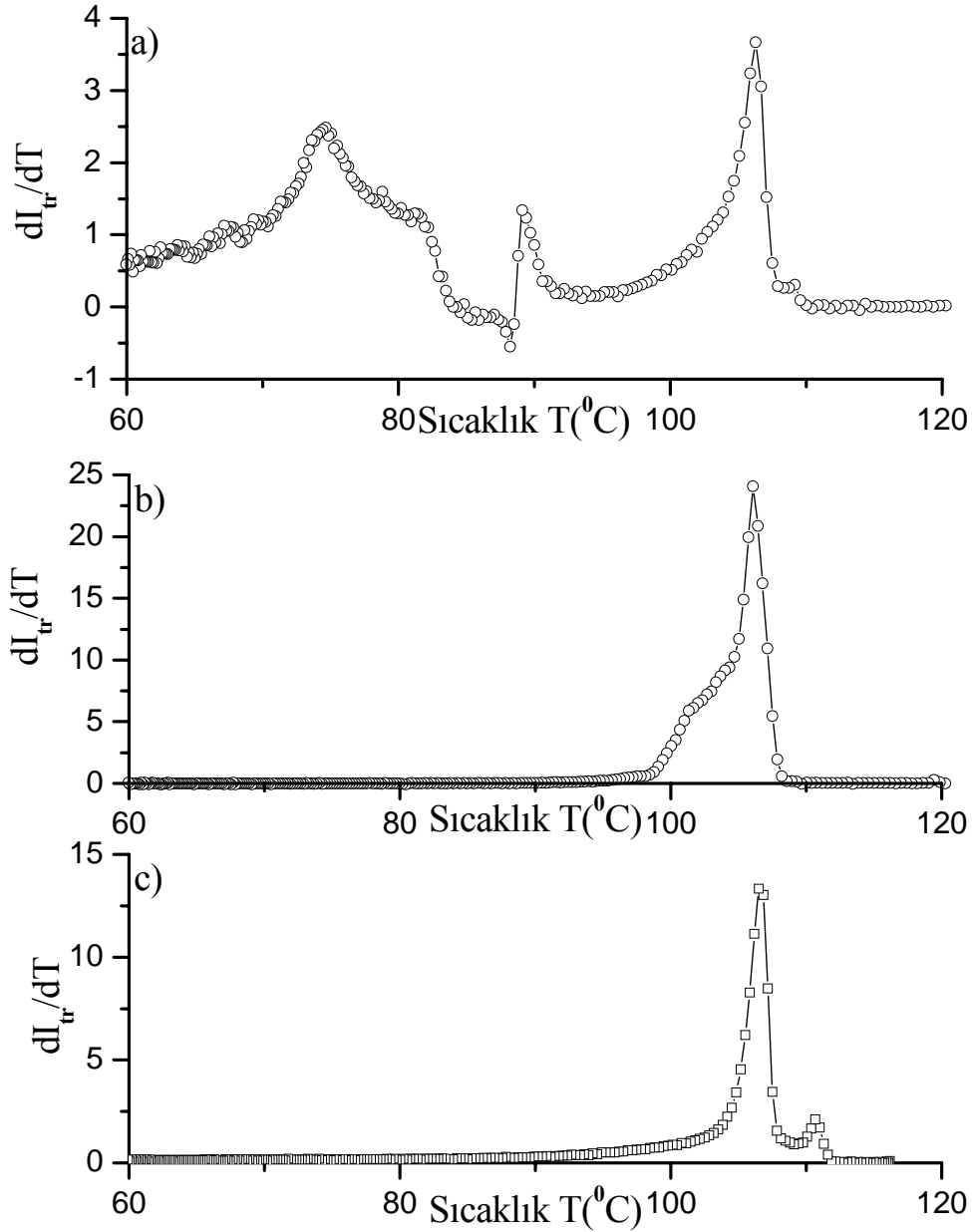
Işık şiddetleri, kolesterik (nematik) fazdaki, smektik-tipindeki davranışı iyi bir şekilde ortaya koymaktadır.



