

# Y-H TİPİ SIVI KRİSTAL SİSTEMLERE KARBON NANOTÜP İLAVESİNİN MOLEKÜLER YÖNLENME VE FAZ GEÇİŞİ ÜZERİNE ETKİLERİ

**Doğaç ÇAĞIL, Nihan KAYA ve Ahmet ALICILAR**

Kimya Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Gazi Üniversitesi, Maltepe, 06570, Ankara, Türkiye  
[nkaya@gazi.edu.tr](mailto:nkaya@gazi.edu.tr), [alicilar@gazi.edu.tr](mailto:alicilar@gazi.edu.tr)

(Geliş/Received: 18.05.2010; Kabul/Accepted: 30.11.2010)

## ÖZET

Özellikle görüntü teknolojisindeki uygulamaları ile sıvı kristaller son yıllarda büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Yolcu-Hancı (Y-H) tipi sıvı kristal göstergeler geniş görüş açısı, düşük maliyet, mükemmel renk tonu ve yüksek parlaklıkları sebebiyle yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bu çalışmanın amacı, Y-H tipi sistemlerde farklı moleküler yapıda boyalar ile tek duvarlı karbon nanotüp kullanarak moleküler yönelmeyi geliştirmek ve nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı üzerine etkilerini incelemektir. Bu amaçla farklı kimyasal yapıdaki üç boyarmadde, farklı bileşimdeki iki nematik sıvı kristale ayrı ayrı eklenerek düzen parametreleri ve faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir. Bir sonraki aşamada bu karışımların her birine iki farklı oranda tek duvarlı karbon nanotüp ilave edilmiş ve deneyler tekrarlanmıştır. Sonuç olarak sıvı kristal için düzen parametresi, boyaya bağlı olarak farklı değerler almakla birlikte en yüksek değerini antrakinon yapılu boyada bulmuş; karbon nanotüp ilavesi farklı etkilere sebep olmuştur. Katkılı sıvı kristallerin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığındaki değişim, katkısız hale kıyasla kabul edilebilir sınırlar içerisinde kaldığından, sıvı kristal fazın kararlılığı üzerine olumsuz etkilerinin olmadığı sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Nematik sıvı kristal, düzen parametresi, faz geçişi, karbon nanotüp, dispers boya, Yolcu-Hancı tipi sistemler

## EFFECTS ON MOLECULAR ORIENTATION AND PHASE TRANSITION OF ADDITION OF CARBON NANOTUBES INTO G-H LIQUID CRYSTAL SYSTEMS

### ABSTRACT

Especially with applications in display technology, liquid crystals have become the focus of great interest in recent years. Guest-host liquid crystal displays (GH-LCDs) are widely used because of their wide viewing angle, lower costs, excellent hues and high brightness levels. The aim of this study is to improve the molecular orientation and to examine effects on the nematic-isotropic phase transition temperature of dyes having different molecular structure and single walled carbon nanotubes used in GH-LCDs. For this purpose, three different dyes were separately doped to two different nematic liquid crystals and, their order parameters and phase transition temperatures were determined. At the second stage, single walled carbon nanotubes in different amounts were added to each of these solutions and the experiments were repeated as similar to previous ones. Although the order parameter had different values depending on dye, its maximal value was attained with anthraquinone structured dye. Addition of carbon nanotubes gave rise to different effects for each case. The dyes and nanotube did not significantly destabilize the mesomorphic phase of nematic hosts because the change in phase transition temperature stayed within limitations required.

**Keywords:** Nematic liquid crystal, order parameter, phase transition, carbon nanotube, disperse dye, Guest-Host systems

## 1. GİRİŞ (INTRODUCTION)

Sıvı faz ile kristalimsi katı faz arası yapı düzenine sahip maddeler olarak tanımlanan sıvı kristallerin (SK), moleküler düzenleri katılara benzese de sıvı gibi akıcı özelliğe sahiptirler. En genel karakteristikleri arasında; çubuk ve disk benzeri moleküler yapıları, çoğunlukla organik maddeler olmaları, uzun eksenlerinin kararlılığı, kuvvetli dipollere sahip olmaları veya kolay polarize olabilmeleri sayılabilir [1]. Nematikler, sıvı kristallerin en basit türüdür. Optik özellikleri, gelen ışığın polarizasyonuna ve moleküllerin ışık kaynağına göre yönelimlerine bağlıdır. Bu moleküler yönelimin genel eksenini 'doğrultu' olarak isimlendirilir. İletkenlik, kırma indisi vb. özellikleri moleküler yönlenime göre değişim gösteren sıvı kristallerin elektriksel ve manyetik duyarlılık parametreleri de doğrultu vektörü boyunca ve buna dik doğrultularda farklı değerler alır [2].

Renkli sıvı kristal göstergeler değişik tarzda oluşturulabilir. Bunlardan biri Yolcu-Hancı (Y-H) sistemleridir ki; bu sistemlerde hancı nematik sıvı kristal içinde yolcu olarak dikroik veya pleokroik boyalar bulunmaktadır. Bu boyalar, optik absorpsiyon spektrumu moleküler yönlenmeye göre gün ışığının polarizasyonuna kuvvetli derecede bağımlı olan boyalardır. Dolayısıyla bu boyalar farklı şartlarda iki veya daha fazla sayıda farklı renk sergileyebilmektedirler [3]. Y-H tipi sıvı kristal göstergelerde saf ve parlak renkler elde edebilmek için kullanılan boyaların yüksek absorpsiyon katsayısına ve uygun spektral özelliklere sahip olması gerekmektedir. Bu nedenle Y-H sistemlerinde genellikle mükemmel foto kararlılığa ve renk tonuna sahip olan azo ve antrakinin boyalar ile bu boyaların karışımları kullanılmaktadır [4]. Azo boyalar genellikle yüksek çözünürlük ve düzen parametre değerleri ile ön plana çıkarken; yüksek kimyasal, foto ve elektro-kimyasal kararlılıkları antrakinin boyaları ilgi çekici duruma getirmektedir [3].

