

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-[4-(10-UNDEKENİLOKSİ) BENZOİLOKSİ] BENZOİK ASİT SIVI KRİSTALİNİN
TERMODİNAMİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ
İLE BELİRLENMESİ

NESLİHAN HAŞHAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. ÖZLEM CANKURTARAN

İSTANBUL, 2019

ÖNSÖZ

Çalışmam süresince bana hep yol gösteren, hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübeleriyle bu çalışmanın ortaya çıkmasında emeği geçen çok değerli hocam Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN'a, tüm sorularımı sabırla yanıtlayan ve tezin her aşamasında emek gösteren hocam Doç. Dr. Fatih ÇAKAR'a sonsuz teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım. Sıvı kristalin sentez aşamasında emeği geçen Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a ve Doç. Dr. Hale OCAK'a teşekkür ederim.

Yüksek lisans hayatım boyunca hep yanımda olan sevgili arkadaşlarıma ve tüm hayatım boyunca sevgisini ve desteğini eksik etmeyen aileme ve eşime sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tezimi, yüksek lisansımı yaparken doğurduğum canım oğlum Poyraz BÜYÜKBAY'a ithaf ediyorum.

Temmuz, 2019

Neslihan HAŞHAŞ

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ	xii
ÖZET	xiii
ABSTRACT.....	xv
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	2
1.3 Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	
SIVI KRİSTALLER.....	5
2.1 Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgi	5
2.2 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması.....	7
2.2.1 Liyotropik Sıvı Kristaller	8
2.2.2 Termotropik Sıvı Kristaller	9
2.2.2.1 Kalamitik (Çubuk Yapılı) Sıvı Kristaller.....	10
2.3 Sıvı Kristal İnceleme Metodları	11
2.3.1 Polarizasyon Mikroskobu.....	11
2.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	12
2.4 Karışımlar ve kompozitler	13
2.4.1 Karışımlar	14
2.4.2 Dye-doped (boyanmış) sıvı kristaller	14
2.4.3 Polimerde dağılmış sıvı kristaller	14
2.4.3.1 Polimerde dağılmış sıvı kristallerin hazırlanma yöntemleri.....	16
2.4.3.2 PDLC lerin uygulama alanları	17

BÖLÜM 3

KROMATOĞRAFI.....	19
3.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi.....	19
3.2 Kromatografi Çeşitleri.....	19
3.2.1 Gaz Kromatografisi (GK)	20
3.2.1.1 Gaz Kromatografi Cihazının Bileşenleri.....	20
3.2.1.1.1 Taşıyıcı Gaz Kaynağı.....	21
3.2.1.1.2 Numune Enjeksiyon Sistemi.....	21
3.2.1.1.3 Kolon ve Etüvler	22
3.2.1.1.4 Dedektörler	23
3.2.1.1.4.1 Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD)	24
3.3 Ters Gaz Kromatografisi (TGK).....	26
3.3.1 TGK Metodu ile Termodinamik Etkileşimlerin Belirlenmesi.....	30
3.3.2 TGK Metodu ile Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi.....	32

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	38
4.1 Kullanılan Kimyasallar	38
4.2 Kullanılan Cihazlar.....	38
4.2.1 Gaz Kromatografi Cihazı	38
4.2.1.1 Taşıyıcı Gaz	39
4.2.1.2 Örnek Girişi.....	39
4.2.1.3 Kolon	39
4.2.1.3.1 Sabit Fazın Hazırlanması.....	40
4.2.1.4 Dedektör	40
4.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	40
4.3 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristal Kompozitin Hazırlanması	41
4.3.1 Kullanılan Kimyasallar	41
4.3.1.1 Poli (metil metakrilat) (PMMA).....	41
4.3.2 Yöntem.....	41

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	43
5.1 Mezomorfik Özellikler	42
5.2 UBBA Sıvı Kristalinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK ile İncelenmesi.....	44
5.3 UBBA Sıvı Kristalinin Yüzey Özelliklerinin TGK ile İncelenmesi.....	53
5.4 Polimerde Dağılmış Sıvı Kristal Kompozitler	62
5.4.1 UBBA Sıvı Kristali ile Hazırlanan PDLC Kompozitler	62
5.5 Genel Sonuçlar.....	63
KAYNAKLAR.....	65
ÖZGEÇMİŞ.....	72

SİMGE LİSTESİ

a	Çözücünün adsorplayıcı molekül üzerinde işgal ettiği bölge
$\alpha_{[CH_2]}$	Bir metilen grubuyla kaplanmış yüzey bölgesi
AN^*	Guttman'ın elektron alıcı sayısı
DN	Guttman'ın electron verici sayısı
ΔG_A	Adsorpsiyon serbest yüzey enerjisi
ΔG_A^D	Adsorpsiyon serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni
ΔG_A^S	Adsorpsiyon serbest yüzey enerjisinin spesifik bileşeni
$\Delta G_{A[CH_2]}$	Bir metilen grubuna karşılık gelen adsorpsiyon enerjisi
ΔH_A^S	Adsorpsiyon entalpisi (kcal/mol)
ΔS_A^S	Adsorpsiyon entropisi (kcal/mol)
$\Delta \bar{H}_1^\infty$	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısı (kcal/mol)
$\Delta \bar{H}_V$	Çözücünün molar buharlaşma ısı (kcal/mol)
$\Delta \bar{H}_S$	Çözücünün kısmi molar sorpsiyon ısı (kcal/mol)
γ_s	Serbest yüzey enerjisi
γ_s^D	Yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni
γ_s^S	Yüzey enerjisinin spesifik bileşeni
$\gamma_{L[CH_2]}$	Metilen grubunun serbest yüzey enerjisi
J	Basınç düzeltme faktörü
K_A	Asitlik sabiti
K_D	Bazlık sabiti
K	Kolon sabiti
M_1	Çözücünün molekül ağırlığı
M_2	Sıvı kristalin molekül ağırlığı
N_A	Avagadro sayısı
Ω_1^∞	Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı
p_1^0	Çözücünün buhar basıncı
Q	Bir dakikada geçen gaz hacmi (mL/dak)
R	İdeal gaz sabiti

T_{I_r}	Çözücünün indirgenmiş sıcaklığı
T	Kelvin cinsinden sıcaklık
t_A	Havanın kolonda alıkonma süresi
T_b	Sıvı kristalin berraklaşma noktası
T_e	Sıvı kristalin erime noktası
T_f	Ortam sıcaklığı
t_R	Çözücünün kolonda alıkonma süresi
v_{I_r}	Çözücünün indirgenmiş hacmi
v_{2r}	Sıvı kristalin indirgenmiş hacmi
v_2	Sıvı kristalin spesifik hacmi
v_2^*	Sıvı kristalin karakteristik hacmi
V_l^0	Çözücünün molar hacmi
V_l^*	Çözücünün karakteristik hacmi
V_g^0	Spesifik alıkonma hacmi
V_N	Net alıkonma hacmi
$V_{N,n}$	Zincirinde n adet karbon atomu bulunduran n-alkan
$V_{N,n+1}$	Zincirinde n+1 adet karbon atomu bulunduran n-alkan
$V_{N,ref}$	Apolar çözücünün hesaplanan net alıkonma hacmi
w	Kolona doldurulan sıvı kristalin ağırlığı
χ_{12}^∞	Flory-Huggins teorisi etkileşim parametresi
χ_{12}^*	Hal denklemleri teorisi etkileşim parametresi
\bar{X}_{12}	Etkin değişim enerji parametresi

KISALTMA LİSTESİ

5CB	4-Siyano-4'-pentilbifenil
8OCB	Oktiloksi siyanobifenil
Ase	Aseton
AED	Atomik emisyon dedektörü
BET	Brunauer–Emmett–Teller
D	Dekan
DD	Dodekan
DKM	Diklorometan
DMPC	Dimirisoil fosfadilkolin
DMSO	Dimetil sülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EA	Etil asetat
EB	Etil benzen
ECD	Elektron yakalama dedektörü
FID	Alev iyonlaştırma dedektörü
GK	Gaz kromatografisi
Hk	Hekzan
Hp	Heptan
iBAI	izobutil alkol
iPB	izopropil benzen
Iso	Izotropik sıvı fazı
ITO	İndiyum kalay oksit
K	Katı faz
KB	Klor benzen
LC	Sıvı kristal
Me	Metil grubu
MMA	Metil metakrilat
N	Nonan
N*	Nematik faz
nBAI	n-butil alkol
NPD	Nitrojen-fosfor dedektörü
O	Oktan
PCL	Polikaprolakton

PDLC	Polimerde dağıtılmış sıvı kristal kompozit
PDMS	Poli (dimetil siloksan)
PID	Foto iyonizasyon dedektörü
PK	Polikarbonat
PM	Polarizasyon mikroskobu
PMMA	Poli (metil metakrilat)
PIPS	Polimerizasyon basamaklı faz ayrımı
PVC	Poli (vinil klorür)
SDS	Sodyum dodesil sülfonat
SIPS	Çözücü basamaklı faz ayrımı
SMA	Stearil metakrilat
SmC*	Simetik C fazı
StMA	Stiren metakrilat
T	Toluen
tBAI	tersiyer butil alkol
TCD	Termal iletkenlik dedektörü
TD	Tridekan
TGK	Ters gaz kromatografisi
TGKK	Ters gaz-katı kromatografisi
TGSK	Ters gaz-sıvı kromatografisi
TID	Termiyonik dedektör
TIPS	Sıcaklık basamaklı faz ayrımı
TKM	Triklorometan
THF	Trihidrofuran
UBBA	4-[4-(10-undekeniloksi) benzoiloksi] benzoik asit
UD	Undekan
UV	Mor ötesi bölge
YAM	Yüzey aktif madde

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1 Reinitzer'in ilk kez sıvı kristal davranışlarını gözlemlediği kolesteril esterleri [29].....	5
Şekil 2. 2 5CB sıvı kristalinin fazları ve fazlar arası geçiş [34].....	6
Şekil 2. 3 Dikey n vektörü doğrultusunda yönlenen nematik faz [35].....	7
Şekil 2. 4 Sıvı kristallerin sınıflandırılması	8
Şekil 2. 5 Liyotropik sıvı kristaller için bazı tipik molekül yapıları a) anyonik yüzey aktif madde (YAM), b) non-iyonik YAM, c) katyonik YAM [36].	9
Şekil 2. 6 Termotropik sıvı kristallerde moleküllerinin düzenlenmeleri [37].....	10
Şekil 2. 7 Kalamitik mesogenler için genel molekül yapısı.....	10
Şekil 2. 8 Termotropik sıvı kristallerin dizilimi	10
Şekil 2. 9 İlk sıvı kristalleri incelemede kullanılan Lehmann'a ait polarizasyon mikroskopunun şematik gösterimi [38].	11
Şekil 2. 10 Isıtma bölgesi polarizasyon mikroskopunun şematik gösterimi.....	12
Şekil 2. 11 8OCB sıvı kristali için alınan faz diyagramlı DSC termogramı	13
Şekil 2. 12 a) Nematik sıvı kristal temelli PDLC kompozit filmi b) elektrik alan yokluğunda c) elektrik alan varlığında sıvı kristal damlacıklarının yönlmesi.	16
Şekil 2. 13 Akıllı cam şematik gösterimi, ON-elektrik alan varlığında, OFF-elektrik alan olmadığında [51].	18
Şekil 3. 1 Gaz kromatografi cihazının bölümleri	21
Şekil 3. 2 Tipik bir enjeksiyon bölgesinin şematik gösterimi	22
Şekil 3. 3 Dolgulu ve kapiler kolon	23
Şekil 3. 4 TCD'nin şematik gösterimi [55]	25
Şekil 3. 5 Gaz kromatografisi ve ters gaz kromatografisinin şematik gösterimi.....	26
Şekil 3. 6 Tipik bir ters gaz kromatografisi (TGK) analizörünün şematik gösterimi.	27
Şekil 3. 7 GK ve TGK kolon ve kromatogramlarının karşılaştırılması	28
Şekil 4. 1 Hewlett-Packard 6890 N model, gaz kromatografi cihazı	39
Şekil 5. 1 Sıvı kristalin molekül yapısı.....	42
Şekil 5. 2 Bileşik'in ¹ H-NMR spektrumu.	43
Şekil 5. 3 Bileşik'in ¹³ C-NMR spektrumu.	43
Şekil 5. 4 Sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları [92].	44
Şekil 5. 5 Çözücülerin UBBA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAI, (2) iBAI ve (3) tBAI.....	48

Şekil 5. 6 UBBA üzerinde ($\ln V_g^0$) ile (1/T) değişimi (1) D, (2) N, (3) O, (4) Hp ve (5) Hk eğim çizgisi.....	50
Şekil 5. 7 30-55 °C aralığında UBBA üzerinde apolar çözücülerin alıkonma diyagramı (D (1), N (2), O (3), Hp (4) ve Hk (5))	54
Şekil 5. 8 30-55 °C aralığında UBBA üzerinde polar çözücülerin alıkonma diyagramı (DKM (1), THF (2), EA (3), TKM (4) ve Ase (5)).....	55
Şekil 5. 9 UBBA için farklı sıcaklıklarda $RT \ln V$ ile karbon sayısı değişimi.....	55
Şekil 5. 10 UBBA sıvı kristalinin 30 °C (308,2 K)'deki TGK datası	57
Şekil 5. 11 UBBA sıvı kristalinin 35 °C (308,2 K)'deki TGK datası	58
Şekil 5. 12 UBBA sıvı kristalinin 40 °C (313,2 K)'deki TGK datası	58
Şekil 5. 13 UBBA sıvı kristalinin 45 °C (318,2 K)'deki TGK datası	59
Şekil 5. 14 UBBA sıvı kristalinin 50 °C (323,2 K)'deki TGK datası	59
Şekil 5. 15 UBBA sıvı kristalinin 55 °C (328,2 K)'deki TGK datası	60
Şekil 5. 16 $-\Delta H_{AS}/AN^*$ 'ın DN / AN^* 'a karşılık grafiği	62
Şekil 5. 17 UBBA sıvı kristalinin ve %50:50 oranında PDLC örneğinin 2. Isıtmadaki DSC termogramı.....	63

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1 Tipik bazı gaz kromatografisi dedektör çeşitleri ve hassasiyet miktarları [55].....	24
Çizelge 3. 2 n-alkan çözücüler için $a(\gamma LD)0.5$ değerleri.....	34
Çizelge 3. 3 Kullanılan çözücülerin $a(\gamma LD)0.5$, AN^* ve DN değerleri.....	35
Çizelge 5. 1 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri V_g^0	45
Çizelge 5. 2 Çalışılan çözücülerin UBBA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0	49
Çizelge 5.3 UBBA /Çözücü Sistemleri için χ_{12}^∞ değerleri.....	51
Çizelge 5. 4 UBBA/Çözücü Sistemleri için χ_{12}^* değerleri	51
Çizelge 5. 5 Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için \bar{X}_{12} değerleri.....	52
Çizelge 5. 6 UBBA /Çözücü Sistemleri için Ω_1^∞ değerleri.....	52
Çizelge 5. 7 Çalışılan çözücülerin hesaplanan $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol), çözücülerin ($^\circ C$) olarak kaynama noktaları ve literatürden hesaplanan $\Delta\bar{H}_{VL}$ (kcal/mol) değerleri.....	53
Çizelge 5. 8 UBBA sıvı kristalinin 30-55 $^\circ C$ aralığında Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\Delta G_{A [CH_2]}$, $\gamma_{L [CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri.....	57
Çizelge 5.9 30-55 $^\circ C$ aralığındaki γ_S^D ve eğim değerleri.....	57
Çizelge 5. 10 30-55 $^\circ C$ aralığında UBBA ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, ΔG_A^S (kJ/mol).....	61
Çizelge 5. 11 UBBA'da polar çözücüler için bulunan $-\Delta H_A^S$ ve ΔS_A^S değerleri.....	61

4-[4-(10-UNDEKENİLOKSİ) BENZOİLOKSİ] BENZOİK ASİT SIVI KRİSTALİNİN TERMODİNAMİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE BELİRLENMESİ

Neslihan HAŞHAŞ

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Bu çalışmada, ters gaz kromatografisi (TGG) metodu ile 60-218 °C sıcaklık aralığında n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) izomerlerinin alıkonma davranışları 4-[4-(10-undekeniloksi) benzoiloksi] benzoik asit (UBBA) sıvı kristali üzerinde belirlendi. Çalışılan sıcaklıklarda alkol izomerleri için sıvı kristalin seçiciliği test edildi. Daha sonra hekzan (Hk), heptan (Hp), oktan (O), nonan (N), dekan (D) için spesifik alıkonma hacim değerlerinden yararlanılarak 210-220 °C sıcaklık aralığında; Flory-Huggins teorisi sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^{∞} , hal denklemi teorisi sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^* , etkin değişim enerji parametreleri \bar{X}_{12} , çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısısı $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$, çözücünün molar buharlaşma ısısı $\Delta\bar{H}_v$ ve çözücünün kısmi molar sorpsiyon ısısı $\Delta\bar{H}_s$ hesaplanmıştır.

Ayrıca 30-55 °C sıcaklık aralığında apolar çözümler; hekzan (Hk), heptan (Hp), oktan (O), nonan (N), dekan (D) ve polar çözümler; dikloro metan (DKM), trikloro metan (TKM), tetrahidro furan (THF), etil asetat (EA) ve aseton (Ase) için adsorpsiyon termodinamik parametreleri, (serbest enerji, ΔG_A^S , entalpi, ΔH_A^S ve entropi, ΔS_A^S), sıvı kristalin dağıtıcı yüzey enerjileri, γ_S^D , asit, K_A ve baz sabitleri, K_D , hesaplandı.

Hesaplanan K_A ve K_D sabitlerine göre UBBA sıvı kristalinin yüzeyinin asidik yapıda olduğu bulundu.

Son olarak, polimerde dağıtılmış sıvı kristal kompozit filmi (PDLC), UBBA sıvı kristali ve poli (metil metakrilat) polimeri kullanılarak çözücü etkisi ile faz ayrımı metodu ile ağırlıkça bileşimi 50/50 olan poli (metil metakrilat)/UBBA sıvı kristal kompoziti sentezlendi. UBBA sıvı kristalinin ve PDLC kompozitlerinin faz geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristal, Termodinamik etkileşim parametreleri, Yüzey özellikleri, Ters gaz kromatografisi, Polimerde dağıtılmış sıvı kristal kompozitler.



**DETERMINATION OF THERMODYNAMIC AND SURFACE PROPERTIES OF
4-[4-(10-UNDECENYLOXY) BENZOYLOXY] BENZOIC ACID LIQUID CRYSTAL
BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY**

Neslihan HAŞHAŞ

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

In this study, the retention behaviour of 4-[4-(10-undecenyloxy) benzoyloxy] benzoic acid (UBBA) for isomers n-butyl alcohol, isobutyl alcohol and tert-butyl alcohol in the temperature range of 60-218 °C were determined by inverse gas chromatography. Selectivity of UBBA liquid crystal for isomers of alcohols were tested at the studied temperature. After that, by means of specific retention volumes; Flory-Huggins theory liquid crystal solvent interaction parameters χ_{12}^{∞} , equaiton of state liquid crystal solvent interaction parameters χ_{12}^{∞} , effective exchange energy parameters \bar{X}_{12} , partial molar heat of mixing at infinite dilution of the solvent $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$, molar heat of vaporization of solvent $\Delta\bar{H}_v$, the partial molar heat of sorption of the solvent $\Delta\bar{H}_s$ were calculated for hexane, octane, nonane, decane between 210 °C and 220 °C.

Also, thermodynamic parameters of adsorption (free energy, ΔG_A^S ; enthalpy, ΔH_A^S and entropy, ΔS_A^S), dispersive components of the surface energies, γ_S^D and the acid K_A and base, K_D constants between 30 °C and 55 °C for nonpolar solvents such as hexane (Hk), heptane (Hp), octane (O), nonane (N), decane (D) and polar solvents such as tetrahydro furan (THF), trichloro methane (TKM), dichloro methane (DKM), ethyl acetate (EA), acetone (Ase) were calculated.

According to the calculated K_A and K_D parameters it was found that the surface of UBBA has asidic character.

Lastly, polymer dispersed liquid crystal (PDLC) composite film in composition 50/50 poly (methyl methacrylate)/UBBA liquid crystal by weight was synthesized by solvent induced phase separation method using UBBA liquid crystal and poly(methyl methacrylate) (PMMA). The phase transition temperatures of UBBA liquid crystal and PDLC composite has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC).

Key words: Liquid crystal, Thermodynamic interaction parameters, Surface properties, Inverse gas chromatography, Polymer dispersed liquid crystal composites.



1.1 Literatür Özeti

Gaz kromatografi metodu uzun yıllar sadece karışımların bileşimlerini ve bileşenlerini incelemek için kullanılmıştır. Düşük molekül ağırlıklı maddelere başarı ile uygulanırken, polimer gibi yüksek molekül ağırlıklı maddelerde direkt olarak kullanılamamıştır [1].

1960'lı yıllarda ortaya atılan ters gaz kromatografisi (TGK) son 20 yılda başta polimerler olmak üzere katı malzemelerin yüzey özelliklerini karakterize etmek için kullanılmıştır ve günümüzde daha çok gelişmeye devam etmektedir [2], [3].

1980'li yıllarda silikatlar, modifiye edilmiş silikatlar, cam lifler, krakerler ve tatlı bisküviler, polimerler, lifler, pigmentler, inşaat malzemeleri gibi geniş bir yelpazede TGK'nın kullanılabilirliği araştırmacıların dikkatini çekti [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12]. 2013 yılında Web of Science'da yapılan bir araştırmaya göre ters gaz kromatografisinin uygulama alanları hakkında 2300'den fazla makale bulunmuştur [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21].