Şekil 2. Geçen ışık şiddeti I_{tr} 'nin sıcaklıkla değişimi a) LC6 monomeri b) PLC6 polimeri c) GLC6 aşu kopolimeri

Bu nedenle saçılan ışık şiddetine $I_{tr} = 1 - I_{SC}$ denklemiyle bağlantılı olan, geçen ışık şiddetini düzen parametresiyle orantılı almak makul görülmektedir. Daha önceden belirtildiği gibi, geçen ışık şiddeti belirli başlangıç (onset) sıcaklıklarında keskin olarak azalmaktadır. Bu ani değişimler faz geçişlerine karşılık gelir. Faz geçişi sıcaklıkları, $I_{tr}(T)$ 'nin birinci türevinin ekstremumlarından belirlendi. $I_{tr}(T)$ 'nin birinci türevi dI_{tr}/dT 'nin sıcaklıkla değişimi Şekil 3'te verilmiştir. Şekil 2a'dan görüldüğü gibi sıvı kristal LC6 monomerinden geçen ışık şiddeti $I_{tr}(T)$ $106.27^{\circ}C$ 'de birinci dereceden faz geçişini gösterecek şekilde süresiz olarak azalmaktadır. LC6 monomerinde izotropik ve nematik faz arasındaki bu geçiş de Gennes'in (1969; 1971)

Landau kuramı ile uyumludur. Kobayashi (1970a; 1970b) ve Mc Millan'ın ortalama alan kuramına göre nematik-smektik A faz geçişi, nematik-smektik A faz geçiş sıcaklığının, izotropik-nematik faz geçiş sıcaklığına olan oranı T_{AN}/T_{IN} 'nin 0.87'den daha büyük ya da daha küçük olmasına bağlı olarak ya birinci dereceden ya da ikinci dereceden olabilir. Şekil 2a'da, nematik-smektik A faz geçişi $89.09^{\circ}C$ 'de gözlenir ve ikinci dereceden faz geçişidir. Gözlenen faz geçiş sıcaklıkları oranı $T_{AN}/T_{IN} = 0.84 < 0.87$ 'dir ve gözlenen ikinci dereceden faz geçişleri için geçerli olan Kobayashi-Mc Millan kuramıyla uyumludur. $1.33 \times 10^{-3} < 1 - T/T_C < 4.35 \times 10^{-3}$ indirgenmiş sıcaklık aralığında, kritik üstel değeri $\beta = 0.219 \pm 0.004$ olarak bulundu (Şekil 4a).