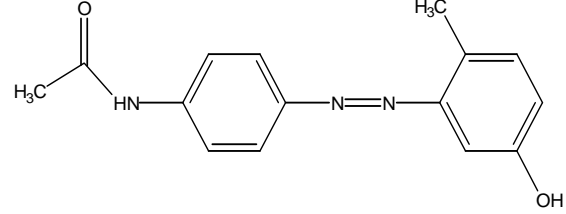
Y-H tipi sistemlerde temel prensip, boya ve başka katkıları kullanarak hancı sıvı kristalin bazı optik özelliklerinin değiştirilmesidir. Katılı sıvı kristal sistemler, değişik teknolojik uygulamalara imkân vermeleri sebebiyle son zamanlarda en çok araştırılan konulardan biri olmuştur. Karbon nanoparçacıkların katılmasıyla sıvı kristallerin fotorefraktif, holografik, elektro-optik ve yeniden yönlenme gibi lineer olmayan özellikleri iyileştirilmeye çalışılmaktadır [5]. Özellikle karbon nanotüpler (CNT) mükemmel mekanik ve elektriksel özellikleri sebebiyle yoğun bir şekilde incelenmektedir. Dayanımları, iletkenlikleri, esnek bir yapıya ve kendilerine özgü elektriksel karakteristiklere sahip olmaları sebebiyle karbon nanotüpler sıvı kristallerde önemli bir katkı maddesi olmuştur [6, 7].

Bu çalışmada, azo ve antrakinin yapıları üç farklı boya ve tek duvarlı karbon nanotüpler iki farklı bileşimdeki sıvı kristale karıştırılarak, düzen parametresi ve nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları belirlenecek; bu değerler üzerine boyaların ve nanotüplerin etkileri incelenecektir.

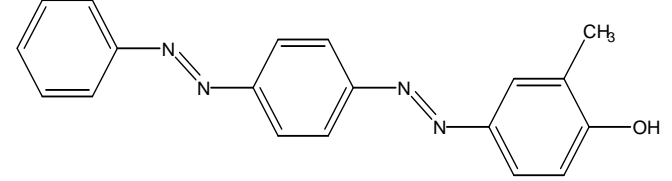
## 2. MATERYAL VE METOT (MATERIALS AND METHOD)

Deneyel çalışmalarda; monoazo (CI 11855), bisazo (CI 26090) ve antrakinin (CI 61100) yapıda olmak üzere üç farklı dispers boyarmadde (Şekil 1) kullanılmıştır. Boyalar ve tek duvarlı karbon nanotüp Sigma-Aldrich (Almanya) firmasından temin edilmiş olup, herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmamıştır.

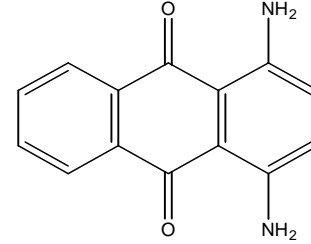
### CI 11855



### CI 26090



### CI 61100

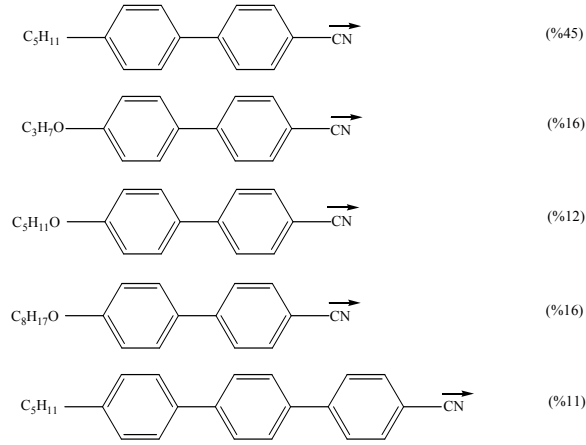


Şekil 1. Boyaların kimyasal yapıları (Chemical structures of dyes)

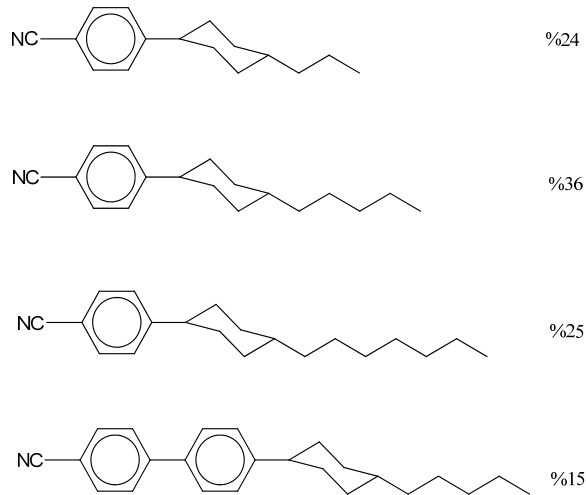
Sıvı kristal olarak; yüksek ve pozitif dielektrik anizotropiye sahip, farklı oranlarda siyanobifenil ve siyanoterfenil bileşenlerinin ötektik karışımından oluşan E8 [8] ile esas itibariyle siyano-fenil-sikloheksan bileşenlerinden oluşan, alkilsikloheksilsiyano-benzen ve alkilsikloheksilsiyano-bifenilin ötektik karışımı olan, pozitif dielektrik anizotropiye sahip ZLI-1132 [9, 10] kullanılmıştır. Sıvı kristaller Merck (Almanya) firmasından temin edilmiş olup, bileşimleri Şekil 2'de görülmektedir.