Geleneksel gaz kromatografisinde numune belirli bir kolona enjekte edilir ve numune bileşenleri ayrılır ve ölçülür. Ters gaz kromatografisinde ise kolon incelenecek katı numune ile doludur ve kolona tek bir gaz veya buhar (çözücü molekülü) enjekte edilir. Bu yöntem, özellikleri bilinen çözücülerin numunenin katı yüzeyi tarafından fiziksel adsorpsiyonuna dayanır. Alıkonma zamanından serbest enerji, entalpi ve adsorpsiyon entropisi belirlenebilir.

TGK, adsorpsiyonun termodinamiği ile organik ve inorganik maddelerin yüzey özelliklerini incelemek için özellikle uygundur. Ek olarak TGK yöntemiyle, partikül

yüzeylerde, adsorpsiyon izotermi ve yapışma üzerindeki adsorpsiyon ve karakterizasyon çalışmaları ve difüzyon kinetiği, BET yüzey alanı, kohezyon çalışmaları, camsı geçiş sıcaklığı, yüzey enerjisi heterojenitesi, asit-baz özellikleri ve malzemelerin yüzeyinde polar işlevselliği hakkında bilgi edinilebilir [22].

TGK ile sıvı kristallerde (LC) analiz edilebilir. Sıvı kristallerin kendilerine özgü yapıları vardır. Simetri ve yapı bakımından katı ve isotropik sıvı arasında bir yapı gösterir. TGK metoduyla çözücü-sıvı kristal etkileşimin incelemek için gaz-sıvı veya gaz-katı kromatografisi yöntemleri kullanılır. Birinci yöntemde sıvı kristal uygun bir sıcaklıkta kolonda sıvı hale getirilir ve üzerinden çözücü buharı geçirilir. Gaz-sıvı kromatografisiyle elde edilen Flory-Huggins etkileşim parametresi ve sonsuz seyreltme aktivite katsayısı çözücü-sıvı kristal etkileşimlerini açıklamaya yeterlidir. Düşük molekül ağırlığına sahip olan sıvı kristallerin faz geçişlerinin yapıldığı çalışmalar bu alanda gerçekleştirilen öncü çalışmalardır [23]. Price ve çalışma ekibi, TGK yöntemiyle, farklı çözücüler için çözelti entalpileri ve entropileri, Flory-Huggins etkileşim parametreleri ve camsı geçiş sıcaklıkları, bir seri sıvı kristal için aktivite katsayıları gibi kendine özgü parametreleri hesaplayabilmiştir [24]. LC'in kopolimer ile termodinamik etkileşim parametreleri üzerinde incelemeler yapılmıştır ve bu çalışmalarda çözücünden bağımsız olarak LC-polimer etkileşim parametreleri hesaplanmıştır [25]. Günümüzde ise, sıvı kristallerin yüzey özellikleri de TGK yöntemiyle belirlenmektedir.

Sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklık aralıkları oldukça sınırlıdır. Elektro-optik cihazlarda kullanılan sıvı kristallerin genellikle geniş bir faz aralığı olması istenir. Bu nedenle sıvı kristalin faz aralığını değiştirmek amacıyla polimerde dağılmış sıvı kristaller hazırlanır. Polimerde dağılmış sıvı kristaller (PDLC) birbiri içerisinde karışmayan sıvı kristal damlacıkları ve polimer bileşenlerinden oluşur. Polimerde dağılmış sıvı kristaller (PDLC) akıllı pencereler, akıllı paketlemeler, yüksek çözünürlüğe sahip ekranlar, sensörler ve biyomedikal aletlerde kullanılan son teknoloji ürünü malzemelerdir [26], [27], [28].

1.2 Tezin Amacı

Son teknolojik malzemeler olarak günümüzde geniş bir yelpazede yer bulan sıvı kristaller elektro-optik özellikler ve uygulama alanlarının geniş olmasından dolayı ilgi çekmişlerdir. Farklı yapıya sahip olan sıvı kristal malzemelerin tasarımı, fiziksel özelliklerinin

belirlenmesi konusundaki çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Bu çalışmalarda sıvı kristallerin alıkonma grafiklerinden faz geçiş sıcaklıkları belirlenmekte ve yüksek sıcaklıklarda sıvı kristal-çözücü etkileşimleri hakkında düşük sıcaklıklarda ise sıvı kristallerin yüzey özellikleri hakkında bilgi alınabilmektedir. TGK polimerlerin ve sıvı kristallerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde ve bahsedilen sıcaklıkların belirlenmesinde tercih edilen basit, ucuz ve oldukça hızlı bir yöntemdir. Kullanılan çözücü miktarı ise diğer yöntemlere göre oldukça azdır çünkü sonsuz seyreltiklikte ölçüm yapılması istenir.

Bu çalışmada öncelikle 4-[4-(10-undekeniloksi) benzoiloksi] benzoik asit (UBBA) sıvı kristalinin termodinamik ve yüzey özelliklerinin TGK yöntemiyle incelenmesi amaçlanmıştır. Bunun yanı sıra birbirinden ayrılması zor olan izomerler, sıvı kristal malzemeler kullanılarak TGK metoduyla kolayca ayrılabilir. Çalışmamızda da UBBA sıvı kristalinin alkol izomerlerini ayırma gücü araştırılmıştır.

UBBA sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları TGK yöntemiyle ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlenmiş, bulunan sonuçlar birbiriyle karşılaştırılmıştır. Son olarak sıvı kristalin faz geçiş sıcaklık aralığını değiştirmek amacıyla UBBA sıvı kristali kullanılarak %50 oranında (LC/PMMA) PDLC filmi hazırlanmıştır. Hazırlanan PDLC filminin faz geçiş sıcaklıkları DSC metoduyla belirlenmiş ve sıvı kristale göre değişimi incelenmiştir.

1.3 Hipotez

TGK, katı fazdaki sabit fazın, sıvı kristaller gibi birçok sistemin fizikokimyasal özelliklerini incelemede kullanılan oldukça önemli ve tercih edilen bir yöntemdir. Yapılan ölçümler sonsuz seyreltiklikte yapılır ve kullanılan çözücü miktarı bu nedenle oldukça azdır. Termodinamik bir yöntem olarak belirlenen TGK yöntemi, doğru şartlar altında kayıt yapıldığında termodinamik denge bilgilerini tam olarak verdiği belirlenmiştir. TGK yöntemi, alıkonma verileri, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ve onların çözücünün yapısına, sıcaklığına bağlılığı konusunda doğru veriler verir.

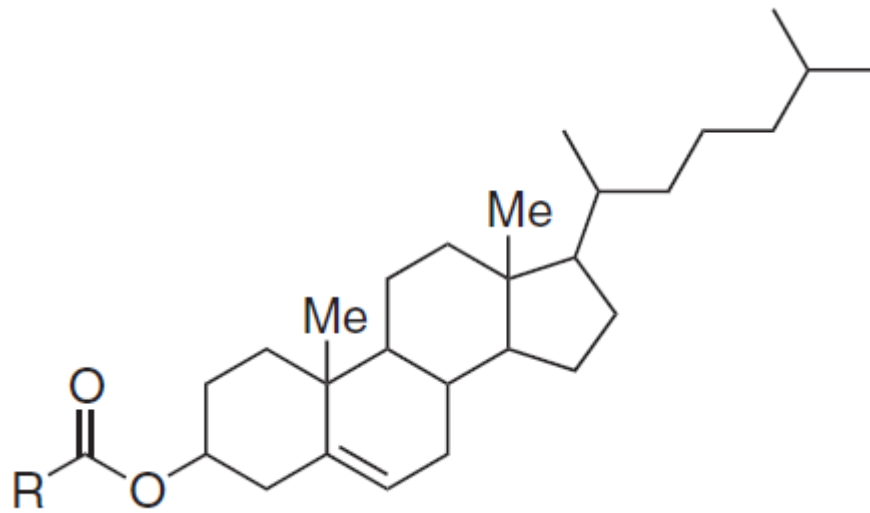
Bu çalışmada UBBA sıvı kristalinin çalışılan sıcaklık aralıklarında termodinamik ve yüzey özelliklerinin ve faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi hedeflendi.

UBBA sıvı kristali, çözücü etkisi ile faz ayrımı metodu ile poli (metil metakrilat) (PMMA) matrisi içinde dağıtılarak polimerde dağıtılmış sıvı kristal (PDLC) film elde edilmiş ve bu filmin DSC ile faz geçiş sıcaklıkları belirlenmiştir.



2.1 Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgi

Prag Alman Üniversitesinde çalışan Friederich Reinitzer, 1888 yılında yayınladığı makalesinde kolesteril asetat ve kolesteril benzoat'ın erimesi esnasında farklı bir olay gözlemlemiştir. Kolesteril benzoat'ın iki defa erime davranışı gösterdiğini ve bu kristalin 145,5 °C de bulanık sıvıya geçtiğini, 178,5 °C de ise bulanıklığın tamamen kaybolduğunu göstermiştir. Bu durumun sadece benzoat değil kolesteril asetat içinde benzer olduğunu gözlemlemiştir [29], [30].



Şekil 2. 1 Reinitzer'in ilk kez sıvı kristal davranışlarını gözlemlediği kolesteril esterleri [29].

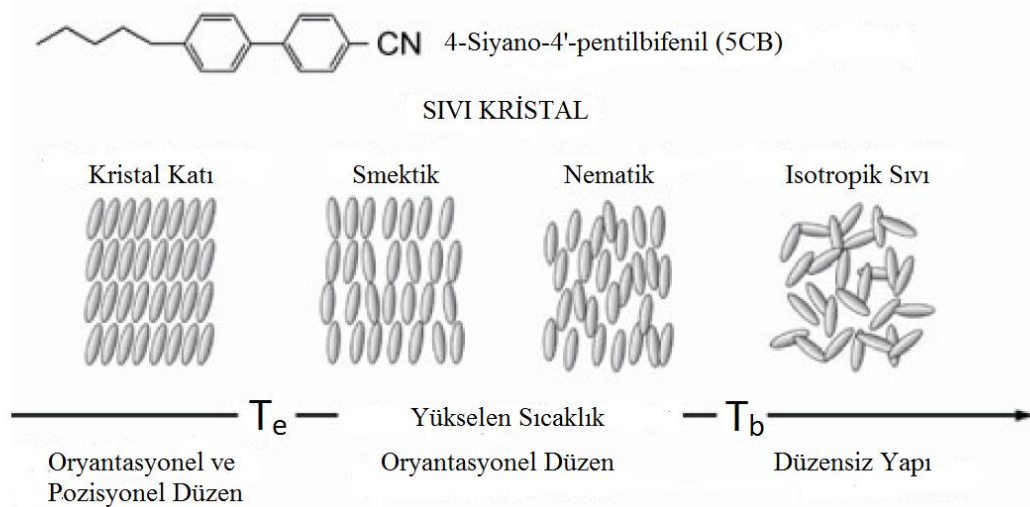
Aynı dönemde Alman fizikçi Otto Lehmann polarizasyon mikroskopunu tasarlamıştır. Reinitzer ise Lehmann'ın kendisine yardımcı olabileceğini düşünmüştür [29]. Bu düşünce

sonrasında Reinitzer'in maddeleri incelenmiş ve homojen olduğu polarizasyon mikroskopuyla ispatlanmıştır.

1889 yılında ise "Akışkan Kristaller" başlığıyla Fiziksel Kimya Dergisi'ne gönderdiği makalesinde Lehmann şöyle yazmıştı: "Fizikçiler için oldukça ilgi çekici olarak, kristaller yumuşak bir halde de var olabilirler, ki bu dikkate değer ölçüdedir, neredeyse sıvı olarak isimlendirilebilir" [31]. Bu sıvı kristal teriminin ilk kullanımı olarak nitelendirilebilir [29].

Moleküllerin ve atomların pozisyonlarına bağlı olarak doğadaki maddelerin katı, sıvı, gaz olmak üzere 3 halde bulunduğu bilinir. Fakat bazı maddeler için katı halden sıvı hale geçiş tek bir basamakta olmamaktadır. İşte bu farklı maddelere sıvı kristaller denir. Sıvı kristaller izotropik sıvıların ve kristal haldeki katıların özelliklerini bir arada barındıran organik yapıları maddelerdir. Sıvı kristaller (LC) kristalin, optik ve elektrik anizotropi özelliğini, sıvı fazın ise moleküler hareket ve akışkan özelliğine sahip olan mesofazlardır. Sıvı kristaller hem sıvı gibi akabilme hem de bazı fiziksel özellikler bakımından katılar gibi davranabilme özelliklerine sahiptirler. Farklı faz özellikleri sergileyen bu materyallere mezogen ve bu mezogenlerin meydana getirdikleri fazlara da mesofaz denir [32].

Mesofaz Yunanca ara faz demektir. Şekil 2.2'de sentezlenen ilk sıvı kristal moleküllerinden 4-Siyano-4'-pentilbifenil (5CB) için; kristal yapı, sıvı kristal ve sıvı maddelerin geçişleri ve düzenlenme şekilleri gösterilmektedir [33].



Şekil 2. 2 5CB sıvı kristalinin fazları ve fazlar arası geçiş [34].

Katı fazlarda düzen parametresi bire eşittir çünkü katılar kusursuz kristallerdir. Ancak kendine ait bir düzeni olmayan sıvı fazlarda böyle bir parametreden söz edilemez. Sıvı

kristallerde ise, moleküller katıda olduğu gibi bir sınırlamaya uymamalarına rağmen molekülleri n olarak adlandırılan bir ortak eksende hareket ederler. Bu durum anisotropi olarak adlandırılır ve dış alanda düzenleme, çift kırınım, elastikiyet, iletkenlik, viskozite gibi özelliklerin ortaya çıkmasını sağlar.

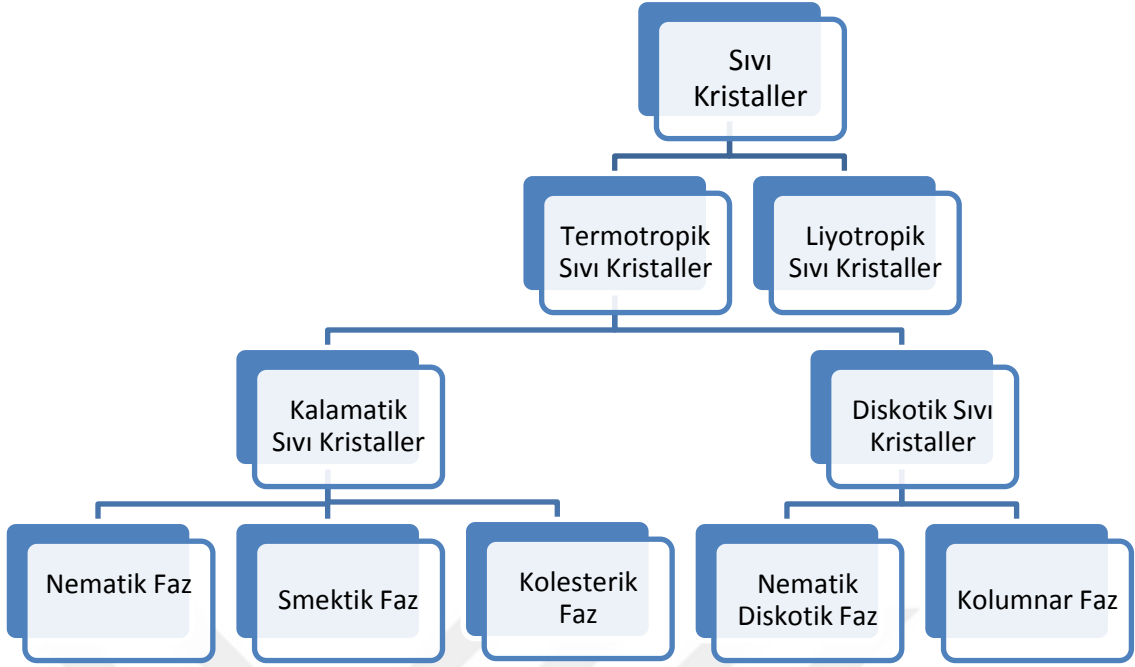
Çubuk şekilli yapı bloklarından oluşan nematik fazın dikey bir n vektörü doğrultusunda yönleneceği Şekil 2.3’de gösterilmektedir.



Şekil 2. 3 Dikey n vektörü doğrultusunda yönlenecek nematik faz [35].

2.2 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller farklı türlerde molekül formları içerirler (Şekil 2.4). Bunlar, bu fazlarında moleküllerinin sıralanışına ve düzenlenmesine göre çeşitli gruplara ayrılmaktadırlar.

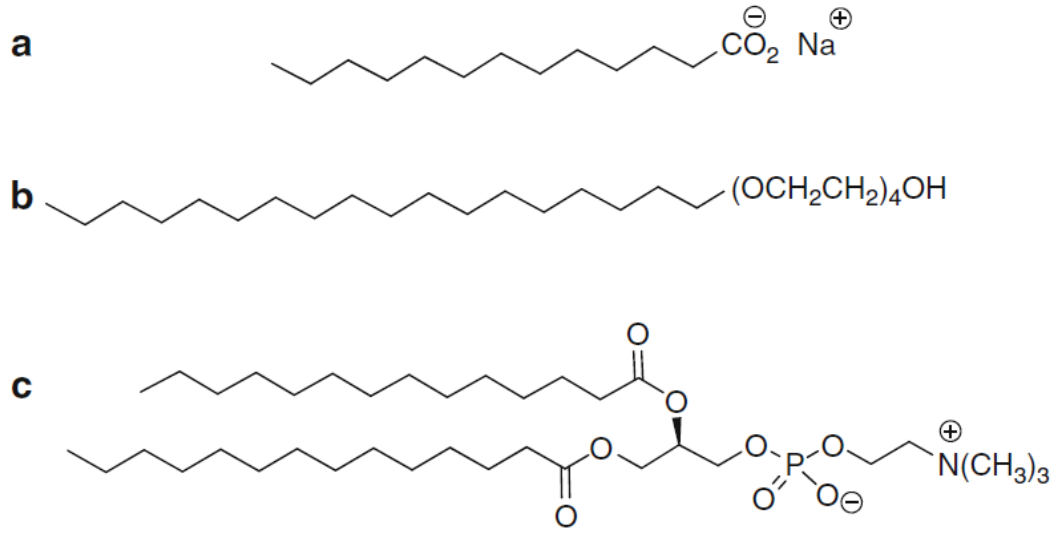


Şekil 2. 4 Sıvı kristallerin sınıflandırılması

Sıvı kristaller temelde termotropik sıvı kristaller ve liyotropik sıvı kristaller olmak üzere iki gruba ayrılır. Termotropik sıvı kristallerin temeli molekül, liyotropik sıvı kristallerin ise misellerdir. Termotropik sıvı kristaller sadece belli bir sıcaklık aralığında belirginleşirken, liyotropik sıvı kristaller hem belirli bir sıcaklık hem de belirli olan bir konsantrasyonda belirginleşirler [33].

2.2.1 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller misel yapıya sahiptir. Çözücü ve amfifilik molekül olmak üzere iki kısımdan meydana gelirler. Amfifilik moleküller, lipofilik/hidrofilik ve lipofobik/hidrofobik olmak üzere iki bölüme ayrılır. Hidrofilik polar baş grup su ile etkileşirken, ona takılı bulunan hidrofobik kuyruklar ise bir araya gelerek kümelenirler. Ortaya çıkan bu yapı "misel" olarak adlandırılır. Liyotropik sıvı kristaller için tipik molekül yapıları Şekil 2.5'te verilmiştir.

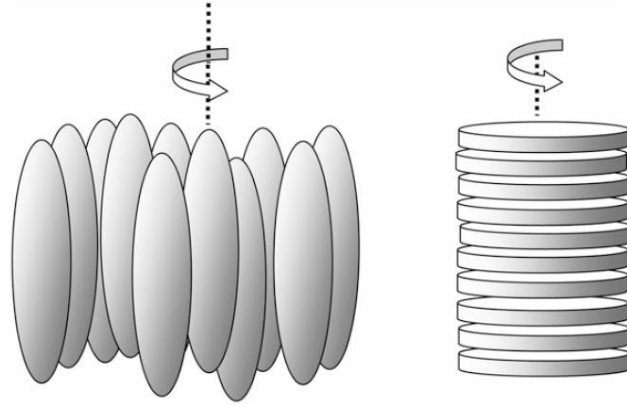


Şekil 2. 5 Liyotropik sıvı kristaller için bazı tipik molekül yapıları a) anyonik yüzey aktif madde (YAM), b) non-iyonik YAM, c) katyonik YAM [36].

2.2.2 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristallerde arafaz sıcaklık etkisiyle gözlemlenir. Termotropik sıvı kristaller mesofazın meydana geliş şekline göre enansiyotropik ve monotropik olarak iki kısma ayrılır. Sıvı fazdaki maddenin soğutulmasıyla ortaya çıkan mesofaza “monotropik” denir ve termodinamik yönden kararsızdır ancak mesofaz hem sıcaklığın artırılmasıyla hem de soğutulmasıyla görülebiliyor ise “enansiyotropik” olarak adlandırılır [33].