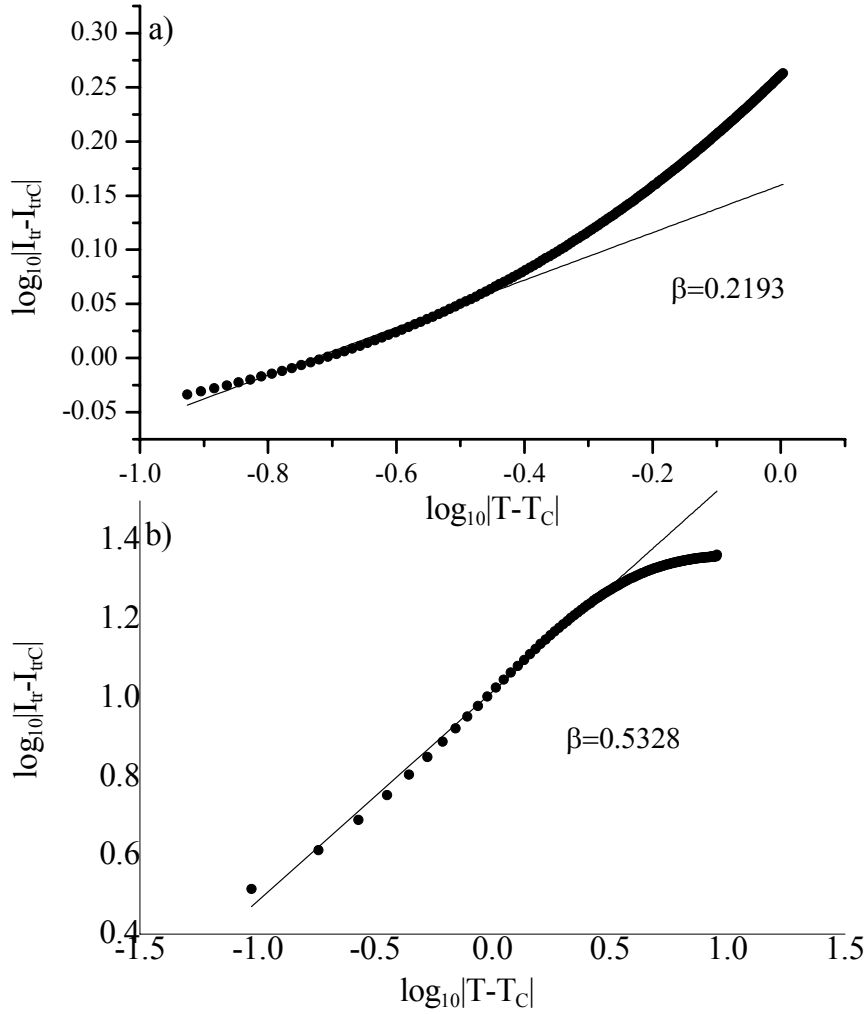


Şekil 3. Geçen ışık şiddeti I_{tr} 'nin birinci türevinin sıcaklıkla değişimi a) LC6 monomeri b) PLC6 polimeri c) GLC6 aşı kopolimeri

Bu değer helyum-tipi değerden daha küçüktür. Bu durumda LC6 monomerinde N-Sm A geçişinin doğasını araştırmak için; daha düşük tarama hızlarında ($0.0011^{\circ}C/sn$) ve faz dönüşümü civarında geçen ışık şiddeti daha hassas olarak belirlendi. Efektif kritik üstel $\beta = 0.244 \pm 0.0007$ olarak hesaplandı. Ölçülen değer, trikritik üstel değeri $\beta_{TCP} = 0.25$ 'e yakındır (de Gennes, 1972; Martellucci ve Chester, 1991; de Gennes 1973; Mc Millan 1972, 1973).

Şekil 2a'da üçüncü ve son faz geçişi LC6'nın smektik A ve smektik C fazları arasında $74.43^{\circ}C$ 'de olup, ikinci derecedendir. Bu geçiş, soğuma sürecinde DSC ölçümlerinde Dubois ve diğerleri (1986) tarafından dedekte edilememiştir.

$4.58 \times 10^{-3} < |1 - T/T_C| < 5.72 \times 10^{-3}$ indirgenmiş sıcaklık aralığında belirlenen kritik üstel $\beta = 0.533 \pm 0.001$ olarak elde edildi. Bu değer ortalama alan kuramıyla uyumludur (Şekil 5).