Deneyel çalışmaların ilk aşamasında Y-H tipi sistemlerde boya etkinliğini değerlendirmede ana

kriterlerden biri olan düzen parametresi (S) her bir boya ve nanotüp katkılı karışım için, polarizör donanımlı UV spektrofotometre cihazı (Perkin Elmer Lambda 900 UV-Vis-NIR) yardımıyla belirlenmiştir [11-13]. Bu kapsamda sıvı kristal-boya ve sıvı kristal-boya-karbon nanotüp ihtiva eden numuneler ayrı ayrı hazırlanmıştır.



#### E8 nematik sıvı kristali



#### ZLI-1132 nematik sıvı kristali

**Şekil 2.** Sıvı kristallerin kimyasal bileşimleri  
(Chemical compositions of liquid crystals)

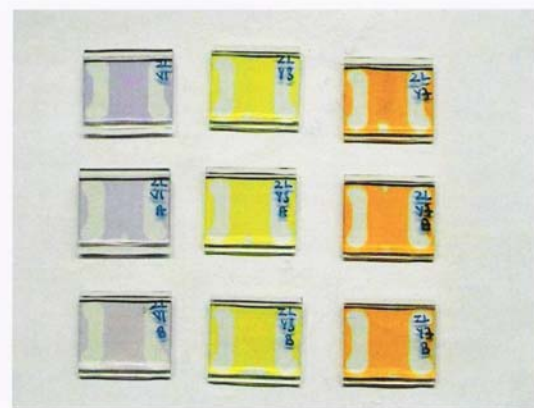
İlk olarak boyaların ticari olarak temin edilen sıvı kristaller içerisinde kütlece %1' lik çözeltileri hazırlanmış ve hazırlanan bu karışımlar çalkalamalı banyoda (Selecta Unitronic OR) 20 °C' de 18 saat süre ile çalkalama işlemine tabii tutulmuştur. Daha sonra sıvı kristal-boya karışımlarına kütlece %0,05 ve %0,1 oranında tek duvarlı karbon nanotüp (SWCNT) ilave edilerek, nanotüp içeren karışımlar hazırlanmıştır. Nanotüplerin sıvı kristal içerisinde kümeleşmesini engellemek ve dağılımını homojenize etmek için numuneler 1 saat ultrasonik banyoda (Bandelin Sonorex) bekletilmiştir. Böylece karbon

nanotüplerin yapısını bozmadan, homojen bir karışım elde edilmeye çalışılmıştır [14].

Hazırlanan boya ve nanotüp katkılı sıvı kristal karışımlar ile saf sıvı kristaller, ForeSea Technologies (ABD) firmasından ticari olarak temin edilen planar yönlenime sahip sıvı kristal hücrelere kapiler yöntem tekniği ile ve kılcal pipet yardımıyla ayrı ayrı doldurulmuştur. Hücreler 1cmx1cm aktif alana sahip, 25 µm kalınlığındadır. Şekil 3' de ölçüm için hazırlanan sıvı kristal hücrelerden bazılarının fotoğrafları görülmektedir.

Katkılı hücreler spektrofotometrenin numune kısmına yerleştirilirken, referans kısmına saf sıvı kristal doldurulmuş hücre konulmuştur. Polarizörün radyal konumu hücrelere paralel olacak şekilde ayarlanarak maksimum absorbans yakalanmaya çalışılmıştır. Yapılan absorbans ölçümleri kayıt edildikten sonra polarizör bir önceki konumuna göre dik duruma getirilerek ikinci ölçüm gerçekleştirilmiş ve bu iki ölçümden düzen parametre değeri ve kontrast oranı hesaplanmıştır.

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında, saf sıvı kristaller ile katkılı sıvı kristal numunelerin ısıl özelliklerinin belirlenmesi amacıyla DSC analizleri gerçekleştirilmiştir [15, 16]. Bu amaçla Perkin Elmer Diamond marka DSC cihazı kullanılmıştır. 40-100°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika ısıtma hızı ile gerçekleştirilen analizler sonucu elde edilen termogramlardan, çalışılan numunelere ait nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları ile faz geçişi sırasında meydana gelen entalpi değişimleri belirlenmiş; ilave edilen boya ve nanotüpün saf sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığını olumsuz etkileyip etkilemediği incelenmiştir.



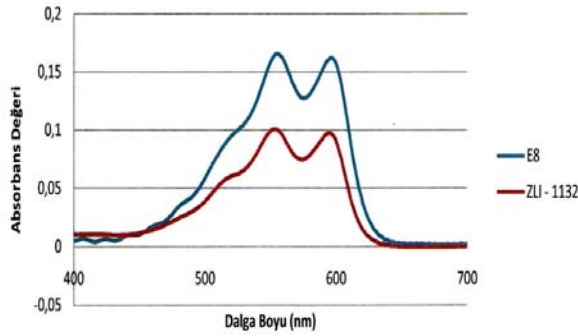
**Şekil 3.** Boya ve nanotüp katkılı bazı SK hücrelerin fotoğrafı (Photographs of some LC cells doped with dye and nanotube)

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA (RESULTS AND DISCUSSION)

Y-H tipi sıvı kristal gösterge sistemlerinde, aygıtların kalite ve performans ölçütü olarak öncelikle düzen

parametresi ve kontrast oranı gibi karakteristikleri baz alınmaktadır [17]. Çalışmalarda düzen parametre değerinden önce, kullanılan boyaların iki farklı sıvı kristal içerisinde maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyları belirlenmiştir. Bu amaçla boya+sıvı kristal içeren hücreler kullanılarak, 400-700 nm arasında dalga boyu taraması yapılmış ve maksimum absorbans yakalanmaya çalışılmıştır. Şekil 4' de örnek olarak CI 61100 boya için E8 ve ZLI-1132 nematik sıvı kristallerindeki absorpsiyon spektrumu verilmiştir. Tablo 1' de ise bu spektrumlardan belirlenen, her bir boyanın maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu görülmektedir.