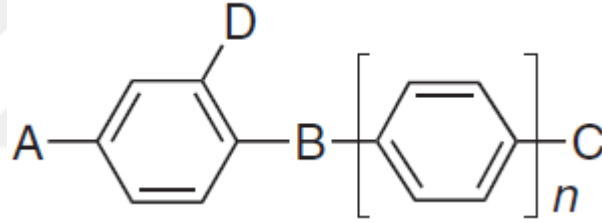
Molekül geometrilerine göre termotropik sıvı kristaller diskotik (disk şekilli) ve kalamitik (çubuk yapılı) olmak üzere iki farklı yapıdadırlar. Şekil 2.6’da termotropik LC’lerin çubuk yapılı moleküllerin tabakalar şeklinde, disk yapılı moleküllerin kolon şeklinde yapılar oluşturmaları gösterilmektedir.



Şekil 2. 6 Termotropik sıvı kristallerde moleküllerinin düzenlenmeleri [37].

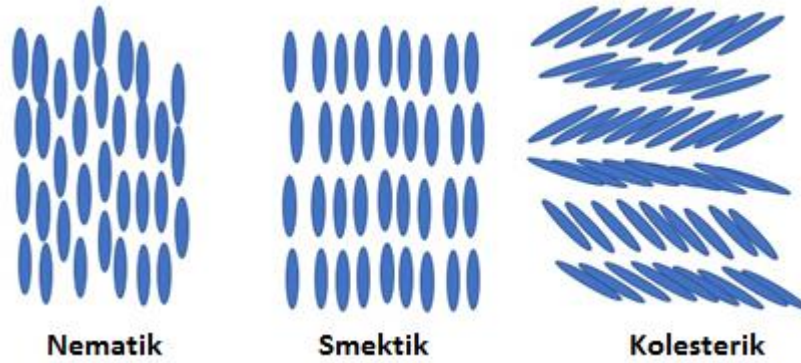
2.2.2.1 Kalamitik (Çubuk Yapılı) Sıvı Kristaller

Çubuk şeklindeki moleküller sert bir çekirdekten meydana gelir. Bu çekirdeğe bağlı alifatik zincir bulunur [37].



Şekil 2. 7 Kalamitik mesogenler için genel molekül yapısı

Şekil 2.7’de A ve C yan zincirleri, B bağlantı gruplarını, D ise yan grupları ifade etmektedir. Çekirdek yapı ne kadar uzun ise erime noktası o kadar yükselir.



Şekil 2. 8 Termotropik sıvı kristallerin dizilimi

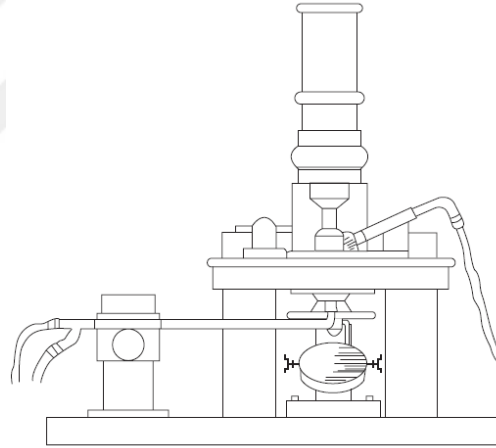
2.3 Sıvı Kristal İnceleme Metodları

Elde edilen maddenin sıvı kristal özellik gösterip göstermediği Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazları kullanılarak incelenebilir.

2.3.1 Polarizasyon Mikroskobu

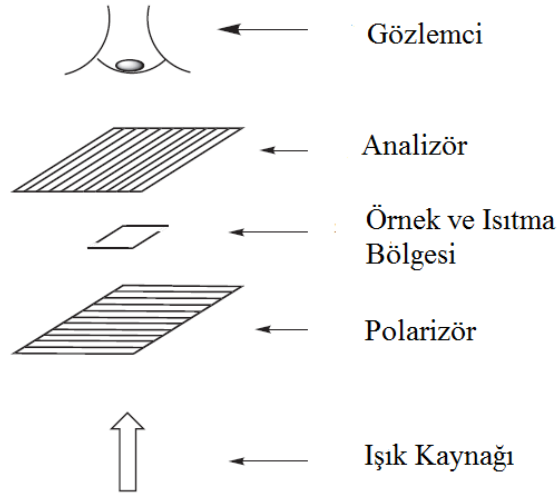
Otto Lehmann tarafından tasarlanmıştır ve uygulaması geliştirilmiştir, Reinitzer tarafından da kullanılmıştır. Reinitzer kendi keşfi olan sıvı kristallerini incelemek amacıyla kullanmıştır.

Şekil 2.9'de tarihte ilk sıvı kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan PM'un şematik gösterimi verilmiştir. Özgün sıvı kristal motifleri tekstür olarak adlandırılır. PM sıvı kristallerin tekstürlerinin incelenmesinde kullanılır.



Şekil 2. 9 İlk sıvı kristalleri incelemede kullanılan Lehmann'a ait polarizasyon mikroskobunun şematik gösterimi [38].

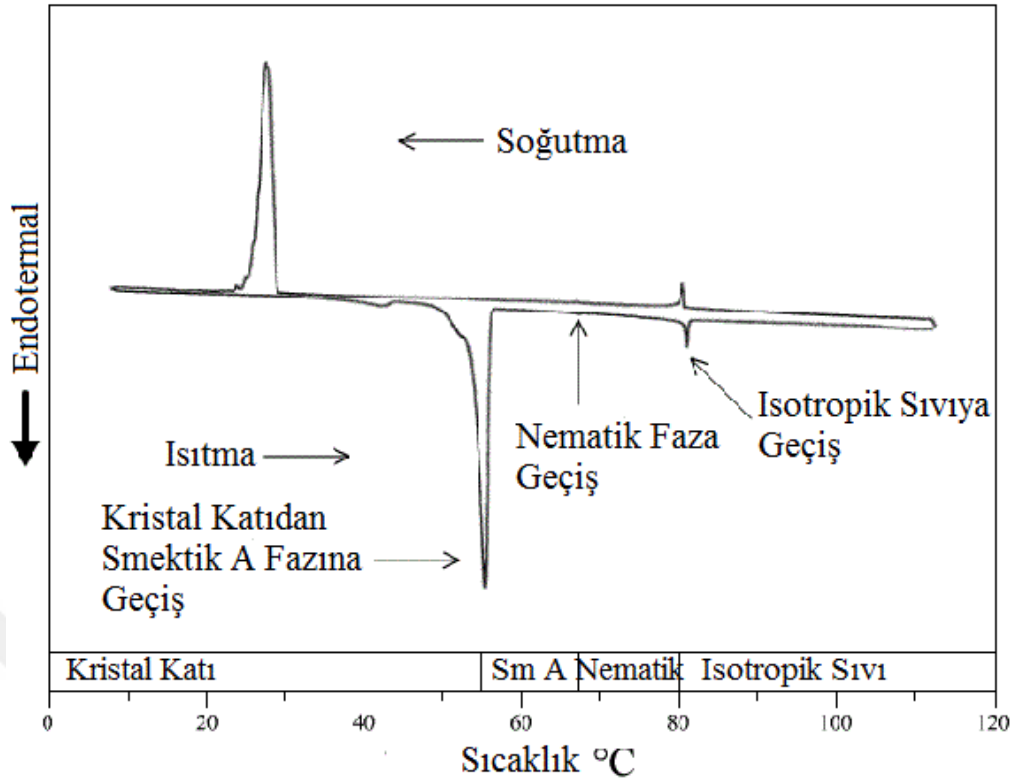
Şekil 2.10'da görüldüğü gibi PM; analizör, örnek bölgesi, polarizör ve ışık kaynağı olmak üzere dört ana bileşenden oluşmaktadır.



Şekil 2. 10 Isıtma bölgesi polarizasyon mikroskobunun şematik gösterimi.

2.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC cihazı sıvı kristallerin faz değişim sıcaklıklarının belirlenmesinde kullanılır. Cihazın çalışma prensibi; örneğin ısıtılması, soğutulması veya sabit sıcaklıkta tutulması esnasında soğurulan veya salınan enerjinin ölçülmesidir. DSC faz geçiş sıcaklıklarının yanında, termodinamik özelliklerin belirlenmesi, saflık kontrolü gibi tayinlerde de kullanılabilir. Şekil 2.11’de örnek olarak 8OCB sıvı kristalinin DSC termogramı verilmiştir.



Şekil 2. 1180CB sıvı kristali için alınan faz diyagramlı DSC termogramı

Termogram incelendiğinde, 55 °C de katı fazdan smektik A fazına geçiş, 67 °C de neredeyse seçilemeyen smektik A → nematik faz geçişi görülmektedir. Son olarak 80 °C de nematik fazdan sıvı faza geçiş gözlenmektedir. Termogramda da görüldüğü üzere elde edilen maddenin sıvı kristal özellik gösterip göstermediği DSC ile kolayca tayin edilebilmektedir.

2.4 Karışımlar ve kompozitler

Uygulamalar için sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıklarını bilmek oldukça önemlidir. Ancak tek bir sıvı kristalinde geçiş sıcaklık aralıkları oldukça sınırlıdır. Cihazların çalışması için en uygun koşullar sağlanmalıdır ki bu genelde donmayı engellemek için düşük erime noktası ve uygulama esnasında fiziksel özelliklerdeki değişimi en aza indirmek için yüksek aydınlanma noktasıdır. Bu noktada ise sıvı kristal kompozit maddeler hazırlanarak istenilen koşullar elde edilebilir.

Elektro-optik cihazlarda tercih edilen sıvı kristallerin bazı spesifik özelliklere sahip olması istenir. Geniş bir faz aralığı aranan ilk özelliktir.

Sıvı kristallerin fiziksel özellikleri birçok farklı metot ile değiştirilebilir. Bunların en başında, çeşitli kimyasal bağlar veya gruplar sıvı kristalin belli bölgelerine yerleştirilebilir. Siyanobifenil homolog serisinin nCB (n=1,2,3...) n sayısındaki değişim anizotropi, vizkozite, moleküler büyüklükler ve diğer birçok parametrenin değişmesine sebep olur [39]. Bunların dışında moleküler sentez yöntemleriyle, başka fiziksel prosesler uygulanabilir. Bunların içinde en çok tercih edilenler, karışımlar, dye-doped sıvı kristaller ve polimerde dağılmış sıvı kristaller gelir.

2.4.1 Karışımlar

Sıvı kristallerin çoğunluğu iki veya daha fazla mezogenin ötektik karışımından meydana gelir.

Çoğu teknolojik uygulamalarda ve biyolojik sistemlerde kullanılan sıvı kristaller saf değildir. Genelde içerisinde bir adet sıvı kristal ve iki ya da daha fazla madde bulunur. Polimerler ve kolloidal partiküller gibi diğer materyallerle karıştırılmış sıvı kristal karışımlarının ilginç fiziksel özellikleri ve geliştirilebilirlik potansiyellerinden dolayı tüm detaylarıyla incelenmiştir. Yüksek mezogen konsantrasyonlu bir karışım homojen kalabilir ve saf bir malzeme gibi davranabilir [40].

Son zamanlarda yapılan, karbon nanotüpler dağıtılmış sıvı kristallerin çalışmaları ise hem akademide hem de endüstride oldukça ilgi çekici bulunmuştur. Çünkü saf sıvı kristallerin veya karışımlarının göstermediği özellikleri göstermektedirler. Sentez değişkenlik ve homojenlik derecesi açısından karbon nanotüpler diğer nanomalzemelere göre daha net sonuçlar vermektedir [41].

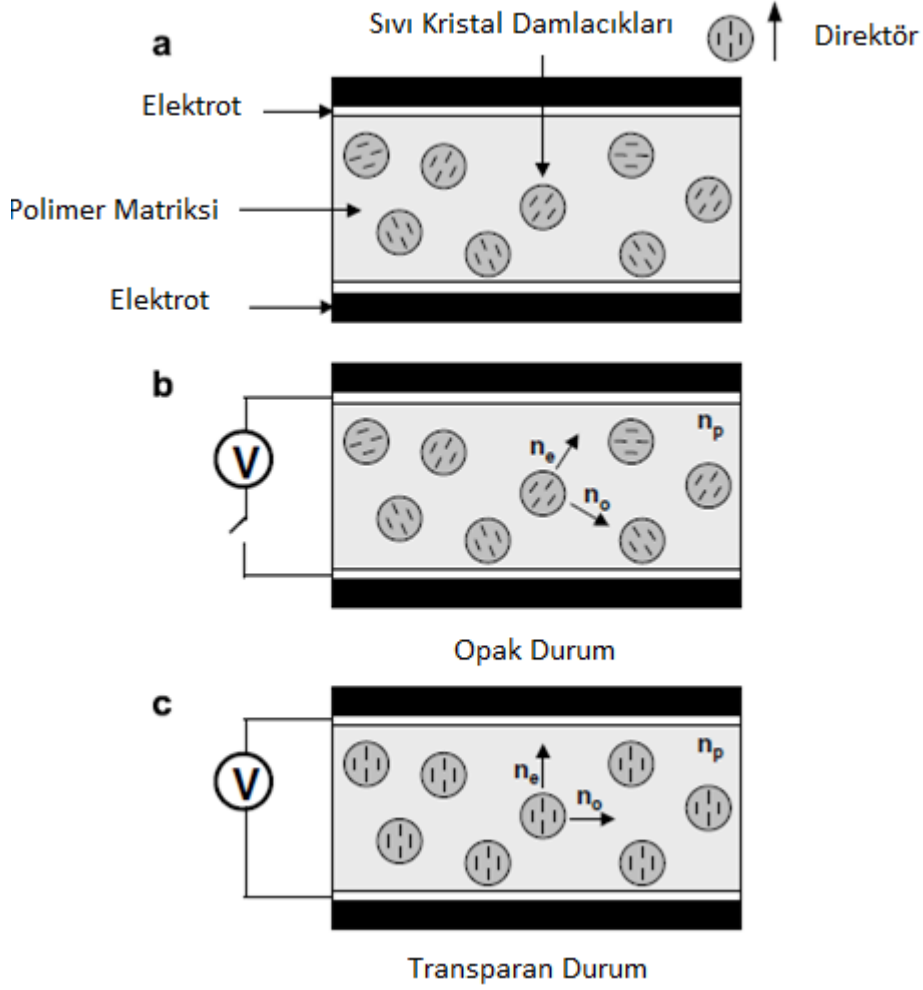
2.4.2 Dye-doped (boyanmış) sıvı kristaller

Dye-doped sıvı kristaller çeşitli dikroik boya ile oluşturulur ve neredeyse tüm kromatografik dalga boylarını kapsar. Bu farklılık elektro-uyarımli akıllı tekstil ürünlerinde kullanım açısından tercih edilmesinin nedenidir [42].

2.4.3 Polimerde dağılmış sıvı kristaller

Polimerde dağılmış sıvı kristal (PDLC) malzemeler, akıllı ürünlerde, elektro-optik malzemeler gibi birçok farklı alanda kullanılmaktadır [43], [44]. Özellikle PDLC de tercih

edilen sıvı kristallerin (LC) kendine has özellikleri, bu LC lerin elektro-optik özelliklerinin bulunması için önemli bir faktördür. Oluşma sürecine bakacak olursak, PDLC ler mikro boyuttaki LC damlacıklarının sürekli (continius) bir polimer matrisinde dağılması yöntemidir. PDLC ler kompozit malzemelerdir. Hem katı polimerlerin hem de akışkan olan sıvı kristallerin boyutuna, şekline, yoğunluğuna, yönlenme konfigürasyonuna, polimerlerin konsantrasyonuna ve yapısına göre değişkenlik gösterebilirler. PDLC kompozit filmleri elektrotlar arasına yerleştirilir. Elektrotların yüzeyi sıvı kristalle temas halindedir ve bu sıvı kristal moleküllerinin bir yönde dizilebilecekleri şekilde hazırlanırlar. Kullanılan elektrotlar, geçirgen iletken indiyum kalay oksittir (ITO). İlk basamakta hazırlanan ürün şeffaf renkte gözükür ancak karışım süreci içerisinde giderek matlaşır. Burada gerçekleşen sıvı kristal molekülleri ile polimerin uzun zincirlerinin birbirlerinden ayrılmasıdır. Ayrılan sıvı kristal molekülleri ufak damlacıklar oluşturur. Bu damlacıkların görevi, polimer molekülleriyle birleşmesine engel olmaktır. Damlacıkların geliş güzel yönelmiş optik indisleri, dış alanın (elektromanyetik, termal, mekanik) yokluğunda, kristal-polimer etkileşimlerine bağlıdır ve bu sebeple gelişigüzel dağılım kabul edilir. Gelişigüzel yönelmiş olan bu damlacıklara gelen ışık kırılır, yansır ve büyük bir saçılmaya sebep olur. Işık, polarize olmayan bir ışıktır. Bu sayede PDLC filmi donuk bir görünüm alır. Ancak herhangi bir dış alan uygulanırsa, sıvı kristal damlacıkları yönelmekte ve damlacıkların kırılma indisinin polimer matriksinin kırılma indisi ile birleşmesinden dolayı saydam görünmektedir. Kısaca PDLC filmleri dış alan altında saydam, dış alan kaldırıldığında ise ışığı yansıtıcı (dağıtıcı) özellik gösterir ve donuk bir görünüme sahip olur. Burada uygulanan dış alan (elektrik alan) sıvı kristal damlacıklarını saçılmasız olarak veya saydam olarak hizalar.



Şekil 2. 12 a) Nematik sıvı kristal temelli PDLC kompozit filmi b) elektrik alan yokluğunda c) elektrik alan varlığında sıvı kristal damlacıklarının yönlenmesi.

2.4.3.1 Polimerde dağılmış sıvı kristallerin hazırlanma yöntemleri

Üç adet yaygın kullanılan farklı yöntemle hazırlanabilmektedirler. Çözücü basamaklı faz ayrımı (SIPS), polimerizasyon basamaklı faz ayrımı (PIPS), sıcaklı basamaklı faz ayrımı (TIPS) [45], [46].

Çözücü basamaklı faz ayrımı yönteminde, istenilen oranlarda hazırlanan polimer ve sıvı kristal karışımındaki çözücünün buharlaştırılarak uzaklaştırılmasıyla polimer -sıvı kristal fazları birbirinden ayrılmaya başlar, ve çözücünün tamamının buharlaşmasıyla damlacıklarının büyümeleri biter ve iki faz birbirinden ayrılmış olur.

SIPS yönteminde, çözücünün ortamdaki uzaklaşma hızı PDLC nin yapısal özelliklerinin belirlenmesinde oldukça önemlidir [47]. Yavaş buharlaşma, daha büyük LC damlacıkları oluştururken hızlı buharlaşan çözücüler daha düşük LC damlacıklarını oluşturur.

Polimerizasyon basamaklı faz ayrımı yönteminde, sıvı kristal monomer içerisinde çözünür, sonrasında termal veya fotokimyasal yöntemlerle polimerizasyon olayı başlatılır. Bu aşamada sıvı kristal damlacıkları oluşmaya başlar ve faz ayrımı olur. Polimerlerin katılaşması sırasında damlacıkların boyutu büyür ancak polimerin tamamı katılaşmadığında bu büyüme biter. Bu yöntemde SIPS yönteminde olduğu gibi sıvı kristal damlacıklarını etkileyen faktörler vardır. Bunlar polimerin sertleşmesini sağlayan küreleşme sıcaklığı ve bileşenlerin türü ile oranıdır [48].

Termal basamaklı faz ayrımı yönteminde polimer-sıvı kristal karışımı polimerin erime noktasından daha yüksek bir sıcaklığa getirilir ve karışım soğutulur. Bu esnada faz ayrımı olur. Sıvı kristal damlacıkları, sıcaklık, polimerin camı geçiş sıcaklığına denk gelene kadar büyür. Damlacıkların boyutu, SIPS yöntemindeki gibi buharlaşma hızına bağlı olarak değişir [49].

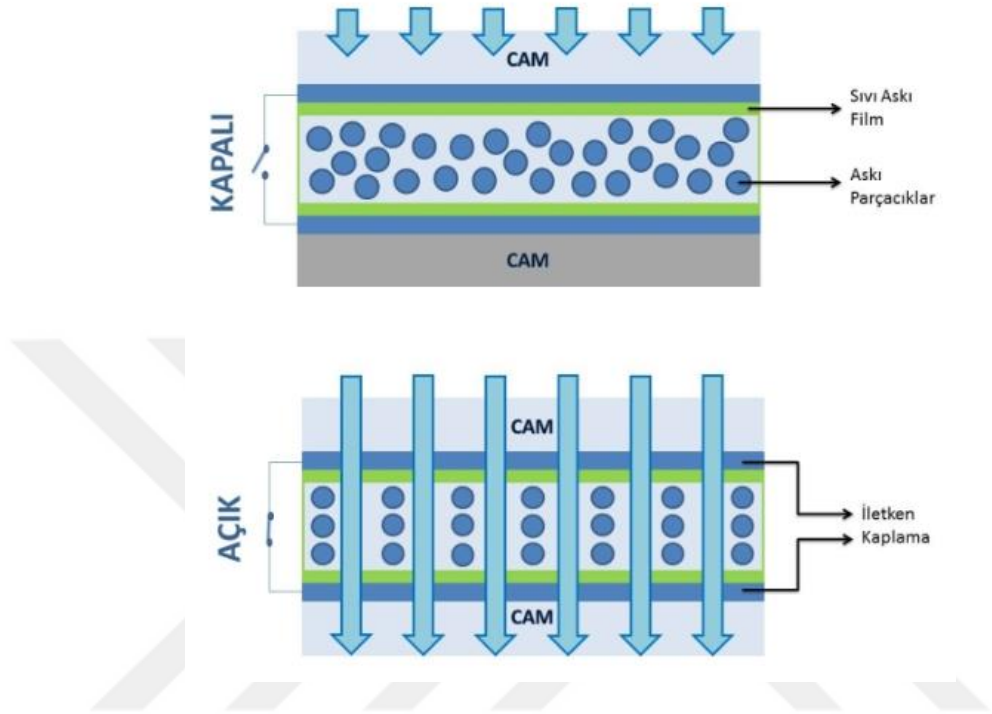
PDLC kompozit filmlerinin elektro-optik özellikleri, kullanılan polimerin özelliklerine, hazırlanma metoduna, sıvı kristal türüne, miktarına ve LC damlacıklarının homojen dağılım boyutuna bağlıdır.