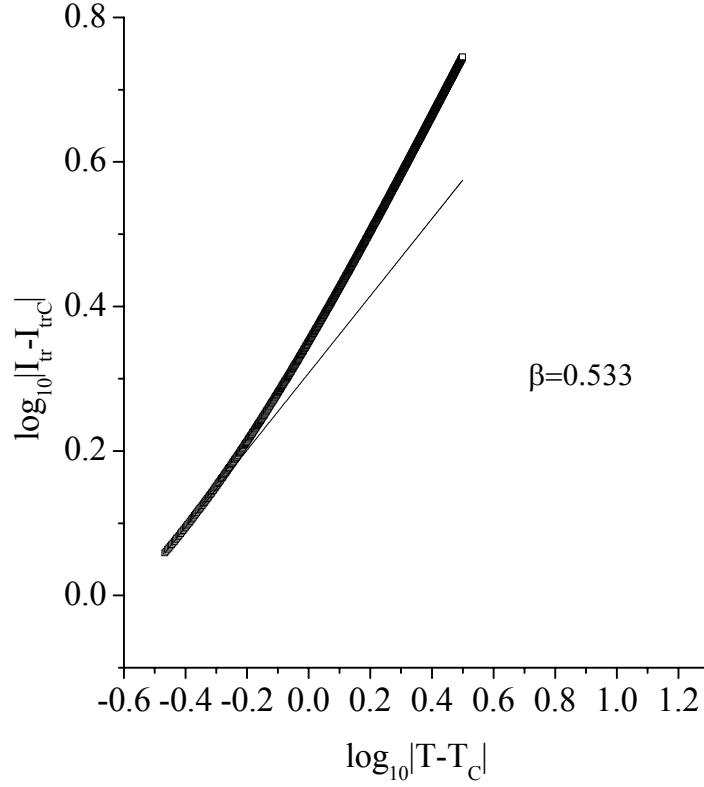


Şekil 4. Nematik-Smektik A geçişinde geçen ışık şiddeti I_r 'nin logaritmik olarak sıcaklıkla değişimi a) LC6 monomeri b) GLC6 aşı kopolimeri

de Gennes (1973) tarafından öne sürülen smektik A-smektik C faz geçişinin sürekli ve helyum tipi davranışı gösterebileceği fikri bu alanda çok sayıda çalışmaya konu olmuştur (Schaetzing ve Litster, 1979). Ortalama alandan (Delaye ve Keller, 1976; Meiboom ve Hewitt, 1977; Safinya vd., 1980) helyum tipi davranışa dek (Delaye, 1979; Flanders, 1976; Galerne, 1981) değişen kritik üstelleri ya da kritik üstel değerinin bu iki davranışın arasında bir değeri alabileceği (Wise vd., 1973; Groff ve Meyer, 1977; Galerne, 1978; Lim ve Ho, 1978; Lim vd., 1980) birçok çalışmada rapor edilmiştir. Şekil 2b'den de görüldüğü gibi, soğuma sürecinde PLC6 homopolimerinden geçen ışık şiddeti I_r , 106.07°C 'de süreksiz bir düşüş göstermektedir.

Söz konusu birinci dereceden faz geçişi PLC6'da nematik-smektik A fazları arasında gözlenmiştir. Faz geçişinin her iki yanındaki fazlar, polarizasyon mikroskobu altında tekstürler incelenerek belirlendi.

Dubois ve diğerleri (1986) DSC ölçümlerinden elde edilen faz geçiş sıcaklığı (124°C) gözlenen değerden büyüktür. Şekil 2c'de görüldüğü gibi soğuma sürecinde GLC6'dan geçen ışık şiddeti I_r , sürekli bir davranışla 106.5°C 'de düşüş göstermektedir. Bu ikinci dereceden faz geçişi, GLC6 aşı kopolimerindeki, nematik-smektik A (N-Sm A) faz geçişinde gözlenir. Bu faz geçişi polarizasyon mikroskobuyla da belirlenmiştir.



şekil 5. LC6 monomerinde smektik A-smektik C geçişinde geçen ışık şiddeti I_{tr} 'nin logaritmik olarak sıcaklıkla değişimi

$8.85 \times 10^{-4} < |1 - T/T_c| < 3.28 \times 10^{-2}$ indirgenmiş sıcaklık aralığında elde edilen β kritik üsteli $\beta = 0.532 \pm 0.005$ olarak bulundu (şekil 4b). Bu polimerler için, nematik-izotropik faz geçişi deneysel sıcaklık aralığımız dışında ($> 120^\circ C$) gerçekteşmektedir. Özet olarak, sıvı kristalik monomer LC6, bunun yan zincir polimeri PLC6 ve aşı kopolimeri GLC6'nın faz geçişleri rapor edilmiştir. LC6 monomerinin çoklu faz geçiş karakteriştiği her iki polimerde de azaldığı ve nematik-smektik A fazının baskın olduğu gözlenmiştir. PLC6 polimerinde N-SmA geçiş birinci derecedendir. GLC6 aşı kopolimeri için N-SmA geçiş sıcaklığı PLC6 için olan N-SmA geçiş sıcaklığı ile aynıdır. Fakat N-SmA geçişi ikinci derecedendir.