Spektrumlar ve Tablo 1' deki deneysel sonuçlar incelendiğinde boyaların yapısına ve içerisinde çözündüğü çözücülerin (SK) polaritesine bağlı olarak maksimum absorpsiyon yaptıkları dalga boylarında değişimler, yani absorpsiyon spektrumlarında kaymalar gözlenmiştir. Solvatokromik davranış olarak isimlendirilen bu değişimin; polarite, viskozite, hidrojen bağı oluşumu ve moleküller arası etkileşime bağlı olduğu bilinmektedir [1].



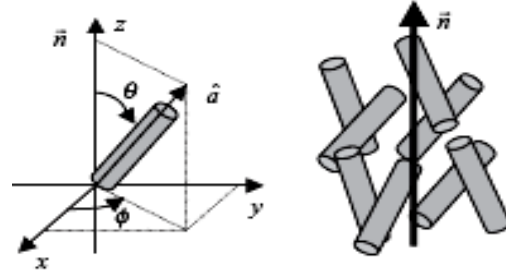
**Şekil 4.** CI 61100 boya için iki farklı sıvı kristal içerisinde Absorbans-Dalga Boyu grafiği (The absorbance-wavelength graph for CI 61100 dye in two different liquid crystal)

**Tablo 1.** Boyaların  $\lambda_{max}$  değerleri, nm ( $\lambda_{max}$  values of dyes, nm)

	CI 11855	CI 26090	CI 61100
E8	366	398	556
ZLI-1132	364	396	554

Çalışmaların devamında Y-H tipi sistemlerde boya etkinliğini değerlendirmede ana kriterlerden biri olan düzen parametresi, katkılı sıvı kristal karışımları için belirlenmeye çalışılmıştır. Çubuksu yapılu moleküllerin bu uzun erişimli düzenlenme derecelerini tanımlayan S niceliğini bir bağıntı ile verebilmek için, Şekil 5' deki gibi moleküler düzen göz önüne alınabilir.

Burada  $\theta$  molekülün çubuk eksenini ile yönlendirici arasındaki açıdır. Nematik sıvı kristallerde, moleküllerin uzun mesafe bazında yönlendirici



**Şekil 5.** Düzen parametresini tanımlamak için kullanılan geometri (Geometry used to define the order parameter)

yönünde yönelme eğilimini ifade eden düzen parametresi, makroskopik moleküler yönelimin bu yöne göre ortalamasının alınmasıyla elde edilebilir (Eşitlik 1) [18].

$$S = \frac{1}{2} \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle \quad (1)$$

Kaynaklarda S parametresi için farklı semboller ve farklı tanımlamalar da vardır. Absorptiviteye bağlı olarak bu eşitliği;

$$S = (A_{\parallel} - A_{\perp}) / (A_{\parallel} + 2A_{\perp}) \quad (2)$$

şeklinde yazmak da mümkündür. Deneysel çalışmalarda Eşitlik 2 yardımıyla düzen parametre değerleri belirlenmiştir. Burada  $A_{\parallel}$ ; numuneye gönderilen hüzmeyin elektrik vektörü moleküler yöne paralel olduğu zaman sıvı kristal içerisinde çözünmüş boya için maksimum dalga boyunda ölçülen absorbans,  $A_{\perp}$  ise dik durumdaki absorbansdır. Bu absorbans ölçümlerinde kör çözelti olarak katkısız sıvı kristal kullanılmaktadır [8, 11-13].

Bu amaçla hazırlanan her bir boya katkılı sıvı kristal karışımı için maksimum absorpsiyonun gerçekleştiği dalga boyunda ( $\lambda_{max}$ ) çalışılarak ve bu numunelerle doldurulmuş hücreler kullanılarak, polarizörün radyal konumu hücrelere paralel olacak şekilde ayarlanmış ve absorpsiyon ölçümü gerçekleştirilmiştir. Bu ölçüm kayıt edildikten sonra polarizör, hücrelere dik duruma getirilerek ikinci ölçüm gerçekleştirilmiştir ve bu iki ölçümden düzen parametre değeri hesaplanmıştır. Tablo 2' de (sıvı kristal+boya) ve (sıvı kristal+boya+karbon nanotüp) karışımlarına ait, bu çalışma kapsamında elde edilen düzen parametre değerleri görülmektedir.

Nanotüp katkısız numuneler içerisinde en yüksek düzen parametre değerine ( $S=0,71$ ), ZLI-1132 nematik sıvı kristalinde çözünmüş antrakinon yapılu CI 61100 boyası ile ulaşılmıştır. En düşük değer ise

(S=0,44) E8 nematik sıvı kristalinde çözünmüş monoazo yapıları CI 11855 boyasında gözlenmiştir. Literatürde çok çeşitli sınıftaki boyalar sıvı kristale katkı olarak kullanılmakla beraber azo ve antrakinin boyalar bu açıdan özel bir yere sahiptir [3]. Azo boyalar genellikle yüksek düzen parametre değerleri ile ön plana çıkmasına rağmen, bu çalışmada en yüksek değerin antrakinin yapıları boyada elde edilmesi ilk planda sürpriz bir sonuç olarak değerlendirilebilir.