2.4.3.2 PDLC lerin uygulama alanları

PDLC malzemelerin fiziksel özellikleri, optik ve elektro-optik özellikleri onları endüstride ilgi çekici kılmıştır. Bunları optoelektronik malzemeler olarak da adlandırabiliriz ve gösterge endüstrisinde kullanılan farklı özelliklere sahiptir. Cevap verme süreleri, anahtarlama voltajı ve kontrastın haricinde malzeme hazırlama yöntemleri ve eşsiz optik özellikleri gibi farklılıklarıyla ilgili çalışmalar günümüzde artmaktadır [50].

Piyasada akıllı camlar olarak adlandırılan PDLC ler düşük molekül ağırlığına sahip sıvı kristallerin polimer matrisinde yayılmasıyla elde edilir. Akıllı cam sistemlerinde tercih edilen termotropik sıvı kristaller katı maddenin sıcaklığının yükseltilmesiyle veya sıvı malzemenin sıcaklığının düşürülmesiyle elde edilir ve bu maddeler doğrusal olduğu kadar doğrusal olmayan optik özelliklerinden dolayı daha fazla ilgi çeken, çalışma yapılan ve kullanım alanına sahip olan sıvı kristallerdir [51]. Bu sebeple sıvı kristallerin farklı yapılarının incelenmesi fiziksel özelliklerinin belirlenmesi konusunda bilimseme araştırma sayısı oldukça artmıştır. Yeni dönem PDLC lere dış alan (elektrik alan) uygulandığında optik özellikleri farklılaşmaktadır. Akıllı cam sistemi dediğimiz bu yeni sistemlerde

elektrik alan altında sıvı kristaller polimer matrisi içerisinde gelişigüzel yerleşir ve sistem ışık tutulduğunda donuktur. Alçak elektrik alan uygulandığında bile, bu sıvı kristaller ışığın geçmesine izin verir. Bu durumda, akıllı cam sistemleri transparan bir hal alır. (Şekil 2.13).



Şekil 2. 13 Akıllı cam şematik gösterimi, ON-elektrik alan varlığında, OFF-elektrik alan olmadığında [51].

KROMATOGRAFI

3.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi

Temel olarak kromatografi, karışımı oluşturan bileşenlerin, fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki farklardan yararlanılarak bileşenlerin birbirinden ayrılması yöntemidir. Ayrılması istenen bileşenlerin göç etme hızlarının farklı olmasından yararlanır bunun için katı bir sabit faz (stasyoner faz) ve sabit fazın üzerinde hareket edecek olan mobil faz kullanılır. Bu yöntemi kullanabilmek için ilk denemeler 1800'ü yıllarda Runge tarafından yapılmıştır. 1900'ü yılların başlarında ise bitkilerin bileşen analizini yapmak için Tswett tarafından kullanılmıştır. Tswett, Varşova'da yaptığı konuşmada ilk kez bu kromatografi yönteminden bahsetmiş ve o dönemde çığır açmıştır. Tüm bu çalışmalara rağmen kromatografi yönteminin asıl önemi ayırma ve saflaştırma işlemleri yapılmaya başlanıldığı zaman öne çıkmıştır. İlk etaplarda sadece renkli maddeler üzerinde uygulandığından Latince renkli bileşenleri ayıran anlamına gelen kromatografi adı verilmiştir [52].

3.2 Kromatografi Çeşitleri

Çalışmanın şekline göre kromatografi çeşitleri bulunmaktadır. Bunlar;

- a) Kolon kromatografisi
- b) Kağıt kromatografisi
- c) İnce tabaka kromatografisi

d) Gaz kromatografisi yöntemleridir.

3.2.1 Gaz Kromatografisi (GK)

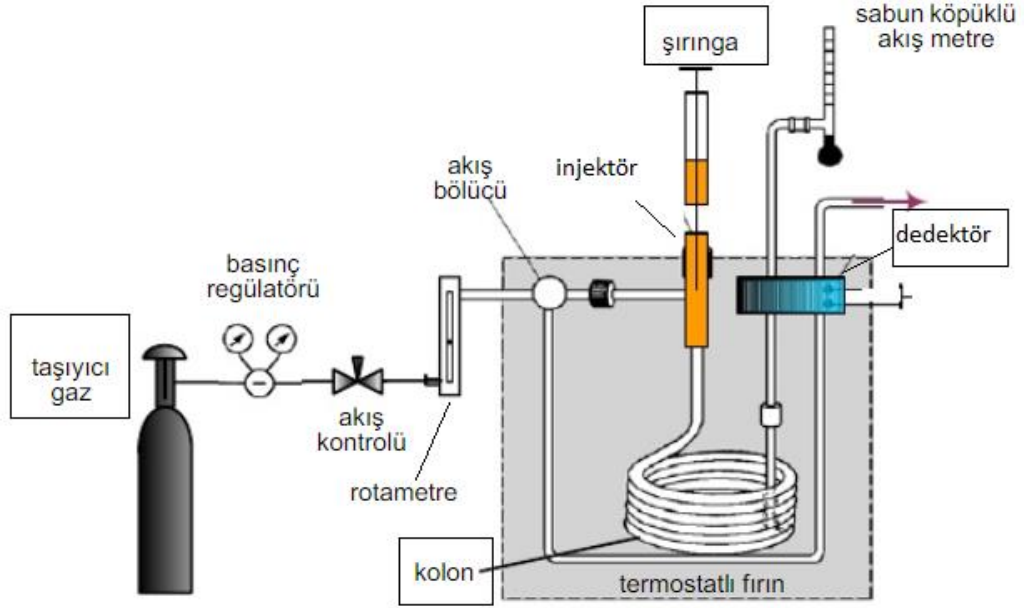
Ayrılması istenilen bileşenlerin içerisinde gaz fazında bulunan ve basitçe buharlaştırılabilen maddelerin birbirlerinden ayrılması için gaz kromatografisi metodu kullanılır. Taşıyıcı faz olarak tercih edilen inert gaz aracılığıyla madde kolon içerisine gönderilir ve analiz edilir. Gaz-katı ve gaz-sıvı kromatografisi olmak üzere iki farklı türü bulunmaktadır [53].

Gaz-katı kromatografisinde; durağan faz olarak belirlenen katı maddenin üzerinde analitlerin yapılarından dolayı farklı miktarda fiziksel desorpsiyonları sonucu tutulması esası geçerlidir. Ancak bu yöntemin bazı eksiklikleri bulunmaktadır. Örneğin; polar moleküller kısmi tutulmaya uğramalarından ve adsorpsiyonlarının doğrusal olmaması sonucu ayrılma tepelerinin kuyruk oluşturduğundan uygulama açısından kısıtlanır. Bu sebeplerden dolayı gaz-katı kromatografisi yöntemi düşük molekül ağırlıklı maddelere uygulanması dışında çok fazla tercih edilmemektedir.

Gaz – sıvı kromatografisi ise; inert olan katı malzeme yüzeyinde tutulan sıvı faz içinde analitin dağılması esastır. Bu yöntem 1941 yılında sıvı-sıvı dağılma kromatografisini geliştiren A. J. P. Martin ve R. L. M. Synge tarafından gaz-sıvı kromatografisi kavramı olarak ilk kez literatüre kazandırılmıştır. Bu konuda çalışmalarından dolayı 1952 yılında Martin ve Synge bilim adamları Nobel kimya ödülünü kazanmıştır.

3.2.1.1 Gaz Kromatografi Cihazının Bileşenleri

Tipik bir gaz kromatografi cihazının temel bileşenleri gösterilmektedir (Şekil 3.1).



Şekil 3. 1 Gaz kromatografi cihazının bölümleri

3.2.1.1.1 Taşıyıcı Gaz Kaynağı

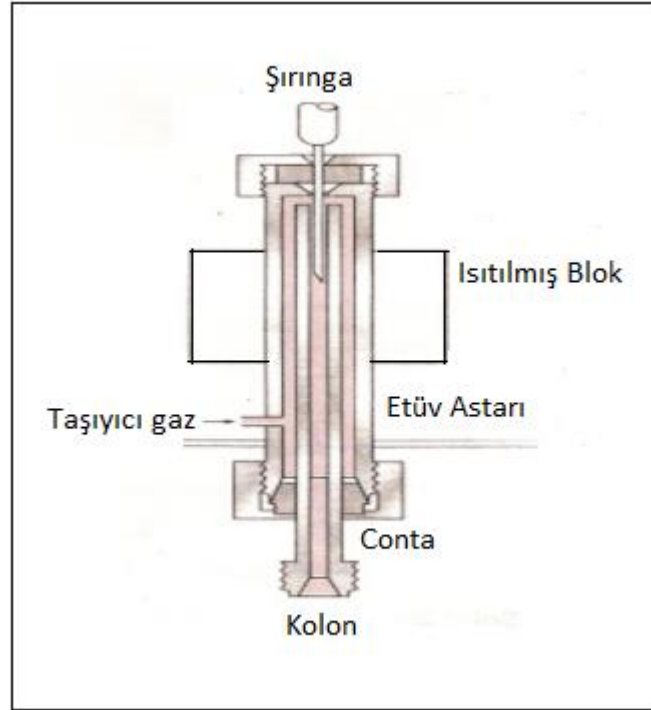
Taşıyıcı gaz olarak, inert olan helyum, argon, azot gibi gazlar tercih edilir. Dedektör tipine göre kullanılacak olan taşıyıcı gaz seçilir. Basınç ayarlayıcılar, göstergeler ve akış ölçerler gaz kaynağında ve gazın akış hızında yapılacak değişiklikleri incelemeyi sağlayan diğer materyallerdir. Ayrıca taşıyıcı gaz sisteminde moleküler elek kullanılır ve safsızlıkların önlenmesi amaçlanır.

3.2.1.1.2 Numune Enjeksiyon Sistemi

Kolonun verimliliğinin yüksek olması için, numunenin uygun hacimde ve hızlı sisteme enjekte edilmesi gerekmektedir. Hacimce fazla numunenin, sisteme yavaş enjekte edilmesi bant genişlemesine neden olur, ayrılma iyi olarak gerçekleşmez ki bu istenmeyen bir durumdur. Sisteme enjekte edilecek numune hacmi 20 μ L ile birkaç yüz nanolitre arasında değişmektedir. Buharlaştırıcı bölmeye numune bir septum içerisinden geçirilerek mümkün olduğunca hızlı olarak gönderilir.

Gönderilen örnek miktarının kolona giren miktarına oranı splitt oranı denir. Splittless enjeksiyon yöntemi çok düşük konsantrasyonlu bileşiklerin incelenmesi için kullanılır.

Enjeksiyonda numunenin neredeyse tamamı kolona ulaşır. Akış bölücüsü, numune enjeksiyonu ve kolona transferi boyunca kapalıdır. Numune kolona girdiği anda akış bölücüsü kalan örnek buharını boşaltmak için tekrar açılır.



Şekil 3. 2 Tipik bir enjeksiyon bölgesinin şematik gösterimi

3.2.1.1.3 Kolon ve Etüvler

Gaz kromatografi tekniğinde kapiler kolonlar ve dolgulu kolonlar olmak üzere iki tip kolon vardır. Gaz kromatografi yöntemi sıklıkla kullanılmaya başlandığından beri tercih edilen dolgulu kolonlardır. Kolon malzemesi cam, paslanmaz çelik veya teflon olabilir.

Dolgulu kolonlar: Kolon boyu ve çapı içine doldurulacak olan durağan faza göre seçilir. Genellikle kolon boyları 1-4 m ve iç çapı 2-4 mm şeklindedir [54]. Kolonlar yerleştirilmeden önce sarımlar yapılarak bobinler haline getirilir bunun amacı sıcaklığı sabit tutmak ve uzun kolonları etüv içine yerleştirebilmektir [53]. Dolgulu kolonlar için katı destek malzemeleri küçük küresel taneciklerdir (Şekil 3.3). Chromosorb P, C22, ve Sterchamol ticari adı ile satılan destek malzemeleri polar maddeler için uygun olmadığından dolayı kullanım alanı sınırlıdır. Diğer bir çeşit destek malzemesi

Kizelguhr'dur ve Chromosorb W, Celite, Embacel ve Celaton adları ile satılmaktadır. Aktivitesi diğerlerine göre daha az olduğundan yaygın olarak kullanılırlar.

Kapiler Kolonlar: Kolon uzunlukları 10 ila 50 m arasında değişebilir. İç çapları 0.3-0.5 mm arasındadır. Kapiler kolonlarda basınç düşmesi ihmal edilebildiğinden dolayı oldukça uzun kullanılabilirler. Kapiler kolonların kapasitesi, tüpün içini grafit, metal oksit veya silika gibi poröz bir madde ile kaplayarak artırılabilir (Şekil 3.3).



3.2.1.1.4 Dedektörler

Gaz kromatografisi uygulamalarında farklı çeşitlerde dedektör kullanılmaktadır. Çizelge 3.1'de gaz kromatografi çalışmalarında yaygın olarak kullanılan dedektör çeşitleri ve bu dedektörlerin çalışma hassasiyetleri verilmiştir [53].

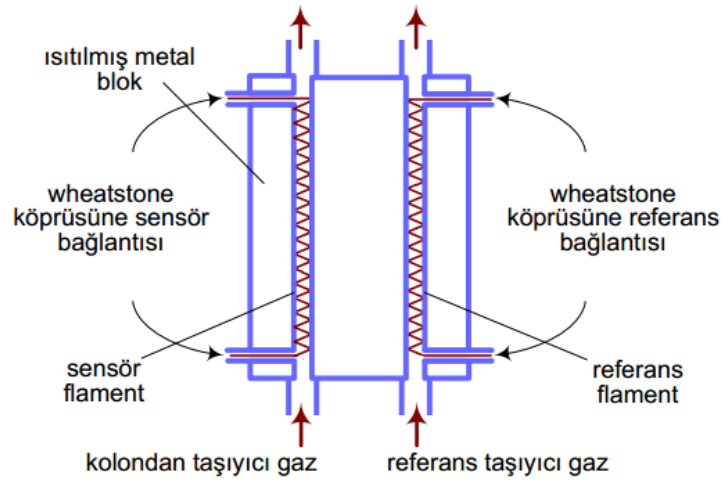
Çizelge 3. 1 Tipik bazı gaz kromatografisi dedektör çeşitleri ve hassasiyet miktarları [55].

Dedektör Tipi	Çalışma Alanı	Hassasiyet
Termal İletkenlik Dedektörü (TCD)	Genel	500 pg/mL
Alev İyonizasyon Dedektörü (FID)	Hidrokarbonlar	1 pg/s
Nitrojen Fosfor Dedektörü (NPD)	N ve P içeren örnekler	$10^{-11} - 10^{-12}$ (g/mL)
Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)	Halojenli hidrokarbonlar	5 fg/s
Atomik Emisyon Dedektörü (AED)	Element seçici	1 fg
Foto İyonizasyon Dedektörü (PID)	Gaz ve Buhar Bileşikleri	0,002-0,2 µg/L

3.2.1.1.4.1 Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD)

Katarmetre olarak termal iletkenlik dedektörü gaz kromatografisi çalışmalarında ilk kullanılan dedektördür. Uygulama esnasında akan gazın içerisinde bulunan analit moleküllerinden olan ısısal iletkenlik değişimi esasına dayanır. Bu dedektör çeşidinde, hassas bölüm elektrikle ısıtılan ince bir platin, altın, tungsten tel veya yarı iletken bir termistördür ve sabit elektrik gücünde sıcaklığı çevresindeki gazın termal iletkenliğine bağlıdır [53].

Şekil 3.4'te TCD dedektör çeşidinin genel bir şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 3. 4 TCD'nin şematik gösterimi [55]

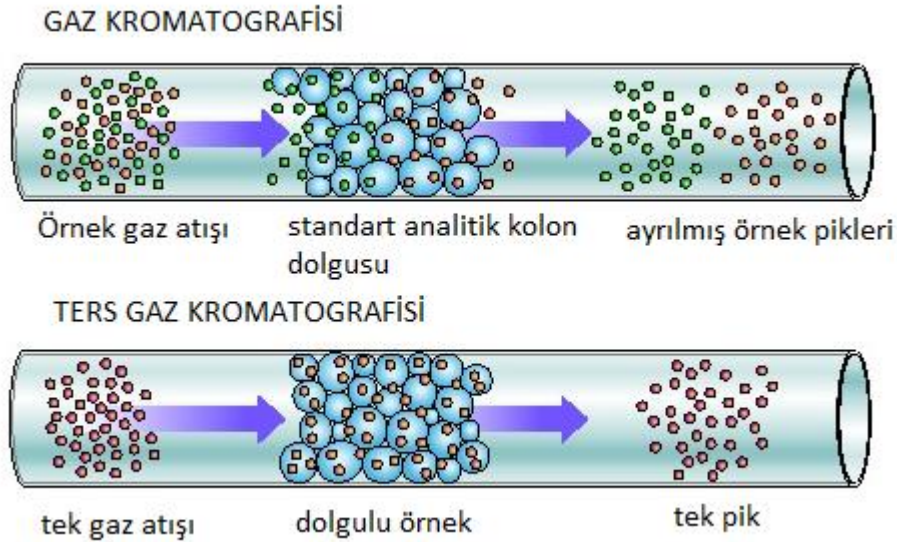
Kromatografi analizlerinde genellikle iki dedektör beraber kullanılmaktadır. Birinci dedektör taşıyıcı gazı analiz ederken, diğer dedektör taşıyıcı gaz ve örneğin karışımını analiz eder. İkili dedektör sistemi gaz akış yoluna ve kolonun çıkışına kurulur. Bu şekilde taşıyıcı gazın termal iletkenliği sinyallerden çıkarıldığından, elektrik gücü, basınç ve akış hızı gibi parametrelerden gelecek olumsuzluklar en düşük seviyeye indirgenmiş olur.

İkili dedektör kullanılan sistemlerde dirençlerin karşılaştırılmasında Wheatstone köprüsü kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Taşıyıcı gazın ısı iletkenliğinde azalma ve dedektörde ısı yükselmesi, incelenen organik madde miktarı çok düşük bile olsa görülebilmektedir. Bu sebeple termal iletkenlik dedektörü kullanılarak yapılan analizlerde taşıyıcı gaz olarak hidrojen veya helyum tercih edilmelidir.

İkili dedektör kullanmanın avantajları; basitliği, geniş çapta analiz yeteneği, organik ve anorganik molekül çeşitlerine duyarlılığı ve en önemlisi numuneyi yok etmemesi olarak belirtilebilir. Dezavantajı olarak ise düşük duyarlılığından bahsedilebilir. Kılcal kolon kullanılan analizlerde sarf edilen numune miktarı çok azdır ve termal iletkenlik dedektörleri de düşük duyarlılığa sahiptirler bu sebeple tercih edilmezler.

3.3 Ters Gaz Kromatografisi (TGK)

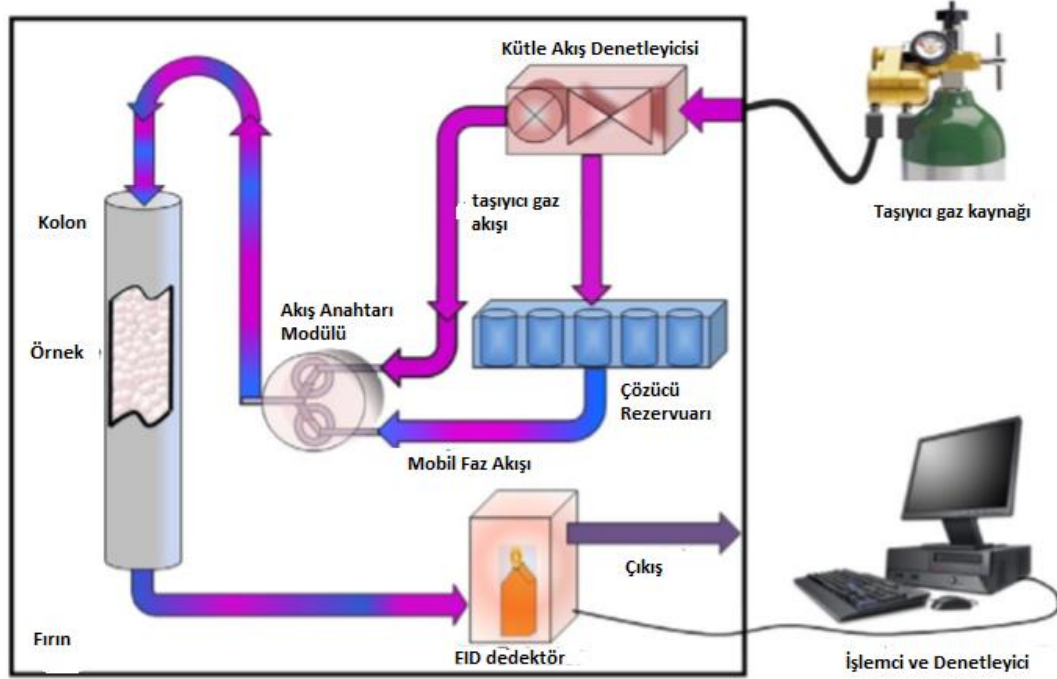
Klasik GK cihazı bir fırın, kolon, çözücü haznesi, dedektör, kütle akış denetleyici, işlemci ve denetleyiciden oluşur. Ancak GK de bobin şeklinde olan kolonlar, TGK yönteminde düz cam bir tüptür. Bazı araştırmalarda paslanmaz çelik, bakır ve teflon kolonlar da kullanılmıştır. İki kurulum arasındaki temel fark, durağan ve mobil fazın niteliğidir. TGK yönteminde, ilgilenilen örnek sabit faz olan kolona yerleştirilir. Sabit faz, kristalimsi bir toz, amorf bir bileşik, elyaflı bir kompozisyon veya viskoz bir sıvı olabilir. Bu yöntemin en büyük avantajlarından biri, özel bir numune hazırlama gerekmemesidir. Aslında, TGK metodu diğer yüzey analiz tekniklerine kıyasla minimum numune hazırlamayı gerektirmektedir. Bu nedenle, çeşitli katı formlar ve hatta yarı katı maddeler hızlı ve verimli bir şekilde tanımlanabilir. Sabit fazın katı bir form olması durumunda, teknik ters gaz-katı kromatografisi (TGKK), sabit faz sıvı ise ters gaz-sıvı kromatografisi (TGSK) olur [56], [57], [58], [59], [60].