Polarizasyon mikroskopuyla ölçülen geçiş sıcaklığları, foton geçirgenlik yöntemiyle elde edilen sıcaklığlarla uyumludur. Genel olarak kuramsal bazda bir sisteme donmuş karışıklıklar

konularak birinci derece faz dönüşümlerinin ikinci derece faz dönüşümüne çevrilebileceği (Hui ve Berker, 1989; Berker, 1991 ve 1993). Buradaki örnekte PLC6 kopolimerinden GLC6 aşı kopolimerine geçişte, donmuş rastlantısallık, rastlantısal bağlantılar şeklinde ortaya çıkmaktadır. Böylece, birinci dereceden ikinci dereceye dönüşüm, kuramsal argümanlarla uyumludur. Ayrıca model sistemleri üzerinde yapılan kuramsal hesaplamalar faz geçişinin derecesi değişirken geçiş sıcaklığının değişmeden kalacağını göstermiş olup (Falikov ve Berker, 1996) bu sonuç bizim bulgularımızla tutarlıdır.

Teşekkür

Bu çalışma, TBAG-1951(1007074) numaralı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK)'nın ve İstanbul Teknik Üniversitesi Araştırma Fonu'nun 1426 ve 1538 numaralı projeleri tarafından desteklenmiştir. Sıvı kristal örnekleri temin eden Yeşim HEPUZER ve Yusuf YAğCI'ya teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Berker, A. N., (1991). Absence of temperature-driven first-order phase transitions in systems with random bonds, *Journal of Applied Physics*, **70**, 5941-5945.
- Berker, A. N., (1993). Critical behavior induced by quenched disorder, *Physica A*, **194**, 72-76.
- Chandrasekhar, S., (1992). *Liquid Crystals*, 2nd ed., Cambridge University Press, New York.
- de Gennes, P. G., (1969). Phenomenology of short-range order effects in the isotropic phase of nematic materials, *Physics Letters*, **A30**, 454.
- de Gennes, P. G., (1971). Short-range order effects in the isotropic phase of nematics and cholesterics, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **12**, 193-&.
- de Gennes, P. G., (1972). Analogy between superconductors and smectics-A, *Solid State Communication* **10**, 753.
- de Gennes, P. G., (1973). Polymorphism of smectics, *Molecular Crystals and Liquid*, **21**, 49-76.
- Delaye, M. ve Keller, P., (1976). Critical angular fluctuations of molecules above a second-order smectic-A to smectic-C phase transition, *Physical Review Letters*, **37**, 1065-1068.
- Delaye, M., (1979). Coherence length and angular susceptibility divergences above a smectic-A to smectic-C phase transition observed by Rayleigh scattering, *Journal of Physics Colloquie*, (Orsay, Fr.)}, **3**, 350.
- Demus, D. J., Goodby, G.W., Gray, H.W., Spiess ve V. Vill (1998). *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, Volume 3.
- Dubois, J. C., Decobert, G., Le Barny, P., Esselin, S., Friedrich, C. ve Noel C., (1986). Liquid crystalline side chain polymers derived from Poly-acrylate, Poly-methacrylate and Poly-Alpha-choloroacrylate, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **137**, 349-364.
- Falicov, A. ve Berker, A. N., (1996). Tricritical and critical-endpoint phenomena under random bonds, *Physical Review Letters*, **76**, 4380-4383.
- Flanders, P.J. (1976). Torque curves and rotational hysteresis in a smectic-C liquid crystal, *Applied Physisc Letters*, **28**, 571-573.
- Galerne, Y., (1981). Interferometric measurements at a smectic-A-smectic-C phase transition, *Physical Review*, **A24**, 2284-2286.