**Tablo 2.** Sıvı kristal karışımlara ait düzen parametre değerleri (Order parameter values for liquid crystal mixtures)

Boya	CNT	E8	ZLI-1132
--- (Saf SK)	---	0,28	0,23
CI 11855	---	0,44	0,52
CI 26090		0,54	0,57
CI 61100		0,63	0,71
CI 11855	%0,05	0,45	0,52
CI 26090		0,44	0,48
CI 61100		0,63	0,67
CI 11855	%0,1	0,43	0,52
CI 26090		0,48	0,49
CI 61100		0,63	0,66

Boyaların moleküler uzunluğu ve genişliği düzen parametresini etkileyen temel faktördür. Farklı boy/en oranına sahip boyalar aynı sıvı kristal matris içerisinde farklı düzen parametre değerlerine sahiptirler. Literatürde yapılan çalışmaların bazıları boya molekülünün uzunluğu arttıkça yani boy/en oranı arttıkça, düzen parametre değerinin de arttığını göstermiştir. Özellikle azo boyalarda yapıdaki azo gruplarının sayısı arttıkça, boy/en oranı ve dolayısıyla düzen parametre değerleri artmaktadır [1]. Bu bilgilerin ışığında deneysel sonuçlar incelendiğinde, kullanılan boyalardan monoazo yapıda olan CI 11855 boya için farklı sıvı kristal matrislerde belirlenen düzen parametrelerinin, bisazo yapıda olan boyanınkinden daha düşük çıkması, sonuçların literatürle uyumlu olduğunu ve düzen parametre değerlerinin boyanın moleküler yapısından etkilendiğini göstermektedir.

Sıvı kristal içerisinde boya çözündüğünde, boya molekülleri sıvı kristal moleküllerinin uzun moleküler eksenleri boyunca yeniden yönelmektedirler. Bazı optik özelliklere sahip ve belirli dalga boyu aralığında absorpsiyon yapan bu boyaların molekül yapısı değiştiğinde, sıvı kristal ile aralarındaki etkileşimler de (hidrojen bağı vb.) değişmekte; bu değişim her bir boyanın düzen parametre değerini birbirinden farklı kılmaktadır [17, 19-21]. Boyaların moleküler yapılarında mevcut olan -OH ve -NH<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplar ile sıvı kristallerin yapısındaki siyano (-CN) grupları arasında hidrojen bağı oluşumu söz konusudur. Moleküller arası etkileşimle oluşabilecek bu muhtemel hidrojen bağlarının sayısı ve kararlılığı ile konjuge yapının sürekliliği sağlanabilecek ve düzen parametresi olumlu yönde etkilenecektir. Bu kapsamda çalışılan

boyarmaddelerin açık yapıları incelendiğinde, hepsinde hidrojen bağı yapma olasılığının olduğu görülmektedir. Ancak bu etki farklı boyutlarda gerçekleşecek; diğer etkilerin kombinasyonu şeklinde sonuca aksedecektir.

Sıvı kristal moleküllerinde sterik etki azaldıkça yani sıvı kristal bileşiklerin yapılarındaki grupların hacimsel büyüklükleri azaldıkça, moleküllerin hareket kabiliyeti artmakta; bu artış boya molekülleri ile daha iyi etkileşime ve boyaların düzen parametre değerlerinin artmasına sebep olmaktadır [19]. ZLI-1132 sıvı kristalinde genelde yüksek olan düzen parametre değerleri bu etkileşimle açıklanabilir.

Son yıllarda yapılan çalışmalar, sıvı kristallerde moleküler yönelmeyi arttırmak amacıyla boya dışında karbon nanotüplerin de katkı maddesi olarak kullanıldığını göstermektedir [6]. Ancak bu sonuç karbon nanotüplerin sıvı kristal içerisinde tam olarak dağıldığı ve bu yapının korunduğu durum için geçerlidir. Tek duvarlı karbon nanotüplerin dağılımı, çok duvarlılara kıyasla çok daha iyi olduğundan, bu çalışmada tek duvarlı karbon nanotüplerin kullanımı tercih edilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalar sıvı kristal karışımlardaki karbon nanotüp konsantrasyonunun da optik özellikleri etkilediğini göstermektedir. Bu kapsamda hazırlanan katkılı sıvı kristal karışımlarda karbon nanotüp miktarı kütlece %0,05 ve %0,1 olmak üzere iki farklı konsantrasyonda tutulmuştur. Çalışılan boyaların bazılarında nanotüp ilavesiyle düzen parametre değeri aynı kalırken, bazılarında düşüşler gözlenmiştir (Tablo 2). Tarafımızca gerçekleştirilen bazı çalışmaların sonuçlarıyla bu çalışmanın sonuçları birlikte değerlendirildiğinde şu söylenebilir ki; zayıf etkileşim gözlenen boya sıvı kristal arası bağlantılarda nanotüp ilavesi etkileşimi güçlendirirken, güçlü etkileşimlerde bozucu etki yapmaktadır [22, 23].

Uygulama aşamasında, düzen parametre değeri kadar kontrast oranı (CR) da, Y-H hücredeki boyanın etkinliğini değerlendirmede kullanılan önemli bir parametredir. Bir görüntü kaynağının gösterebileceği en parlak beyazın, en koyu siyaha oranı olarak tanımlanan CR, boyanın sıvı kristaldeki absorpsiyon karakteristiğinin bir ölçüsü olup,

$$CR = A_{\parallel} / A_{\perp} = (1 + 2S)/(1 - S) \quad (3)$$

şeklinde ifade edilir [18]. Buna göre çalışılan numuneler için hesaplanan CR değerleri Tablo 3'de verilmekte olup, uygulamada yüksek kontrast oranı tercih edilmektedir. Çünkü kontrast oranı bir görüntüdeki en parlak ve en karanlık bölüm arasındaki farktır. Dolayısıyla siyah ve beyaz arasındaki kontrast aralığı genişledikçe, iki uç arasındaki gri tonlar ya da ara seviyeler daha rahat görülür. Yolcu-hancı sistemi kullanan aygıtların kontrast oranı, boya moleküllerinin yoğunluğuna ve

hücre kalınlığına bağlı olarak değişim gösterebilmektedir [24].