Şekil 3. 5 Gaz kromatografisi ve ters gaz kromatografisinin şematik gösterimi

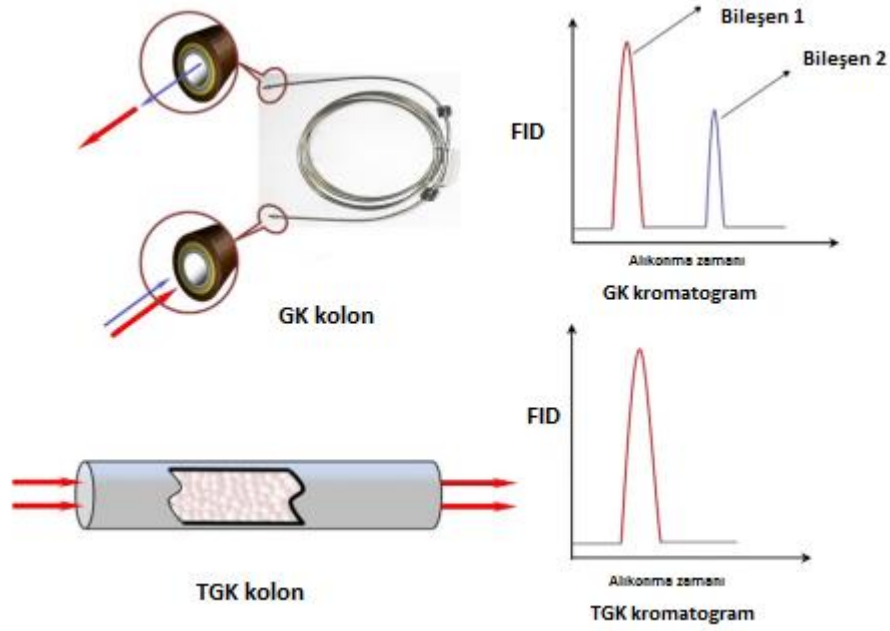
TGK yönteminde sabit fazı analiz etmek için, inert bir gaz aracılığıyla, düşük konsantrasyonlu iyi karakterize edilmiş tek bir gaz veya uçucu bir maddenin buharı enjekte edilir. Bu uçucu madde “çözücü molekülü” olarak adlandırılır. Gaz akış yönü, Şekil 3.5'da gösterilmektedir. Farklı çözücüler farklı karakteristik özelliklere sahip olabilir.

Örneğin; Polarite, asitlik, moleküler alan ve elektron verici /alıcı sayılarıdır. Sabit fazın özellikleri, iyi tanımlanmış bir çözücünün sabit fazı ile etkileşiminin alıkonma verilerinin analiz edilmesiyle belirlenebilir. En yaygın taşıyıcı gazlar helyum, argon ve azottur. TKG ölçümlerinde, sabit fazının sabit faz yüzeyinde adsorpsiyon ve desorpsiyon dengesinin kurulduğu varsayılmaktadır.



Şekil 3. 6 Tipik bir ters gaz kromatografisi (TGG) analizörünün şematik gösterimi.

GK'ne benzer şekilde, mobil faz (adsorbat) ve sabit faz (adsorban) arasındaki etkileşimler, mobil faz kolondan geçtiğinde meydana gelir. Bu etkileşimlerin niteliği ve büyüklüğü, hızı ve ardından mobil fazın tutma parametrelerini etkiler. Örneğin, alıkonma hacmi, çözücü molekülünün kolon içindeki numune üzerindeki adsorpsiyon kalitesinin ve miktarının bir ölçüsüdür. TGG ve GK kolonları ve kromatogramları arasındaki farklar şematik olarak Şekil 3.7'da sunulmaktadır. GK yönteminde (üstte), bilinen hacimdeki bir gaz veya sıvı karışım, incelenmekte olan bir sabit faz (iki bileşenli) ile çok uzun bir kolona enjekte edilir. Bileşenlerin sabit faz ile etkileşim kuvveti arasındaki farklar, kolon boyunca ilerlerken ayrılmalarına neden olur. Bununla birlikte, TGG yönteminde (altta), alıkonma zamanı, kısa bir kolona yapılan her bir enjeksiyonda sadece tek bir pik ile tespit edilir.



Şekil 3. 7 GK ve TGK kolon ve kromatogramlarının karşılaştırılması

Seçicilik ve hassasiyet, dedektör seçimi için iki önemli faktördür. Termal iletkenlik dedektörü (TCD), bir karışımın farklı bileşenleri arasındaki termal iletkenlik farkları temelinde çalışır. Bu nedenle, çok çeşitli malzemeleri tespit etme yeteneğine sahiptir. Alev iyonizasyon dedektörü (FID), organik malzemelerin konsantrasyonlarını iyonlarının oluşması ve yıkılmasıyla ölçer. Birçok hidrokarbona karşı yüksek bir duyarlılığa sahip olmasına rağmen su, FID tarafından tespit edilemez. Her iki algılama yönteminin avantajlarını elde etmek için, TGK kurulumu birden fazla dedektör kombinasyonu ile donatılabilir. Örneğin, Newell ve Buckton, organik bir çözücü tutma analizinde yüksek hassasiyetin faydalarını sağlamak ve ayrıca laktöz deneylerinin yüzey enerjisindeki nem seviyesini ölçmek için seri olarak TCD ve FID dedektörlerini birlikte kullanmışlardır. Son araştırmalarda, TCD ve FID dedektörleri çok bileşenli çözücülerini analiz etmek için birlikte kullanılmıştır. FID göreceli ölü zamanı ölçmek için ve TCD çözücünün alıkonma süresini aynı anda ölçmek için kullanılmıştır. İki dedektör arasındaki zamansal fark düzeltilmiş alıkonma süresini verir [61], [62], [63], [64].

TGK analizleri iki kromatografik koşul altında gerçekleştirilebilir: sonsuz seyreltme ve sınırlı konsantrasyon. Sıfır yüzey kaplaması olarak da adlandırılan sonsuz seyreltme yüzey enerjisini ve partiküllerin emme ısını değerlendirme için uygundur [65]. Sonsuz

seyreltme, çok düşük çözücü konsantrasyonları anlamına gelir ve sisteme çok küçük miktarda çözücü molekülünün gönderilmesiyle elde edilir. Çözücü molekülü veya adsorbant miktarı sınırlı olduğundan, etkileşimler sadece yüzeydeki yüksek enerji bölgelerinde gerçekleşir ve bu nedenle düşük enerji bölgelerinde etkileşimlerin önemsiz olduğu varsayılmaktadır. TGK dedektörlerinin yüksek duyarlılığı (yaklaşık 10^{-9} mol), sonsuz seyreltilmiş deneyler için idealdir [66]. Bu özellik, termodinamik parametreleri belirlemek için mükemmel bir yöntem haline getiren yüksek hassasiyet avantajına sahiptir ve TGK deneylerinin çoğu bu koşul altında gerçekleştirilir [62], [67], [69]. İdeal koşullarda, hiçbir çözücü-çözücü etkileşimi hesaba katılmaz ve Henry Yasasına uyulur [68]. Bu nedenle, doğrusal bir adsorpsiyon izotermi ve simetrik (Gaussian) kromatografik bir pik beklenir [62], [63], [64], [65], [66], [67], [68], [69]. Örneğin; alkanların durağan faz ile etkileşimi için simetrik piklerin kromatografik bir diyagramı üretilmiştir [11]. Bu yöntemde ölçülen parametre alıkonma süresidir ve yüzey serbest enerjinin dağılım bileşenlerini, yüzeylerin asit-baz özelliklerini, yüzey polaritesini, aktivite katsayıları, Flory-Huggins termodinamik etkileşim parametreleri, adsorpsiyon serbest enerjisi ve yüzey heterojenitesi, yüzey aktivitesi ve adsorpsiyon entropisini belirlemek için başarıyla kullanılmıştır [70], [71], [72], [73], [74], [75].

Sınırlı konsantrasyonda ters gaz kromatografisi yöntemi, adsorpsiyon izotermelerini elde etmek için makul ve uygun bir yöntemdir. Volumetrik ölçümler kullanarak yapılan adsorpsiyon çalışmalarının dezavantajı, büyük miktarda adsorbant (duvarın adsorpsiyon etkilerini en aza indirmek için) kullanılması, daha fazla boşluk bırakması ve sonuç olarak ölü alanı en aza indirilmesiyle sonuçlanmasıdır [76]. Adsorbantın sınırlı konsantrasyonu, kromatografik sisteme yüksek miktarda çözücü molekülü ekleyerek elde edilir, bu daha sonra yüzeydeki tüm alanlarla etkileşime girer. Sonsuz seyreltme TGK sonuçlarını tamamlayıcı bilgi verir [77]. Yöntem, aşılması zor bir durum olan katıların yüzey enerjisi heterojenliğini tahmin etmek için uygulanabilir [78]. Sınırlı konsantrasyonda TGK, adsorpsiyon entalpileri ve entropileri gibi malzeme özelliklerini ve adsorpsiyon izotermelerini ölçerek yüzey alanı ve gözenekliliği incelemek için uygulanmıştır [11], [67]. TGK yöntemi klasik volumetrik ve gravimetrik yöntemlerle karşılaştırıldığında avantajı, analizlerin geniş bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilebilmesidir [66]. TGK ile “gerçek katı

yüzeylerin” enerjisini karakterize eden diğer tekniklerin kapsamlı bir karşılaştırması, TGK yönteminin hem düşük hem de yüksek çözücü buhar basınçlarında çalışabilen hızlı, etkili ve doğru bir metodoloji olduğunu göstermiştir [78], [79].

3.3.1 TGK Metodu ile Termodinamik Etkileşimlerin Belirlenmesi

Sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında bir bağlantı olduğu TGK yönteminde belirlenmiştir. Bu alaka çözücünün kolonda bulunduğu süre boyunca üzerinden geçen taşıyıcı gazın net hacmi olan alıkonma hacmi V_g ile hesaplanabilir. Sıfır kolon basıncında düzeltilmiş alıkonma hacmi olan spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 yardımıyla elde edilen termodinamik parametreler çözücü-sıvı kristal etkileşimlerini açıklamak için kullanılır. Spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 TGK yöntemiyle aşağıdaki formül yardımıyla hesaplanabilir [80], [81], [82].

$$V_g^0 = Q(t_R - t_A) \cdot J \cdot 273.2 / (T_r \cdot w) \quad (3.1)$$

Bu denklemde, Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi; t_R , çözücü için alıkonma zamanı; t_A , hava için alıkonma zamanı; J , basınç düzeltme faktörü; w , kolona doldurulan sıvı kristalin toplam kütlesi ve T_r oda sıcaklığıdır.

Yüksek molekül ağırlıklı bileşikler sabit faz olarak TGK yönteminde tercih edilir ve özellikleri bilinen ve standart bileşik olarak adı geçen maddeler buhar fazına geçirilir ve taşıyıcı gaz üzerinden kolonun içerisine gönderilir. Bu yöntemle bulunan spesifik alıkonma hacminin V_g^0 logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) arasında bir grafik çizilirse ortaya çıkan grafik alıkonma diyagramı olarak bulunur. Eğer sıvı kristalin, bir faz değişimi söz konusu değilse, bu sıcaklık aralığında, alıkonma diyagramı düz bir çizgi şeklinde çıkar.

TGK yöntemiyle, çözücü-sıvı kristal etkileşimini araştırmak için gaz-sıvı veya gaz-katı kromatografisi metodu kullanılabilir. Birinci yöntemde çözücü uygun bir sıcaklıkta kolonda sıvı hale getirilir ve üzerinden çözücü buharı geçirilir. Gaz-sıvı kromatografisiyle elde edilen Flory-Huggins etkileşim parametresi (χ_{12}^∞) ve sonsuz seyreltiklikteki aktivite katsayısı, (Ω_1^∞) çözücü-sıvı kristal etkileşimlerini açıklamaya yeterlidir. Gaz-katı kromatografisi yöntemiyle sıvı kristalin yüzey özellikleri hakkında bilgi elde edilebilir.

Flory-Huggins ve Hal Denklemi Teorisine göre sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri, χ Eşitlik 3.2 ve 3.3' e göre aşağıdaki şekilde verilir.

$$\chi_{12}^{\infty} = \text{Ln} \left(\frac{273.2Rv_2}{p_1^0 V_g^0 V_1^0} \right) - \left(1 - \frac{V_1^0}{M_2 v_2} \right) - \frac{p_1^0 (B_{11} - V_1^0)}{RT} \quad (3.2)$$

$$\chi_{12}^* = \text{Ln} \left(\frac{273.2Rv_2^*}{p_1^0 V_g^0 V_1^0} \right) - \left(1 - \frac{V_1^0}{M_2 v_2} \right) - \frac{p_1^0 (B_{11} - V_1^0)}{RT} \quad (3.3)$$

Bu denklemlerde v_2 sıvı kristalin spesifik hacmi, v_2^* sıvı kristalin karakteristik hacmi, P_1^0 çözücünün buhar basıncı, V_1^0 çözücünün molar hacmi, V_1^* çözücünün karakteristik hacmi, M_2 sıvı kristalin molekül ağırlığı, B_{11} buhar fazındaki çözücünün ideallikten sapmasına ait ikinci virial katsayı R ideal gaz sabiti ve T kolon sıcaklığıdır.

χ' ın konsantrasyona epeyce bağımlı olduğu bazı sistemler için χ' ın gerçek tanımı kullanılmaz ve χ' ın v_2 ile arasındaki ilişkiyi açıklamak için yeni denklemler türetilir. Flory-Huggins teorisi araştırılan maddelerin özelliklerinin belirlenmesinde hem anlaşılabilir hem de net bir model olmasıyla hala tercih edilme özelliğini korumaktadır. Günümüzde kantitatif açıdan ve önerilen başka teoriler Flory-Huggins kadar kolay değildirler.

Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametreleri \bar{X}_{12} ise aşağıdaki eşitlikle tanımlanır.

$$RT\chi_{12}^* = p_1^* V_1^* \left\{ 3T_{1r} \text{Ln} \left[\frac{v_{1r}^{1/3} - 1}{v_{2r}^{1/3} - 1} \right] + v_{1r}^{-1} - v_{2r}^{-1} + \frac{\bar{X}_{12}}{V_1^* V_{2r}} \right\} \quad (3.4)$$

Burada p_1^* karakteristik basınç, V_1^* karakteristik hacim, v_{1r} , v_{2r} ve T_{1r} ise sırasıyla çözücünün indirgenmiş hacmi, sıvı kristalin indirgenmiş hacmi ve çözücünün indirgenmiş sıcaklığıdır.

Spesifik alıkonma hacmin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen eğrilerden, eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında sistemin dengeye ulaşmış olduğu kanısına varılabilir. Bu sebeple bu doğrusal eğrilerinin eğiminden çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları hesaplanabilir.

$$\Delta\bar{H}_S = -R \frac{\partial(\ln V_g^0)}{\partial(1/T)} \quad (3.5)$$

Ek olarak çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları ($\Delta\bar{H}_1^\infty$) da çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık fraksiyonu aktivite katsayılarının logaritmasıyla mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen eğrilerden de benzer şekilde eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında (3.6) bağıntısıyla bulunur.

$$\Delta\bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial(\ln \Omega_1^\infty)}{\partial(1/T)} \quad (3.6)$$

Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı Ω_1^∞ ile V_g^0 arasında aşağıdaki eşitlik mevcuttur.

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln(273.2 R/V_g^0 P_1^0 M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (3.7)$$

Burada M_1 , çözücünün molekül ağırlığıdır.

Çözücülerin molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_V$ bu sıcaklık aralığında;

$$\Delta\bar{H}_V = \Delta\bar{H}_1^\infty - \Delta\bar{H}_S \quad (3.8)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir.

3.3.2 TKG Metodu ile Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

TKG yöntemiyle, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ile net alıkonma hacimleri arasında bir alaka vardır. Bu alaka düşük molekül ağırlıklı maddenin kolonda bulunduğu süre boyunca üzerinden geçirilen taşıyıcı gazın net hacmi olan alıkonma hacmi V_N aracılığıyla bulunabilir.

$$V_N = Q(t_R - t_A) \cdot J \cdot T / (T_f) \quad (3.9)$$

Yüzey özelliklerinin belirlenmesinde çoğunlukla dağıtıcı yüzey özelliklerini ve/veya asit-baz karakterlerini tanımlayacak parametreler kullanılır. Spesifik veya dağıtıcı olmayan bileşenleri belirlemek için, aynı zamanda serbest yüzey enerjisinin asit-baz etkileşimi parametreleri olarak adlandırılan, γ_S^D , dağıtıcı bileşen, adsorpsiyonun toplam serbest enerjisinden çıkarılır. Serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni γ_S^D ve spesifik etkileşim

parametreleri, sıvı kristal yüzey özelliklerini sayısal olarak ifade edebilmek için elektron alıcı veya elektron verici olarak tanımlanır.

Deneysel olarak, iyi karakterize edilmiş polar çözünenlerin alıkonma verilerinin hesaplanmasıyla elde edilir. Ayrıca, spesifik etkileşimler, London etkileşimleri hariç asit-baz, manyetik, metalik ve hidrojen bağları gibi tüm etkileşimin kategorilerini kapsar [83], [84].

Serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni γ_S^D ve spesifik bileşeni γ_S^S olmak üzere;

$$\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^S \quad (3.10)$$

eşitliği yazılabilir.

Buna benzer şekilde, serbest yüzey enerjisi, dağıtıcı ve spesifik bileşenlerine Eşitlik (3.11)'teki gibi de ayrılabilir:

$$\Delta G_A = \Delta G_A^S + \Delta G_A^D \quad (3.11)$$

Benzer n-alkan serileri için spesifik etkileşim olmadığı kabul edilir:

$$\Delta G_A = \Delta G_A^D \quad (3.12)$$

Yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni Dorris-Gray ve Fowkes yöntemleriyle ifade edilmektedir [85], [86]. Bu yöntemde, metilen gruplarının sadece adsorpsiyon serbest enerjisine katkısını göz önüne alarak yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşenini hesaplamışlardır; metilen grubunun molü başına düşen desorpsiyon, durağan faz ve hidrokarbon doymuş mobil fazlar arasındaki yapışma işine eşittir.

Bu nedenle, iki alkan n ve (n + 1) karbon atomu arasında adsorpsiyon serbest enerjisinde CH₂ başına artış şu şekilde ifade edilebilir [87]:

$$\Delta G_{A[CH_2]} = -RT \ln\left(\frac{V_{N,n} V_{N,n}}{V_{N,n+1}}\right) \quad (3.13)$$

$V_{N,n}$ ve $V_{N,n+1}$, zincirinde n ve n+1 sayıda karbon atomu bulunan iki n-alkanın alıkonma hacmidir.

Metilenin adsorbsiyon enerjisi ayrıca Eşitlik (3.14) ile de bulunabilir:

$$\Delta G_{A[CH_2]} = 2N_A a_{[CH_2]} \sqrt{\gamma_S^D \gamma_{L[CH_2]}} \quad (3.14)$$

Burada N_A , Avagadro sayısı; $a_{[CH_2]}$, bir metilen grubuyla kaplanmış yüzey bölgesi ($0,06 \text{ nm}^2$); $\gamma_{L[CH_2]}$ ise metilen grubunun serbest yüzey enerjisidir. Örneğin polietilen için bu değer:

$$\gamma_{L[CH_2]} = 35,6 + 0,058(293,2 - T) \quad (3.15)$$

bulunur.

Eşitlik (3.13), (3.14) ve (3.15) kullanılarak serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni, γ_S^D , hesaplanabilir.

Adsorpsiyon serbest yüzey enerjisi, ΔG_A , alıkonma hacminden yararlanılarak Eşitlik (3.16)'deki gibi de hesaplanabilir [67]:

$$\Delta G_A = -RT \ln(V_N) + K \quad (3.16)$$

Burada T , kolon sıcaklığı; K , sabittir.