- Galerne, Y., (1978). Refractive index measurements at a second order smectic-A to C phase transition, *Journal of Physics Colloquie* (Orsay, Fr.), **39**, 1311-1316.
- Garoff, S. ve Meyer, R. B., (1977). Electroclinic effect at the A-C phase change in a chiral smectic liquid crystals, *Physical Review Letters*, **38**, 848-851.
- Hui, K. ve Berker, A. N., (1989). Random-field mechanism in random-bond multicritical systems, *Physical Review Letters*, **62**, 2507-2510.
- Kobayashi, K. K., (1970a) Theory of translational and orientational melting with application to liquid crystals I, *Journal of the Physical Society of Japan*, **29**, 101-&.
- Kobayashi, K. K., (1970b). On the theory of translational and orientational melting with application to liquid crystals, *Physics Letters*, **A31**, 125.
- Le Barny, P., Dubois, J.C. ve Noel C., (1986). Polymers with terminally cyanobiphenyl-substituted side chains. A re-entrant polymorphisim $NS_{AN}N_{Re}$, *Polymer Bulltein*, **15**, 341-348.
- Lim, K.C. ve Ho, J.T., (1978). Critical suppression of birefringence in a smectic-A liquid crystal near the smectic-C phase, *Physical Review Letters*, **40**, 1576-1578.
- Lim, K.C., Ho, J.T. ve Neubert, M.E., (1980). Critical behaviour of birefringence in two smectic-A penthylbenzene thialkoxy benzoates near the smectic-C phase, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* , **58**, 245-250.
- Martellucci, S., Chester, A. N., (1991). *Phase Transitions in Liquid crystals*, 1992, Plenum Press, New York.
- Mc Millan, W. L., (1971). Simple molecular model for the smectic-A phase of liquid crystals, *Physical Review*, **A4**, 1238-&.
- Mc Millan, W. L., (1972). X-ray scattering from liquid crystals I. Cholesterly nonanoate and myristate, *Physical Review*, **A6**, 936-947.
- Mc Millan, W. L., (1973). Measurement of smectic A-phase order parameter fluctuations in nematic phase of p-n-octyloxybenzylidene-p'-toluidine, *Physical Review*, **A7**, 1673-1678.
- Meiboom, S. ve Hewitt, R. C., (1977). Rotational viscosity in the smectic phases of terephthal-bis-butylaniline (TBBA), *Physical Review*, **A15**, 2444-2453.
- Özbek, H., Yıldız, S. ve Pekcan, Ö., (1999). Photon transmission technique for studying multiple phase transitions in a liquid crystals, *Physical Review*, **E59**, 6798-6801.
- Özbek, H., Yıldız, S., Pekcan, Ö. ve Berker, A. N., (2001). The A-C-A phase diagram of mixed liquid crystals: A photon transmission study,

Faz Geçişleri

- International Journal of Modern Physics*, **B15**, 2161-2167.
- Safinya, C. R., Kaplan, M., Nielsen, J. Als., Birgeneau, R. J., Davidov, D., Litster, J. D., Johnson, D. L. ve Neubert, M. E., (1980). High-resolution X-ray study of a smectic-A-smectic-C phase transition, *Physical Review*, **B21**, 4149-4153.
- Schaetzing, R. ve Litster, J. D., (1979). *Advances in Liquid Crystals*, edited by Brown, G.H., Academic, NewYork, Vol.IV, 147.
- Vargas, J. S., Zilliox, J. G., Remp, P. ve Franta, E., (1980). Cationic synthesis of macromonomers, *Polymer Bulletin*, **3**, 83-89.
- Wise, R. A., Smith, D. H. ve Doanne, J. W., (1973). Nuclear magnetic resonance in the smectic C phase, *Physical Review*, **A47**, 1366-1376.