Çalışmaların devamında hazırlanan sıvı kristal numunelerin ısı özelliklerinin belirlenebilmesi amacıyla DSC analizleri yapılmıştır. Literatürde ısı özelliklerinin DSC ile belirlendiği çalışmalarda farklı tarama hızları göze çarpmaktadır [8, 25]. Yapılan çalışmada 40-100°C sıcaklık aralığında 10°C/dakika ısıtma hızı ile analizler gerçekleştirilmiştir. Katkısız ve katkılı sıvı kristallerin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıkları ( $T_{NI}$ ) bu termogramlar üzerindeki pik değerlerinden belirlenmiştir.

**Tablo 3.** Sıvı kristal karışımlara ait kontrast oranı değerleri (Contrast ratio values for liquid crystal mixtures)

Boya	CNT	E8	ZLI-1132
CI 11855	---	3,3	4,2
CI 26090		4,5	3,2
CI 61100		6,0	8,4
CI 11855	%0,05	3,5	4,3
CI 26090		3,4	3,8
CI 61100		6,2	7,1
CI 11855	%0,1	3,3	4,2
CI 26090		3,8	3,9
CI 61100		6,2	6,9

İlave edilen boya ve nanotüpün, saf sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığını olumsuz etkileyip etkilemediğine; bu karışımlara ait  $T_{NI}$  değerlerinin, saf sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığı ile kıyaslanmasıyla ( $\Delta T_{NI}$ ) karar verilmiştir. Tablo 4 ve 5' de sırasıyla E8 ve ZLI-1132 nematik sıvı kristali kullanılarak hazırlanan numunelerin DSC analiz sonuçları görülmektedir. Şekil 6' da ise katkılı ve saf sıvı kristallere ait örnek bir spektrum verilmiştir.

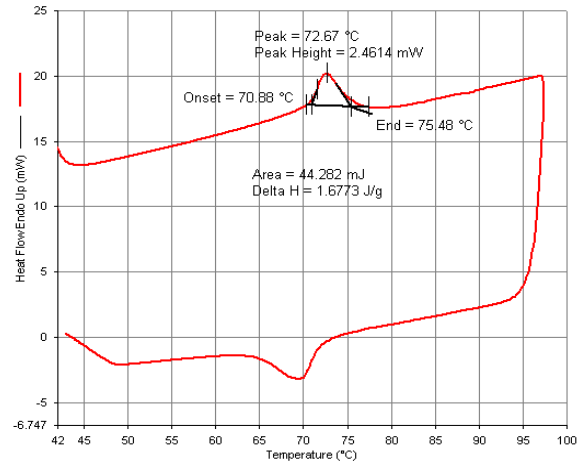
Uygulama aşamasında geniş sıvı kristal aralık arzu edilmektedir. Akışkanın donmaması için düşük erime noktası ( $T_M$ ) (kristal halden nematik hale geçiş noktası) ve kullanım esnasında fiziksel özelliklerdeki dalgalanmayı azaltmak için yüksek berraklaşma (durulanma) noktası ( $T_{NI}$ ) (nematik halden izotropik hale geçiş noktası) gerekmektedir [26].

DSC sonuçları incelendiğinde, tüm numunelerde ilave edilen katkıların sıvı kristalin mezofaz aralığını belirli ölçüde etkilediği ve saf sıvı kristalin nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığının artmasına ya da azalmasına sebep olduğu görülmüştür. Nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığındaki değişimlerin; boya molekülünün şekline ve büyüklüğüne ve sıvı kristal ile boya molekülü arasındaki etkileşimlere bağlı olduğu bilinmektedir [13]. Bu değişim negatif yönde olabileceği gibi pozitif yönde de olabilir. Yani ortalama nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığındaki fark ( $\Delta T_{NI}$ ) artabilir veya azalabilir. Literatürdeki bilgiler ışığında  $\Delta T_{NI} \geq -1,4$  °C olmak üzere

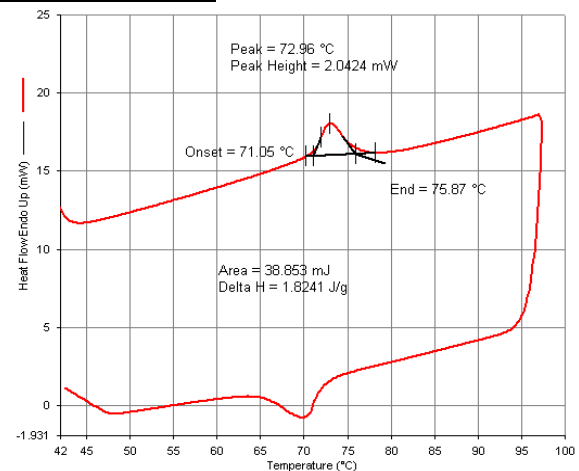
kullanılacak tüm katkıların (boya, nanotüp vb.) nematik fazın kararlılığını bozmayacağı ve Y-H sistemleri için uygun olduğu söylenebilir [11, 12]. Bu yönüyle incelendiğinde kullanılan boyaların tamamının  $\Delta T_{NI}$  değerinin  $-1,4$  °C' den daha küçük olmadığı ve dolayısıyla nematik fazın kararlılığı üzerine önemli boyutta olumsuz etkilerinin olmayacağı sonucuna varılmıştır [21].