Böylece verilen eşitlikler eşitlenirse, Fowkes tarafından önerilen hesaplama aşağıdaki gibidir [89].

$$-\Delta G_A = RT \ln(V_N) = 2Na(\gamma_S^D)^{0.5}(\gamma_L^D)^{0.5} + K'' \quad (3.17)$$

Burada a , çözücünün absorplayıcı molekül üzerinde işgal ettiği bölge; γ_S^D , çözücünün serbest yüzey enerjisinin dağılıma bileşeni; K'' , sabittir. n-Alkan serileri için, $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{0.5}$ grafiklerinden elde edilen lineer doğrunun eğimi bize $2N(\gamma_S^D)^{0.5}$ değerini verir. Apolar çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri literatürden alınmıştır [67], [86], [87]. Bu çalışmada kullanılan $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3. 2 n-alkan çözücüler için $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri

Çözücüler	$a(x10^{-10}m^2)$	$\gamma_L^D (mJ/m^2)$	$a(\gamma_L^D)^{0.5}(m^2(mJ/m^2)^{0.5})$
n-Hekzan	51,5	18,4	$2,21 \times 10^{-18}$
n-Heptan	57,0	20,3	$2,57 \times 10^{-18}$

n-Oktan	62,8	21,3	2,90x10 ⁻¹⁸
n-Nonan	69,0	22,7	3,28x10 ⁻¹⁸
n-Dekan	75,0	23,4	3,63x10 ⁻¹⁸

Serbest yüzey enerjisinin spesifik bileşeni, $-\Delta G_A^S$ Eşitlik (3.18)'den yararlanılarak hesaplanabilir:

$$-\Delta G_A^S = RT \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,ref}} \right) \quad (3.18)$$

$V_{N,n}$, polar çözücünün çalışılan sıcaklıktaki net alıkonma hacmi; $V_{N,ref}$, apolar çözücünün lineer denkleminden polar çözücünün $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri konularak hesaplanan net alıkonma hacmidir [88], [89].

Bu çalışmada kullanılan $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, Guttman'ın elektron alıcı ve verici sayısı, AN^* ve DN değerleri Çizelge 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3. 3 Kullanılan çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, AN^* ve DN değerleri

Çözücüler	$a(x10^{-10}m^2)$	$\gamma_L^D (mJ/m^2)$	$a(\gamma_L^D)^{0.5}$ ($m^2(mJ/m^2)^{0.5}$)	AN^* (kJ/mol)	DN (kJ/mol)
DKM	31,5	27,6	1,65x10 ⁻¹⁸	16,4	0,0
TKM	44,0	25,9	2,24x10 ⁻¹⁸	22,7	0,0
THF	45,0	22,5	2,13x10 ⁻¹⁸	2,1	84,0

EA	48,0	19,6	2,13x10 ⁻¹⁸	6,3	71,8
A	42,5	16,5	1,73x10 ⁻¹⁸	10,5	71,4

Serbest yüzey enerjisinin spesifik bileşeni, ΔG_A^S , sistemin entalpisi ile entropisinin sıcaklığa bağlılığından bulunabilir:

$$\Delta G_A^S = \Delta H_A^S - T\Delta S_A^S \quad (3.19)$$

Bu denklemde ΔH_A^S , adsorbsiyon entalpisi; ΔS_A^S , adsorbsiyon entropisi, T ise kolon sıcaklığıdır.

Entalpinin spesifik etkileşimi, inceleme altındaki yüzey ve çözünen arasındaki hem yüzeyin hem de incelenen molekülün asit-baz karakterlerinden kaynaklanır.

$$-\Delta H_A^S = K_A DN + K_D AN^* \quad (3.20)$$

K_A ve K_D parametreleri incelenen yüzeyin elektron alıcı veya elektron verici gibi davranabilme yeteneğini tanımlar.

Yüzey enerjisinin asit-baz katkısını hesaplamak için en çok tercih edilen yaklaşım Gutmann prosedürüdür. Gutmann prosedürü, alıcı sayıları (AN^*) ve bağışçı sayıları (DN), sırasıyla Lewis asitliği (elektron alıcısı) ve Lewis bazlığı (elektron donörü) spesifikasyonuna sahip olma yeteneğini temsil eder [10], [62], [83]. Tipik bir asit-baz entalpisi etkileşimi;

$$-\Delta H = \frac{AN \cdot DN}{100} \quad (3.21)$$

Bu tahmini yüzey karakteristiği; mineral, silika, sıvı kristal veya polimer gibi yüzeylerde meydana gelen kimyasal modifikasyonları, oksidasyonları veya plazma davranışlarını göstermek için kullanılabilir.



BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan çözücüler; Merck'ten tedarik edilen hekzan (Hk), heptan (Hp), tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DKM), triklorometan (TKM), n-oktan (O), n-nonan (N), n-dekan (D), etil asetat (EA), n-butil alkol (nBAL), izobutil alkol (iBAL) ve ter-butil alkol (tBAL) ve aseton (Ase)'dur.

Bu çalışmada çözücüler kolona 0,01 µL duyarlıklılı, 1 µL lik Hamilton şırıngaları ile verilmiştir.

Bu çalışmada durucu faz olarak; (UBBA) sıvı kristali kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Cihazlar

4.2.1 Gaz Kromatografi Cihazı

Bu çalışmada Hewlett-Packard 6890 N Model, gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Bir gaz kromatografi cihazı genel dört ana kısımdan oluşur.

- Taşıyıcı gaz
- Örnek giriş (enjeksiyon) kısmı
- Kolon
- Dedektör



Şekil 4. 1 Hewlett-Packard 6890 N model, gaz kromatografi cihazı

4.2.1.1 Taşıyıcı Gaz

Bu çalışmada Habaş marka Helyum tüpü ve taşıyıcı gaz olarak %99,999 saflıkta Helyum gazı kullanılmıştır. Deneysel olarak taşıyıcı gazın akış hızının 6 mL/dak'nın altında olduğu durumlarda, akış hızı ile alıkonma hacminin değişmediği saptandığından, taşıyıcı gazın akış hızı 3-4 mL/dak arasında tutulmuştur.

4.2.1.2 Örnek Girişi

Bu çalışmada kullanılan çözücüler; kolona 0,01 μL duyarlıklı, 1 μL 'lik Hamilton şırıngaları ile verilerek ölçümler gerçekleştirilmiştir.

4.2.1.3 Kolon

Bu çalışmada 1 m uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış Alltech Associates Inc. yapımı 1/8" lik içi boş kolonlar kullanıldı.

4.2.1.3.1 Sabit Fazın Hazırlanması

Fazla miktardaki durucu faz, destek katısının tanecikleri arasında toplanarak kolonun verimli çalışmasını engeller. Bu sebeple sabit fazın miktarı, destek katısı üzerinde bir film tabakası oluşturacak kadar olmalıdır. Sabit fazın miktarı ağırlıkça destek katısının %30'unu geçtiğinde verimlilik hızla düşer. Sabit faz bir çözücü ile çözüldükten sonra destek katısı ile açık bir kapta karıştırılır. Bu karışımın çözücüsü üzeri açık bir kapta ve bir miktar ısıtılarak uçurulması sağlanır ve böylece destek katısı üzerine kaplanmış olur. Kolon, aseton ve metilen klorür gibi çözücülerle yıkandıktan sonra vakumlu etüvde kurutulur. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılır, diğer ucundan huni ile sabit faz kaplanmış destek katısı titreşim uygulanarak doldurulur. Ağzı tekrar cam pamuğu ile kapatılır.

Bu çalışmada durucu faz olarak UBBA kullanıldı. UBBA sıvı kristali kloroform ile çözülerek üzerine destek katısı olarak kullanılmak üzere Chromosorb W-AW/DMCS eklendi. Daha sonra çözücüyü uçurmak amacıyla su banyosunda karıştırıldı ve vakum etüvde yaklaşık iki gün kurutuldu. Bu yöntemle destek katısı üzerine sabit faz olarak kullanılacak sıvı kristal kaplanmıştı.

Hazırlanan bu kolon dolgusu, kolona titreşim uygulanarak dolduruldu ve uçları silanize cam yünü ile kapatıldı. Kolon, gaz kromatografi cihazına yerleştirildi ve He gazı geçirilerek şartlandırıldı. Destek katısı üzerine ~%9,6 oranında UBBA kaplanarak kolon dolgusu hazırlandı. Kolona doldurulan sıvı kristalin toplam kütlesi $w=0,1202$ bulundu.

4.2.1.4 Dedektör

Bu çalışmada TCD dedektörü kullanılmıştır.

4.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Bu çalışmada, Perkin-Elmer Pyris 6 model DSC cihazı kullanıldı.

4.3 Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristal Kompozitin Hazırlanması

4.3.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada polimer olarak Alfa Eesar marka $M_w = 120000$ (g/mol) molekül ağırlıklı PMMA kullanıldı. PMMA, sert ve şeffaf bir polimerdir. Sıvı kristal olarak UBBA kullanıldı. Çözücü olarak Merck ürünü dimetil sülfoksit (DMSO) kullanıldı.

4.3.1.1 Poli (metil metakrilat) (PMMA)

Akrilik cam ya da pleksiglas olarak bilinen PMMA renksiz ve saydam bir termoplastik polimer çeşididir. Polikarbonatla benzer özelliklere sahiptir bu yüzden polikarbonat içeren ürünlere alternatif olarak da kullanılabilir ancak genelde cama alternatif olan bir malzemedir. Ucuz olması ve kolay bir şekilde üretilebilmesi avantajları olsa da kırılğan bir yapıya sahip olduğundan kullanım alanı sınırlıdır. Metil metakrilat monomerinden radikal zincir büyüme polimerizasyonu metodu kullanılarak sentezlenir ancak anyonik polimerizasyon reaksiyonuyla sentezlemek de mümkündür [90].

Özellikleri: Amorf, $T_g = 105^\circ\text{C}$, 80°C ' ye kadar kullanışlı, çok saydam ve berrak, dielektrik sabiti yüksek, su absorpsiyonu düşük.

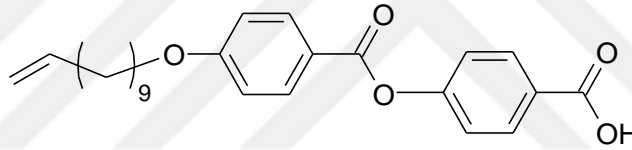
4.3.2 Yöntem

PMMA ve UBBA sıvı kristalinden oluşan %50 oranındaki (PMMA: UBBA, 50: 50) PDLC kompozit filmler SIPS metodu ile hazırlandı. 30 mL DMSO kabın içerisine alındı ve kütlece %50 PMMA içeren PMMA ve UBBA karışımı da kaba eklenerek yağ banyosunda karıştırılarak kontrollü sıcaklık artışı gerçekleştirildi. Çözelti manyetik karıştırıcı üzerinde polimerin camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldı (yaklaşık 105°C). Çözeltiden DMSO'nun buharlaştırılması sağlandı. Elde edilen karışım, sıvı kristal damlacıklarının polimer matrisinden faz ayrımını başlatabilmek için 150°C sıcaklığa ayarlanmış etüvde vakum altında 5 gün soğutuldu. Hazırlanan PDLC kompoziti diferansiyel taramalı kalorimetri polarizasyon ile karakterize edildi.

SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Mezomorfik Özellikler

Öncelikle UBBA sıvı kristali sentezlenmiştir [91], [92]. Molekül şekli şekil 5.1'de verilmiştir.



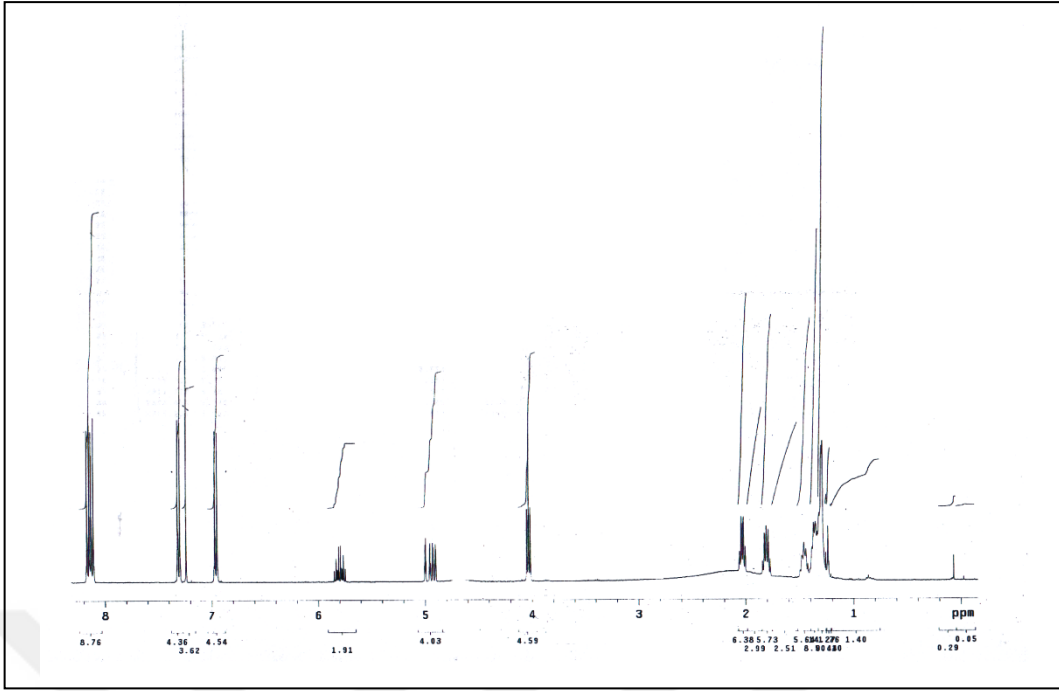
Şekil 5. 1 Sıvı kristalin molekül yapısı.

Kalamitik sıvı kristale ait NMR dataları;

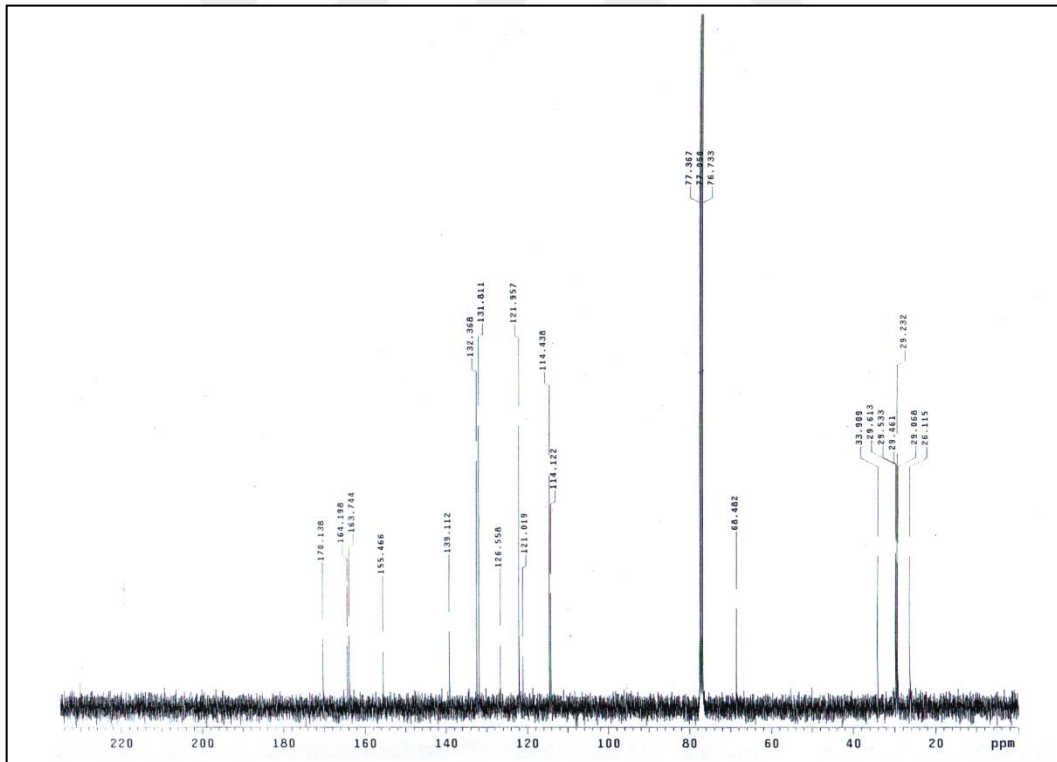
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 8.16 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 8.12 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 7.31 (d, $J \approx 8.7$ Hz; 2 Ar-H), 6.96 (d, $J \approx 8.9$ Hz; 2 Ar-H), 5.85-5.74 (m; 1H, CH₂=CH), 5.00-4.89 (m; 2H, CH₂=CH), 4.03 (t, $J \approx 6.5$ Hz; 2H, OCH₂), 2.06-2.00 (m; 2H, CH₂=CH-CH₂), 1.84-1.77 (m; 2H, CH₂), 1.49-1.24 (m; 12H, 6CH₂).

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 170.14 (s; COOH), 164.20 (s; CO), 163.74, 155.47, 126.56, 121.02 (4s; 4 Ar-C), 139.11 (d; CH₂=CH), 132.37, 131.81, 121.96, 114.44 (4d; 8 Ar-CH), 114.12 (t; CH=CH₂), 68.48 (t; OCH₂), 33.91, 29.61, 29.53, 29.46, 29.23, 29.07, 26,11 (7t; 8 CH₂).

UBBA sıvı kristalinin NMR spektrumları ise şekil 5.2 ve şekil 5.3'de gösterilmiştir [92].



Şekil 5. 2 Bileşik'in ^1H -NMR spektrumu.



Şekil 5. 3 Bileşik'in ^{13}C -NMR spektrumu.

UBBA sıvı kristalinin mesomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu cihazıyla incelenmiştir. Şekil 5.4'te UBBA sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri verilmiştir [92].

Bileşik	T °C (ΔH kJ/mol)
UBBA	K1 110 [3.1] K2 118 [13.8] SmC 186 [2.1] N 210 [2.0] Iso

Şekil 5. 4 Sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları [92].

Şekil 5.4'de UBBA sıvı kristalinin K_1 - K_2 , K_2 - SmC , SmC - N ve N - Iso faz geçiş sıcaklıkları, sırasıyla 110 °C, 118°C, 186°C ve 210°C olarak belirlenmiştir.

5.2 UBBA Sıvı Kristalinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK ile İncelenmesi

UBBA sıvı kristalinin izomerleri ayırma gücünü, dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesini ve faz geçiş sıcaklıklarını gözlemleyebilmek için çözücülerin sıvı kristal üzerindeki alıkonma diyagramları elde edilmiştir. Bunun için, kolondan 60-100°C arasında 5'şer derece aralıklarla, 100-160°C arasında 2'er derece aralıklarla, 160-180°C arasında 5'er derece aralıklarla ve 180-218°C arasında 2'şer derece aralıklarla n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) izomerleri geçirilmiştir. Alkol izomerleriyle çalışmamızın sebebi, faz geçişlerinin bu çözücülerle çok net görülmesidir. Bu çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 3.1' den hesaplanmış ve 60-218°C sıcaklık aralığındaki elde edilen değerler Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çözücülerin LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden elde edilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5. 1 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

t(°C)	nBAI	iBAI	tBAI
60	127,73	73,51	27,34
65	111,15	62,48	24,57
70	98,16	61,64	26,85
75	121,63	74,39	30,48
80	107,11	62,04	25,62
85	128,77	79,63	41,41
90	106,61	66,87	34,49
95	86,79	56,61	30,98
100	75,90	48,37	27,08
102	70,99	46,48	25,95
104	67,94	44,15	24,69
106	64,61	42,62	22,95
108	60,37	41,12	22,07

Çizelge 5. 1 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 (devamı)

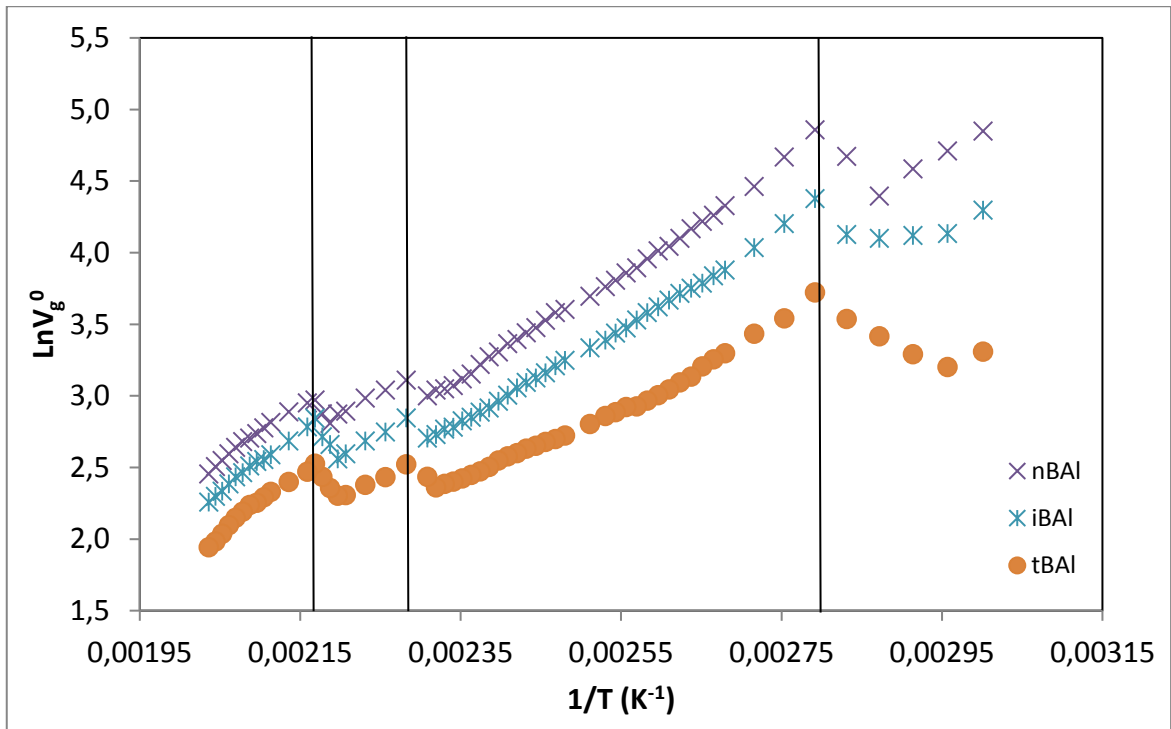
110	57,08	39,23	21,00
112	55,28	37,43	20,19
114	52,32	35,93	19,45
116	49,10	34,12	18,66
118	47,44	32,26	18,58
120	45,01	31,11	17,93
122	43,07	29,68	17,44
124	40,28	28,11	16,25
126	39,56	27,98	16,01
128	37,65	26,79	15,98
130	36,73	25,74	15,24
132	35,93	24,79	14,85
134	34,09	23,63	14,57
136	32,39	22,77	14,17
138	31,24	22,09	13,90
140	29,76	21,26	13,46
142	28,94	20,20	13,17
144	27,30	19,37	12,80
146	26,40	18,47	12,23
148	25,04	17,92	11,85

Çizelge 5. 1 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 (devamı)

150	23,37	17,29	11,55
152	22,62	16,88	11,30
154	21,57	16,14	11,04
156	21,11	15,93	10,86
158	20,91	15,32	10,60
160	20,09	14,97	11,42
165	22,44	17,23	12,46
170	20,93	15,61	11,39
175	19,76	14,65	10,80
180	18,03	13,40	10,05
182	17,67	12,93	10,00
184	16,58	14,32	10,55
186	17,74	15,10	11,42
188	19,54	17,20	12,50
190	19,12	16,19	11,83
192	18,97	15,65	11,62
194	17,97	14,65	11,02
196	17,05	14,58	10,98
198	16,85	13,79	10,56
200	16,71	13,31	10,26
202	16,05	12,88	9,89

Çizelge 5. 1 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 (devamı)

204	15,45	12,69	9,52
206	14,97	12,31	9,37
208	14,60	11,75	8,95
210	14,00	11,423	8,57
212	13,41	10,87	8,15
214	12,80	10,32	7,67
216	12,27	9,97	7,27
218	11,65	9,56	6,98



Şekil 5. 5 Çözücülerin UBBA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAI, (2) iBAI ve (3) tBAI

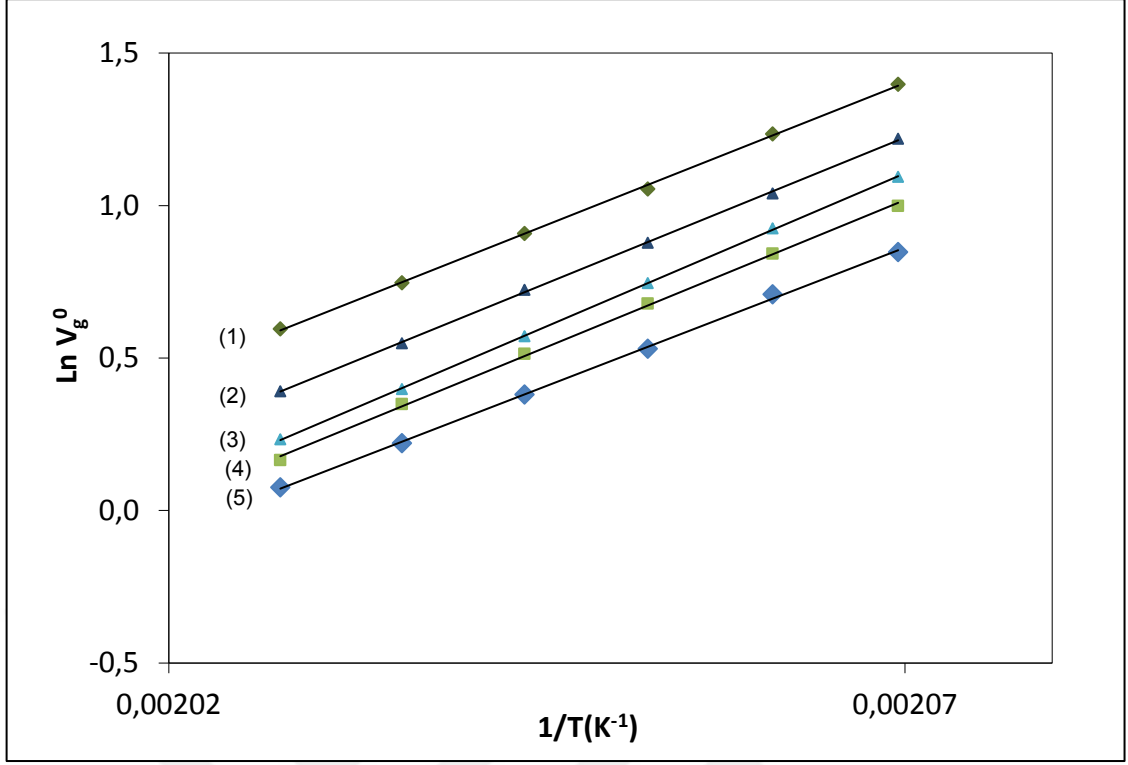
Alıkonma diyagramlarında doğrusallığın anlamı, sabit fazın yani sıvı kristalin bu aralıkta aynı termodinamik halde olduğunu göstermektedir. Faz geçişleri gerçekleştiğinde ise sabit fazın yapısında değişiklik olur ve lineerlikten bir sapma gözlenir.

Şekil 5.5’de alkol izomerlerinin alıkonma diyagramlarında UBBA sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla K_2-SmC , $SmC-N$ ve $N-Iso$ 85 °C, 165 °C ve 188 °C olarak bulunmuştur. TKG ile elde edilen faz geçiş sıcaklıkları DSC ile elde edilen değerlerden farklılık göstermektedir. Bu durum çalışma koşullarının farklılığından kaynaklanmaktadır. Ayrıca UBBA sıvı kristalinin Şekil 5.5’de verilen dataları göz önünde bulundurulduğunda, izomerleri ayırabildiği anlaşılmıştır.

LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminin 210-220 °C aralığında doğrusal olması, çalışılan sıcaklık aralığında denge sorpsiyonuna ulaşıldığını göstermektedir. Bu nedenle D, N, O, Hp, Hk, çözücüleri ile termodinamik dengenin kurulduğu 210-220 °C sıcaklık aralığında çalışıldı. Elde edilen sayısal değerler Çizelge 5.2’de verildi. Şekil 5.6’da UBBA üzerinde Hk, Hp, O, N ve D’nin spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($Ln V_g^0$), mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5. 2 Çalışılan çözücülerin UBBA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

t(°C)	210	212	214	216	218	220
Hk	2,33	2,03	1,69	1,46	1,24	0,22
Hp	2,72	2,32	1,97	1,67	1,41	0,34
O	2,98	2,52	2,10	1,77	1,48	0,39
N	3,38	2,82	2,40	2,06	1,72	0,54
D	4,04	3,43	2,86	2,48	2,11	0,74



Şekil 5. 6 UBBA üzerinde ($\ln V_g^0$) ile ($1/T$) değişimi (1) D, (2) N, (3) O, (4) Hp ve (5) Hk eğim çizgisi

Sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^∞ ve χ_{12}^* , Eşitlik 3.2 ve 3.3'e göre hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5'te verildi. Flory-Huggins teorisine göre χ değerleri 0,5'ten küçük ise çözücü sıvı kristal için iyi çözücü, 0,5'e eşit ise çözücü teta, 0,5'ten büyük ise zayıf çözücüdür. Çizelge 5.4'e bakıldığında hekzan ve heptanın orta derecede zayıf, O, N ve D için ise zayıf çözücü olduğu görülmektedir. Hk ve Hp'nın da artan sıcaklıkla zayıf çözücü özelliği gösterdiği görülmektedir. Alkanlarda çözünürlük artan molekül ağırlığıyla ve sıcaklıkla azalmaktadır. Bu da alkanların sıvı kristal ile ekzotermik çözünürlük gösterdiği anlamına gelmektedir.

Her iki teoriyle hesaplanan sıvı kristal-çözücü etkileşim parametrelerinin dataları birbirleriyle uyumludur.

Çizelge 5. 3 UBBA /Çözücü Sistemleri için χ_{12}^{∞} değerleri

T(°C)	Hk	Hp	O	N	D
210	0,78	1,10	1,45	1,77	2,04
212	0,89	1,22	1,59	1,92	2,17
214	1,04	1,36	1,74	2,05	2,31
216	1,17	1,50	1,88	2,17	2,42
218	1,30	1,64	2,03	2,31	2,54
220	1,42	1,80	2,16	2,43	2,66

Çizelge 5. 4 UBBA/Çözücü Sistemleri için χ_{12}^* değerleri

T(°C)	Hk	Hp	O	N	D
210	1,03	1,03	1,58	1,87	2,11
212	1,14	1,40	1,72	2,02	2,24
214	1,30	1,54	1,87	2,14	2,38
216	1,43	1,68	2,01	2,26	2,49
218	1,56	1,82	2,16	2,41	2,61
220	1,69	1,98	2,29	2,53	2,72

\bar{X}_{12} parametreleri Eşitlik 3.4'ten hesaplanmıştır. \bar{X}_{12} parametrelerinin iyi çözücüler için küçük değerde, zayıf çözücüler için ise büyük değerde olması beklenmektedir. Bu çalışmada elde edilen \bar{X}_{12} parametreleri Çizelge 5.5'te verilmiştir. Çizelge 5.5'te \bar{X}_{12} değerlerinin alkanlar için büyük olduğu artan molekül ağırlığı ve sıcaklıkla genel olarak arttığı gözlenmektedir. \bar{X}_{12} değerleri; hem χ_{12}^{∞} hem de χ_{12}^* sonuçlarıyla uyum içerisinde.

Çizelge 5. 5 Sıvı kristal/Çözücü sistemleri için \bar{X}_{12} değerleri

T(°C)	Hk	Hp	O	N	D
210	30,42	31,58	38,32	43,72	47,06
212	36,56	37,30	43,68	48,77	51,01
214	44,53	43,39	49,45	53,25	55,56
216	51,44	49,61	55,13	57,48	59,07
218	58,71	55,86	60,83	62,55	63,12
220	65,38	62,97	66,25	67,01	66,89

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları $\Delta\bar{H}_s$, Eşitlik 3.5'ten, sonsuz seyreltikteki kısmi molar çözünme ısıları $\Delta\bar{H}_1^\infty$, Eşitlik 3.6'dan, molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_v$, Eşitlik 3.8'den hesaplanmıştır. $\Delta\bar{H}_1^\infty$ hesaplamasında kullanılan kristalin sonsuz seyreltikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ değerleri Eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplandı. Ω_1^∞ değerleri Çizelge 5.6'da, diğer sonuçlar Çizelge 5.7'de verilmiştir.

Çizelge 5. 6 UBBA /Çözücü sistemleri için Ω_1^∞ değerleri

T(°C)	Hk	Hp	O	N	D
210	8,22	9,72	12,45	15,70	18,99
212	9,25	11,07	14,30	18,16	21,49
214	10,85	12,72	16,59	20,63	24,77
216	12,36	14,64	19,18	23,25	27,59
218	14,23	16,84	22,15	26,81	31,24
220	16,16	19,74	25,38	30,35	35,01

Eğer $\Omega_1^\infty < 5$ ise çözücü çalışılan sıvı kristal için iyi, $5 < \Omega_1^\infty < 10$ ise çözücü çalışılan sıvı kristal için orta derecede zayıf, $\Omega_1^\infty > 10$ ise çözücü çalışılan sıvı kristal için zayıf çözücü olarak değerlendirilmektedir. Çizelge 5.6'ya bakıldığında Hk ve HP için düşük sıcaklıklarda orta

derecede zayıf, artan sıcaklıkla zayıf çözücü olduğu görülmektedir. O, N ve D ise çalışılan sıvı kristal için zayıf çözücüdür. Çözünürlüğün artan sıcaklıkla azaldığı görülmektedir.

Çizelge 5.7'ye göre $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerinin negatif olması ekzotermik çözünürlük olduğunu göstermektedir. Bu da χ_{12}^∞ ve \bar{X}_{12} sonuçlarını desteklemektedir. Çözücünün kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakınsa $\Delta\bar{H}_v$ değerleri literatürle uyusmaktadır. Bu nedenle düşük kaynama noktalı hekzan, heptan ve oktan için uyuşmanın az, kaynama noktası daha yüksek olan nonan ve dekan da ise literatürle uyuşmanın daha fazla olduğu gözlenmiştir. TGK deneyleri ve literatür arasındaki uyumsuzluk çözücülerin düşük kaynama noktalarından kaynaklanmaktadır.

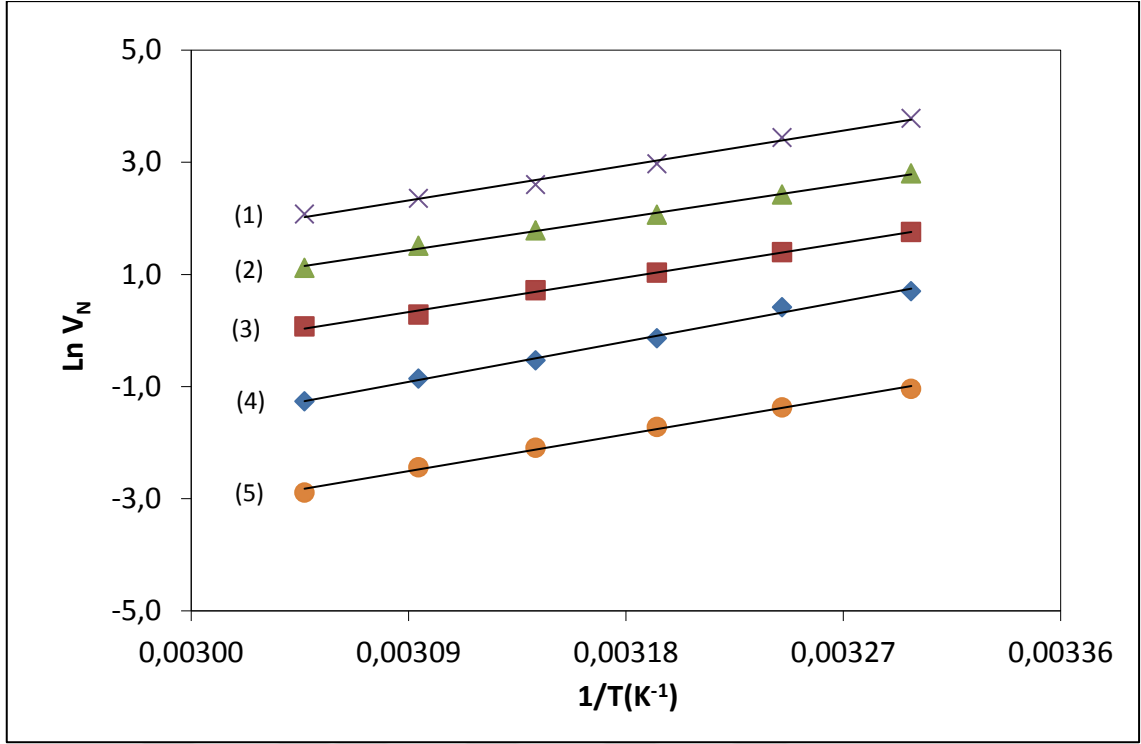
Çizelge 5. 7 Çalışılan çözücülerin hesaplanan $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol), çözücülerin ($^\circ\text{C}$) olarak kaynama noktaları ve literatürden hesaplanan $\Delta\bar{H}_{vL}$ (kcal/mol) değerleri

Çözücüler	$\Delta\bar{H}_s$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{vL}$	KN($^\circ\text{C}$)
Hk	-37,0	-32,5	4,5	6,9	68
Hp	-39,3	-33,4	5,9	7,6	98,4
O	-41,0	-34,0	7,0	8,2	125,5
N	-39,0	-31,0	8,0	8,8	151
D	-38,0	-29,0	9,0	9,3	174,1

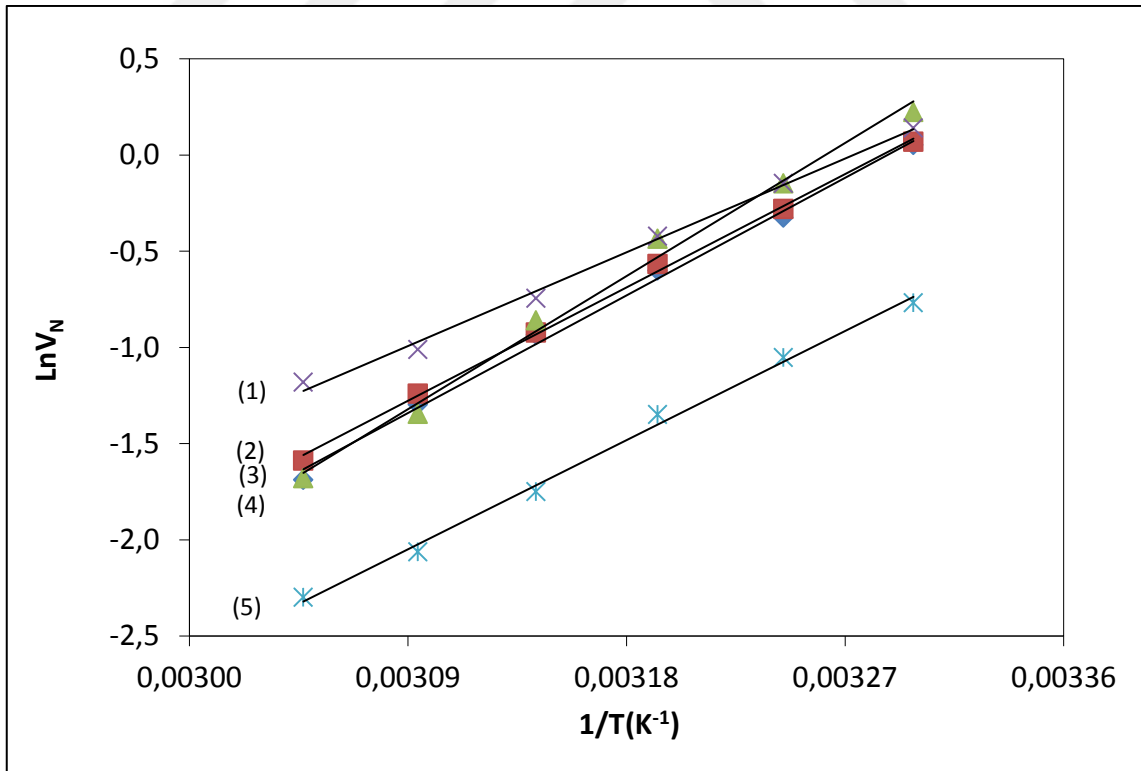
5.3 UBBA Sıvı Kristalinin Yüzey Özelliklerinin TGK ile İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında ki amacımız UBBA sıvı kristalinin adsorpsiyon, yüzey ve Lewis asid-baz özelliklerini belirlenmesidir. Bu amaçla, UBBA sıvı kristali kolonu ile 30-55 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, sıcaklık 5'er derece arttırılarak çalışılmıştır. Kolondan D, N, O, Hp ve Hk gibi apolar çözücüler ile THF, TKM, DKM, EA ve Ase gibi polar çözücüler geçirilmiştir. Bu çözücülerin UBBA sıvı kristali üzerindeki net alıkonma hacimleri eşitlik (3.9) yardımıyla hesaplanmıştır.

UBBA sıvı kristalinin yüzey karakterizasyonu için apolar ve polar çözücülerin alıkonma diyagramları 30 ile 55 $^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında çizilmiş ve Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de verilmiştir.