Nematik-izotropik faz geçişinin termodinamik olarak tersinir olması sebebiyle, izotropik fazda sıcaklığın düşürülmesiyle de tekrar nematik faza geçiş gözlenmiş; yakın değerler elde edilmiştir. Şekil 6' da görüldüğü üzere, soğutma işlemi sırasında katkılı ve katkısız tüm sıvı kristal numunelere ait DSC spektrumlarında kaymalar gözlenmiştir. Dolayısıyla numunelere ait nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarında bir miktar düşüş olmuştur. Ancak ilave edilen katkı maddelerinin (boya, nanotüp vb.) sıvı kristalin nematik fazında olumsuz etkilerinin olup olmadığı belirlenirken, katkılı sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığının saf sıvı kristalin faz geçiş sıcaklığına göre

#### Saf ZLI-1132



#### ZLI-1132/CI 61100



**Şekil 6.** Katkısız (saf) ve CI 61100 boya katkılı ZLI-1132 sıvı kristaline ait DSC termogramı (DSC thermogram for pure ZLI-1132 and doped with CI 61100 dye)

**Tablo 4.** E8 sıvı kristali kullanılarak hazırlanan numunelerin DSC analiz sonuçları (DSC analysis results of samples that were prepared using the liquid crystal E8)

	CNT	$T_{Ni}$ (°C)	$\Delta T_{Ni}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
<b>E8</b>	---	70,57	-	0,8778
<b>CI 11855</b>	---	70,35	-0,22	0,5566
<b>CI 26090</b>		72,13	+1,56	0,7247
<b>CI 61100</b>		70,11	-0,46	0,5851
<b>CI 11855</b>	%0,05	70,59	+0,02	0,7349
<b>CI 26090</b>		71,45	+0,88	0,8189
<b>CI 61100</b>		70,51	-0,06	0,6292
<b>CI 11855</b>	%0,1	70,40	-0,17	0,7760
<b>CI 26090</b>		71,31	+0,74	0,7981
<b>CI 61100</b>		70,68	+0,11	0,8585

**Tablo 5.** ZLI-1132 sıvı kristali kullanılarak hazırlanan numunelerin DSC analiz sonuçları (DSC analysis results of samples that were prepared using the liquid crystal ZLI-1132)

	CNT	$T_{Ni}$ (°C)	$\Delta T_{Ni}$ (°C)	$\Delta H$ (J/g)
<b>ZLI-1132</b>	---	72,67	-	1,6773
<b>CI 11855</b>	---	73,00	+0,33	1,7133
<b>CI 26090</b>		73,43	+0,76	1,3270
<b>CI 61100</b>		72,96	+0,29	1,8241
<b>CI 11855</b>	%0,05	72,67	0,00	1,3914
<b>CI 26090</b>		73,68	+1,01	1,9177
<b>CI 61100</b>		71,88	-0,79	1,4372
<b>CI 11855</b>	%0,1	72,35	-0,32	1,6478
<b>CI 26090</b>		73,53	+0,86	1,2557
<b>CI 61100</b>		73,06	+0,39	1,3585

değişimi dikkate alındığından ve bu farkın ısıtma ve soğutma işlemlerinde aynı kalması sebebiyle DSC spektrumlarındaki bu kaymalar deneysel sonuçları etkilememektedir. Benzer spektrumlara literatürde de rastlanmaktadır [16].

Ayrıca DSC analizleri ile nematik-izotropik faz geçiş sıcaklıklarının yanı sıra bu faz geçişi sırasında gerçekleşen entalpi değişimleri de belirlenmiştir. Bu küçük entalpik değişimlerin, sıvı kristallerin yapısal özelliklerine (uç bileşenlerin türü, zincir uzunluğu vb.) ve nematik fazdaki moleküler düzene bağlı olarak değişim gösterdiği söylenebilir [27].

#### 4. SONUÇLAR (CONCLUSIONS)

Düzen parametresi ve kontrast oranı, sıvı kristal gösterge hücrelerinin etkinliğini belirleme açısından büyük öneme sahiptir. Bu kapsamda çalışılan sıvı kristal karışımların düzen parametre değerleri; boyaların moleküler yapısına, sıvı kristal ile boya

arasında oluşması muhtemel hidrojen bağı sayısına ve bu bağı kararlılığına, boya molekülünün boy/en oranına, sıvı kristalin yapısındaki uç bileşenlere ve moleküller arası etkileşimlerle konjuge yapının sürekliliğinin sağlanmasına bağlı olarak farklı değerler almıştır. Nanotüp ilavesi ile düzen parametre değerlerinde, genel çerçevede olumsuz yönde farklı değişimler gözlenmiştir. Bu sonucun sıvı kristal ile boya molekülleri arasındaki güçlü hidrojen bağı etkileşiminin nanotüp ilavesiyle bozulmasından kaynaklandığı söylenebilir. Katkılı sıvı kristallerde, katkısız hale göre nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığındaki değişim kabul edilebilir sınırlar içerisinde olduğundan, ilave edilen katkı maddelerinin nematik fazın kararlılığı üzerine olumsuz etkilerinin olmadığı sonucuna varılmıştır. Bu faz geçişi sırasında sıvı kristallerin yapısal özelliklerine ve nematik fazdaki moleküler düzene bağlı olarak küçük entalpik değişimler gözlenmiştir.

## 5. SEMBOLLER (NOMENCLATURE)

$A_{\perp}$	Dik yöndeki absorbans
$A_{\parallel}$	Paralel yöndeki absorbans
$n$	Direktör; moleküler yönelimin genel eksenini
$T_M$	Erime noktası
$T_{NI}$	Ortalama nematik-izotropik faz geçiş sıcaklığı, °C
$S$	Düzen parametresi
$\Delta H$	Erime entalpisini, J/g
$\Delta T_{NI}$	Ortalama berraklaşma sıcaklığındaki kayma, °C
$\lambda$	Dalga boyu, nm

## KAYNAKLAR (REFERENCES)

- Bahadur, B., **Liquid Crystals: Applications and Uses**, Vol. 1, World Scientific Publishing, Singapore, 1992.
- Kaya, N., **Mavi-Kırmızı Boya ve Karbon Nanotüp Katkılı Nematik Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu ve Uygulanabilirliğinin Araştırılması**, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- Ivashchenko, A.V., **Dichroic Dyes for Liquid Crystal Displays**, CRC Press, USA, 1994.
- Iwanaga, H., Naito, K. ve Effenberger, F., "Oligothiophene Dyes for Guest-Host Liquid Crystal Displays", **Liquid Crystals**, Cilt 27, No 1, 115-123, 2000.
- Köysal, O. ve San, S. E., "Effect on Response Time and Diffraction Efficiency of Co-usage Azo Dye and Carbon Nanoparticle in Nematic Liquid Crystal", **Synthetic Metals**, Cilt 158, 527-531, 2008.
- Kissinger, D.M., "Investigation of the Photorefractivity of Carbon Nanotube Doped Nematic Liquid Crystal", **NSF EE REU Penn State Univ. Annual Research Journal**, Cilt 1, 112-116, 2003.
- Burghard M., "Electronic and Vibrational Properties of Chemically Modified Single-wall Carbon Nanotubes", **Surface Science Reports**, Cilt 58, 1-109, 2005.
- Ghanadzadeh, A. ve Beevers, M. S., "The Low-Frequency Dielectric Response of Aligned Supercooled Nematic Mixtures", **Journal of Molecular Liquids**, Cilt 9, No 2, 97-112, 2001.
- Celebre, G. ve De Luca, G., "The Orientational Behaviour of 1,4-Difluorobenzene and p-Benzoquinone in ZLI-1132 and EBBA Nematic Solvents", **Chemical Physics Letters**, Cilt 368, 359-364, 2003.
- Celebre, G., De Luca, G. ve Longeri, M., "The Temperature Dependence of Biaxiality of Solutes Dissolved in Nematic Solvents", **Physical Chemistry Chemical Physics (PCCP)**, Cilt 2, 1883-1888, 2000.
- Martynski, T., Mykowska, E. ve Bauman, D., "Spectral Properties of Fluorescent Dyes in Nematic Liquid Crystals", **Journal of Molecular Structure**, Cilt 325, 161-167, 1994.
- Martynski, T., Mykowska, E., Stolarski, R. ve Bauman, D., "Derivatives of 4-Amino-N-Ethyl-naphthalimide for Use in Nematic Liquid Crystals", **Dyes and Pigments**, Cilt 25, No 2, 115-129, 1994.
- Bauman, D. ve Moryson, H., "Guest-Host Interactions in Dichroic Dye-Liquid Crystal Mixtures in Smectic A and Nematic Phases", **Journal of Molecular Structure**, Cilt 404, 113-120, 1997.
- Dierking, I., Scalia, G. ve Morales, P., "Liquid Crystal - Carbon Nanotube Dispersions", **Journal of Applied Physics**, Cilt 97, 044309 (1-5), 2005.
- Duran, H., Gazdecki, B., Yamashita, A. ve Kyu, T., "Effect of Carbon Nanotubes on Phase Transitions of Nematic Liquid Crystals", **Liquid crystals**, Cilt 32, No 7, 815-821, 2005.
- Lebovka, N., Dadakova, T., Lysetskiy, L., Melezhyk, O., Puchkovska, G., Gavrilko, T., Baran, J. ve Drozd, M., "Phase Transitions, Intermolecular Interactions and Electrical Conductivity Behavior in Carbon Multiwalled Nanotubes/Nematic Liquid Crystal Composites", **Journal of Molecular Structure**, Cilt 887, 135-143, 2008.
- Ghanadzadeh, A., Shahzamanian, M. A., Shoarinejad, S., Zakerhamidi, M.S. ve Moghadam, M., "Guest-Host Interaction of Some Aminoazobenzene Dyes Doped in Liquid Crystalline Matrix", **Journal of Molecular Liquids**, Cilt 136, No 1, 22-28, 2007.
- Wu, S. T. ve Yang, D. K., **Reflective Liquid Crystal Displays**, Lowe A.C., New York, A.B.D., 2001.
- Thote, A. ve Gupta, R.B., "Hydrogen-Bonding Between a Dichroic Dye and a Liquid Crystal-Forming Molecule, for Application to LCDs", **Fluid Phase Equilibria**, Cilt 220, 47-55, 2004.
- Marjanska, M., Goodson, B.M., Castiglione, F. ve Pines, A., "Inclusion Complexes Oriented in Thermotropic Liquid-Crystalline Solvents Studied with Carbon-13 NMR", **Journal of Physical Chemistry B**, Cilt 107, 12558-12561, 2003.
- Grabchev, I., Moneva, I., Wolarz, E. ve Bauman, D., "Fluorescent 3-Oxy Benzantrone Dyes in Liquid Crystalline Media", **Dyes and Pigments**, Cilt 58, No 1, 1-6, 2003.
- Kaya, N., Akkurt, F. and Alicılar, A. "Alignment and Reorientation in Nematic Liquid Crystals Doped with Red Dye and Carbon Nanotube ", **Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures**, 2011 (Baskıda).
- Alicılar, A., Akkurt, F. ve Kaya, N. "Orientation in nematic liquid crystals doped with a couple of orange dyes and effect of addition of carbon



- nanoparticles”, **Chinese J. Chem. Physics**, Cilt 23, No 3, 368-372, 2010.
24. Khoo, I.-C., **Liquid Crystals**, 2<sup>nd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2007.
25. Hattori, H. ve Uryu, T., “Synthesis and Characterization of Polimerizable Photochromic Liquid Crystals Containing a Spiro-Oxazine Group”, **Liquid Crystals**, Cilt 26, No 7, 1085-1095, 1999.
26. Özgan, Ş. ve Yazıcı, M., “Sıvı kristaller ve faz geçişleri”, **KSÜ Fen ve Mühendislik Dergisi**, Cilt 6, No 2, 20-27, 2003.
27. Galyametdinov, Y.G., Knyazev, A.A., Dzhabarov, V.I., Cardinaels, T., Driesen, K., Görller-Walrand, C. ve Binnemans, K., “Polarized Luminescence From Aligned Samples of Nematogenic Lanthanide Complexes”, **Advanced Materials**, Cilt 20, No 2, 252-257, 2008.