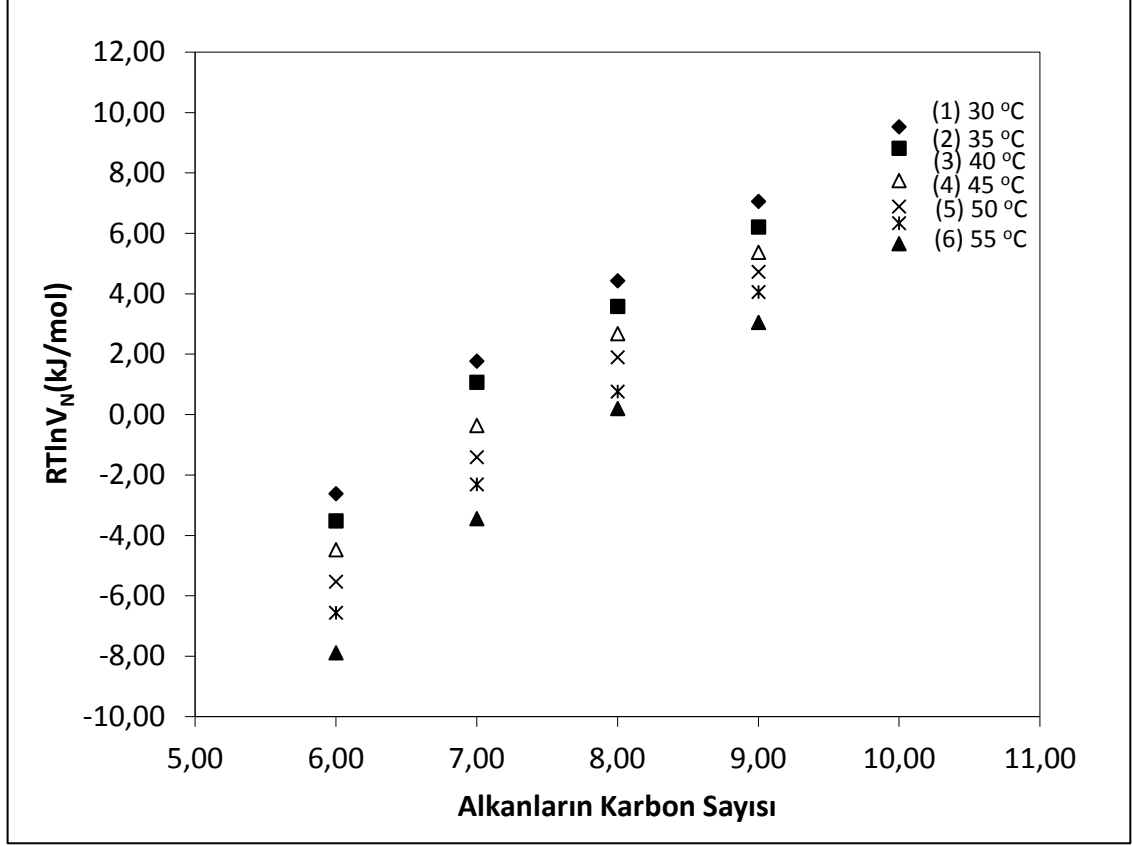


Şekil 5. 7 30-55 °C aralığında UBBA üzerinde apolar çözücülerin alıkonma diyagramı (D (1), N (2), O (3), Hp (4) ve Hk (5))



Şekil 5. 8 30-55 °C aralığında UBBA üzerinde polar çözücülerin alıkonma diyagramı (DKM (1), THF (2), EA (3), TKM (4) ve Ase (5))

Metilen grubunun adsorbsiyon enerjisi, Eşitlik 3.13'ten hesaplanarak bulunmuştur ve çalışılan sıcaklıklarda n-alkanların $RT \ln V_N$ - karbon sayısı arasındaki grafiği Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5. 9 UBBA için farklı sıcaklıklarda $RT \ln V_N$ ile karbon sayısı değişimi

Lineer doğrunun eğimi bir metilen grubunun adsorbsiyon enerjisi ($\Delta G_{A[CH_2]}$)'ni vermektedir. Dorris-Gray metoduna göre Eşitlik 3.14 ve Eşitlik 3.15'den hesaplanan γ_S^D , $\gamma_{L[CH_2]}$ değerleri, hesaplanan $\Delta G_{A[CH_2]}$ değerleri ile Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5. 8 UBBA sıvı kristalinin 30-55 °C aralığında Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\Delta G_{A[CH_2]}$, $\gamma_{L[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri

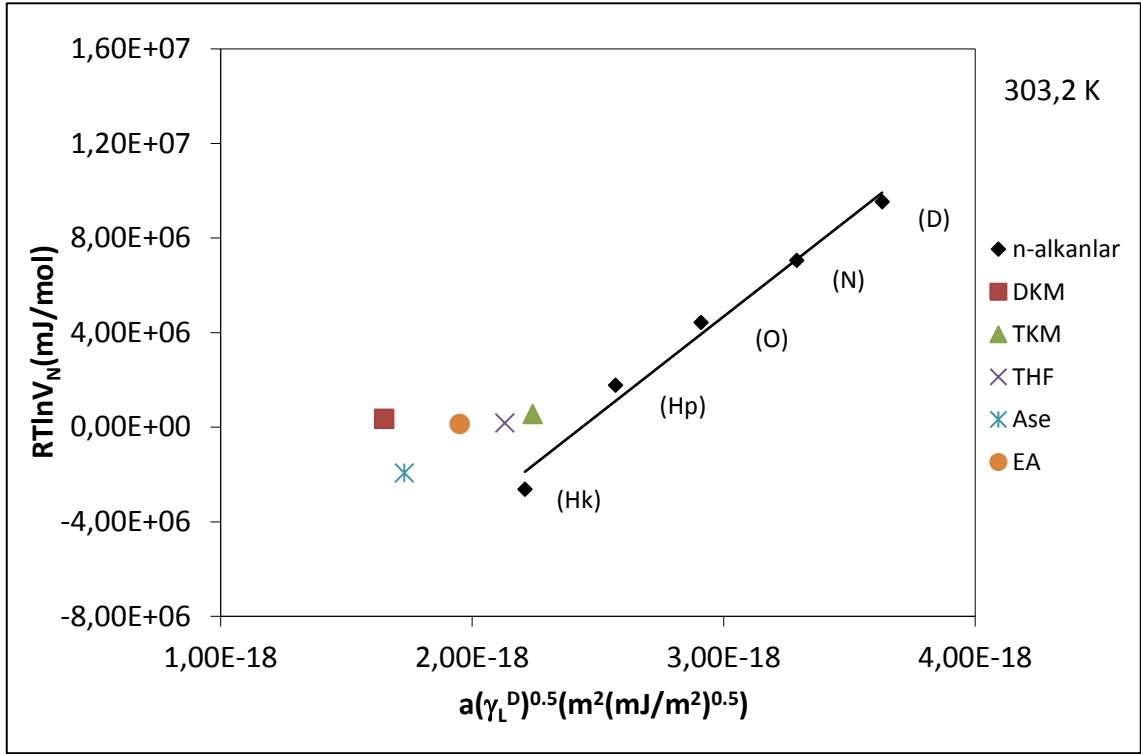
T(°C)	$\gamma_{L[CH_2]}$ (mJ/m ²)	$\Delta G_{A[CH_2]}$ (10 ⁶ mJ/mol)	γ_S^D (mJ/m ²)
30	35,02	-2,96	47,86
35	34,73	-2,98	48,97
40	34,44	-3,02	50,60
45	34,15	-3,10	53,72
50	33,86	-3,22	58,46
55	33,57	-3,36	64,37

Eşitlik 3.17'dan hesaplanan $RTLnV_N$ değerlerine karşı $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ grafikleri Şekil 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14 ve 5.15'de verilmiştir. Çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri literatürden bulunmuştur. Çalışılan sıcaklıklarda Schultz metoduna göre bulunan γ_S^D değerleri ise Çizelge 5.9'da gösterilmektedir.

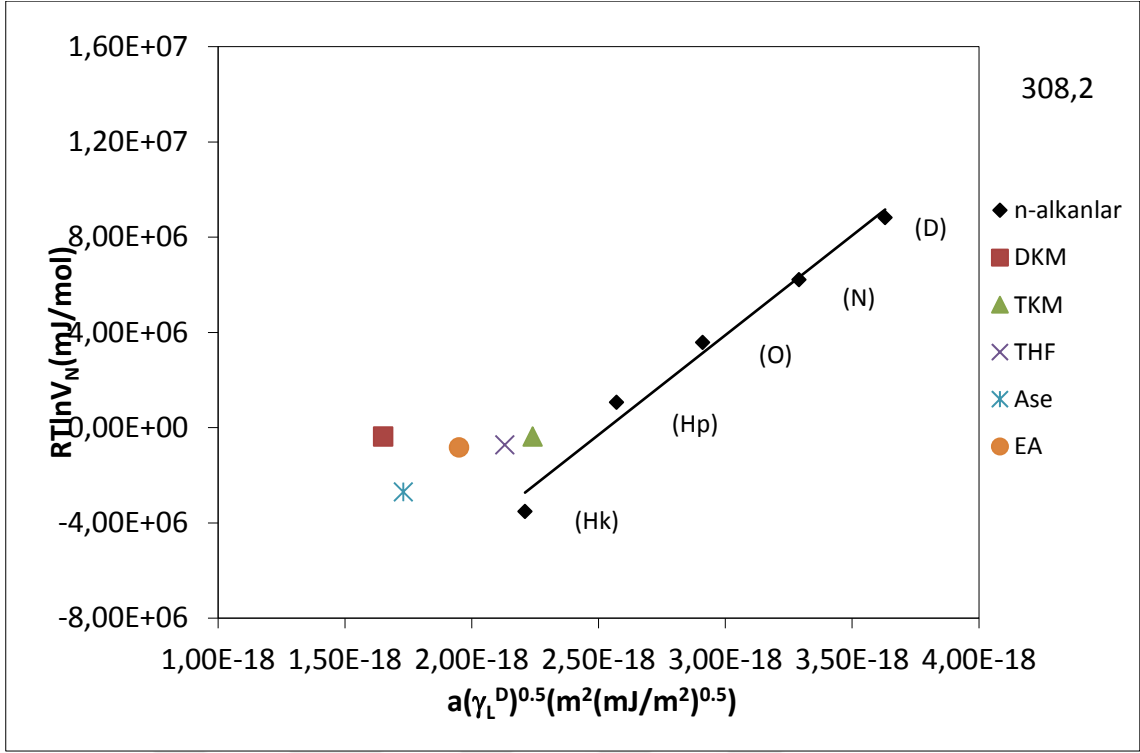
Çizelge 5. 9 30-55 °C aralığındaki γ_S^D ve eğim değerleri

T(°C)	Eğim (x10 ²⁴)	γ_S^D (mJ/m ²)
30	8,31	47,64
35	8,37	48,34
40	8,47	49,52
45	8,69	52,14
50	9,03	56,31
55	9,43	61,39

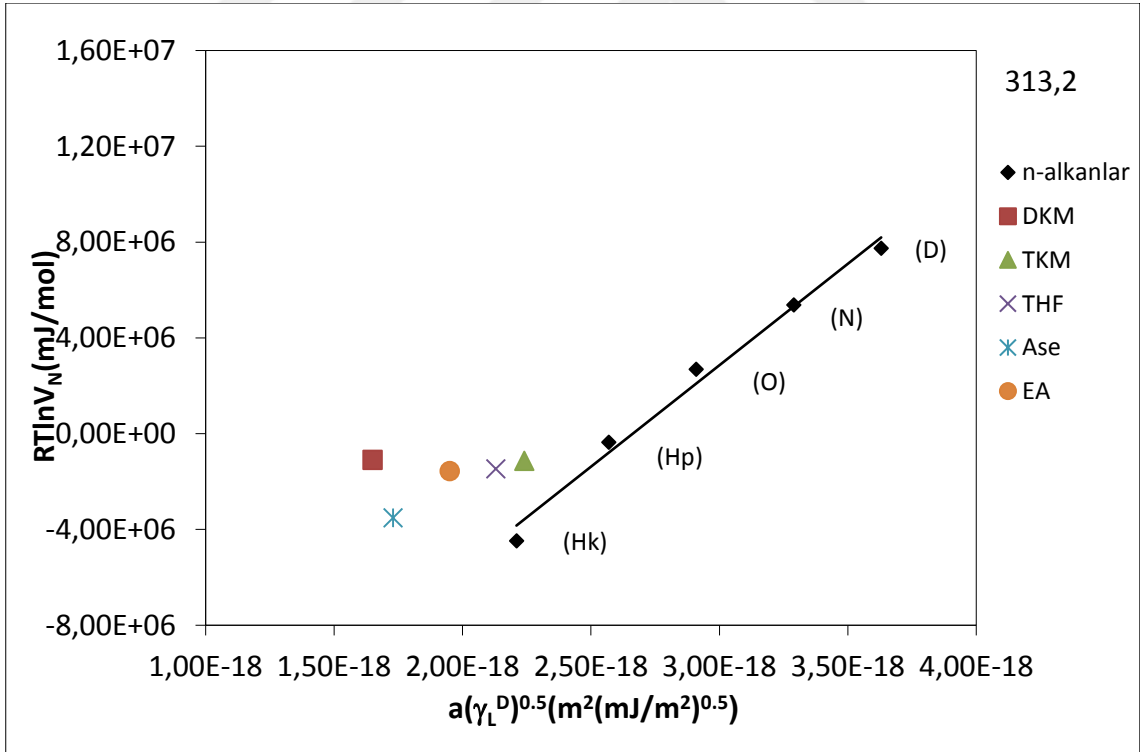
γ_S^D değerleri Dorris-Gray yaklaşımına göre 47,86 ile 64,37 mJ/m^2 aralığında değişirken Schultz yaklaşımına göre 47,64 ile 61,39 mJ/m^2 aralığında değişmektedir.



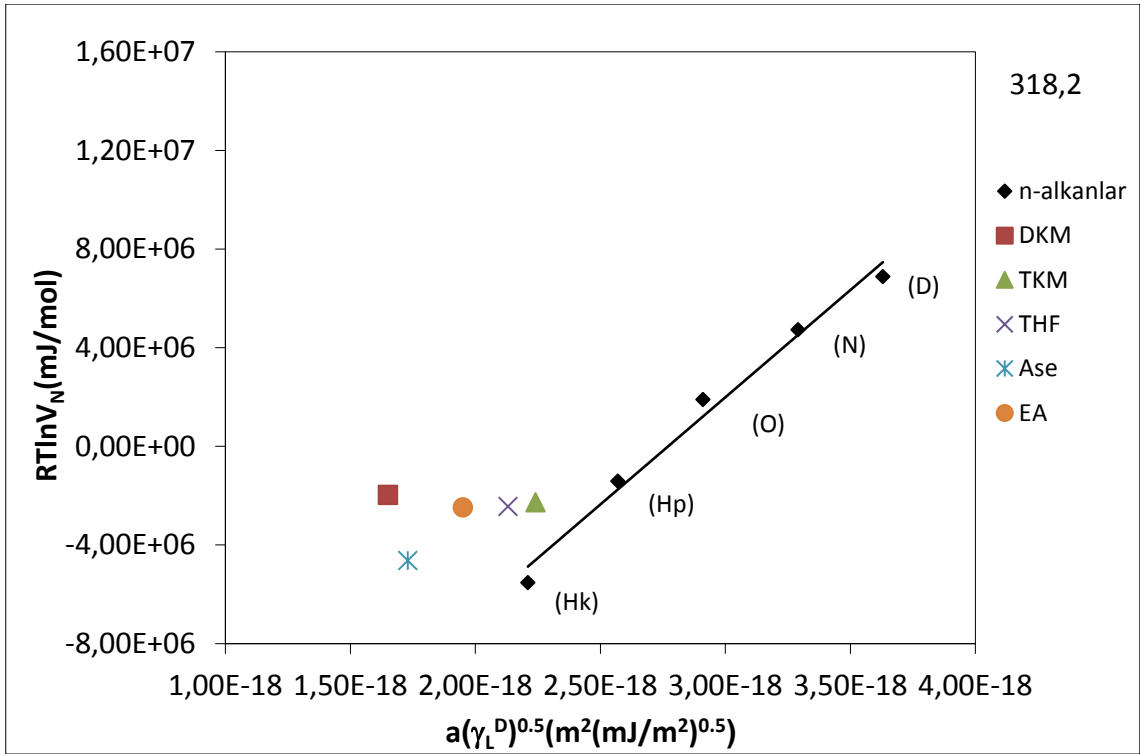
Şekil 5. 10 UBBA sıvı kristalinin 30 °C (308,2 K)'deki TGK datası



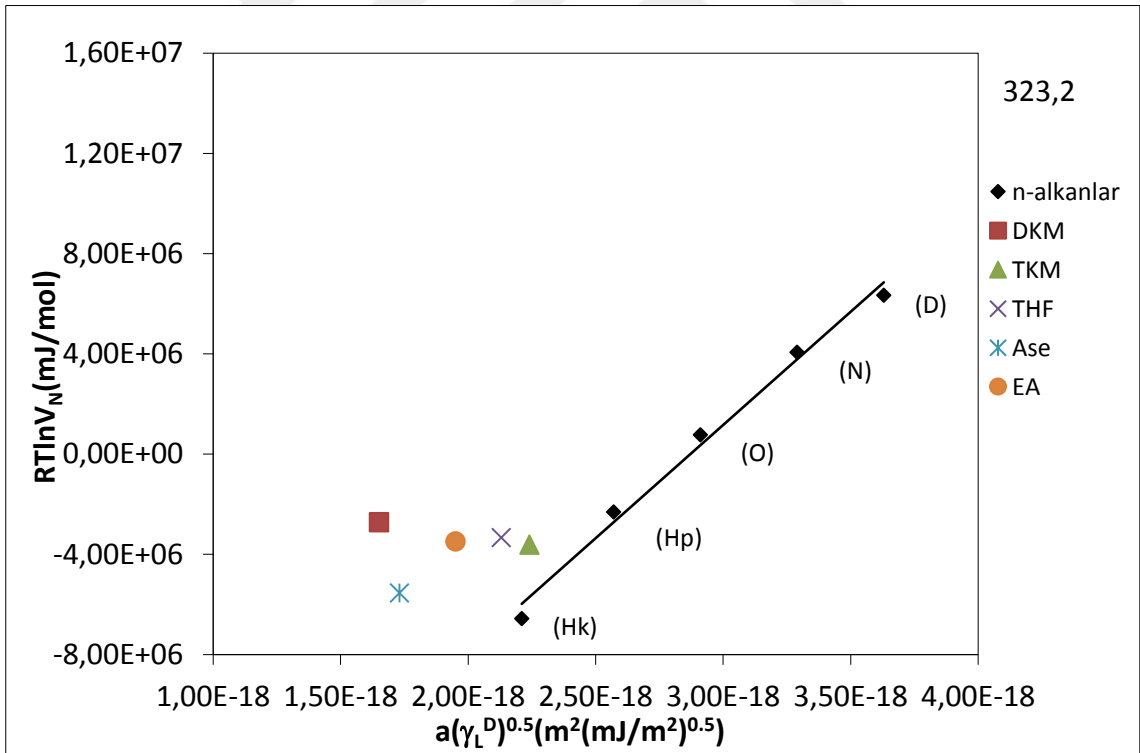
Şekil 5. 11 UBBA sıvı kristalinin 35 °C (308,2 K)'deki TGK datası



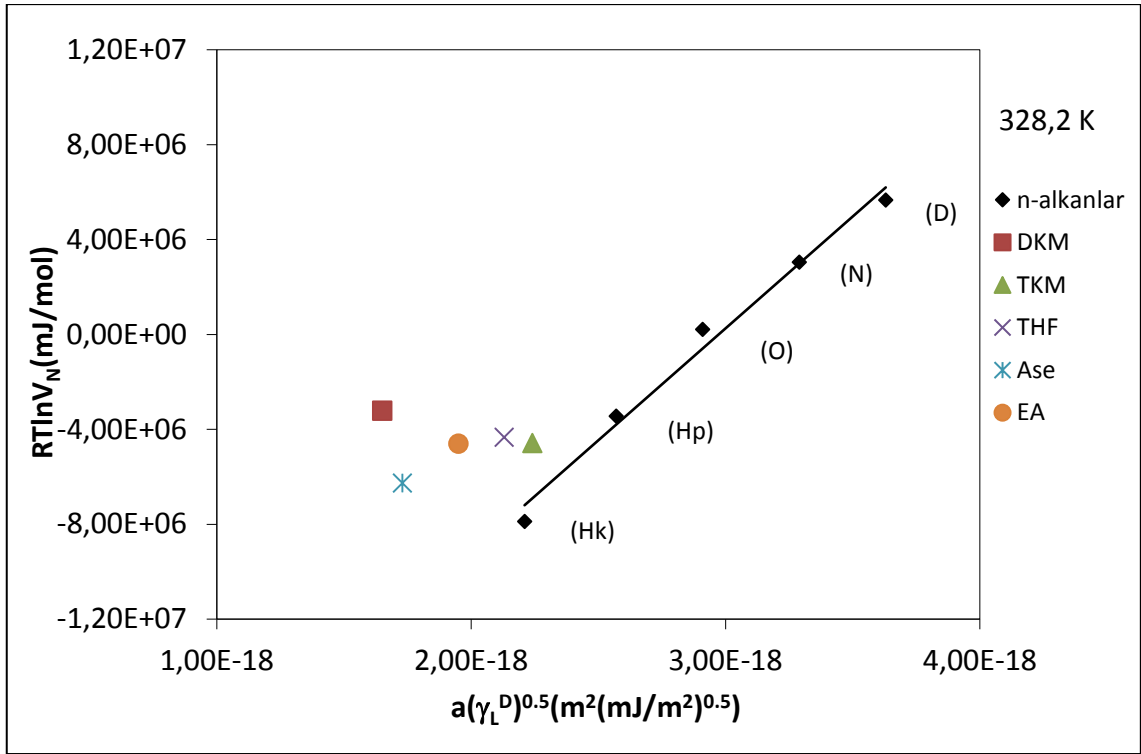
Şekil 5. 12 UBBA sıvı kristalinin 40 °C (313,2 K)'deki TGK datası



Şekil 5. 13 UBBA sıvı kristalinin 45 °C (318,2 K)'deki TGK datası



Şekil 5. 14 UBBA sıvı kristalinin 50 °C (323,2 K)'deki TGK datası



Şekil 5. 15 UBBA sıvı kristalinin 55 °C (328,2 K)'deki TGK datası

Çalışılan sıcaklıklar için UBBA ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, ΔG_A^S , Çizelge 5.10'de verilmiştir.

Çizelge 5. 10 30-55 °C aralığında UBBA ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, ΔG_A^S (kJ/mol)

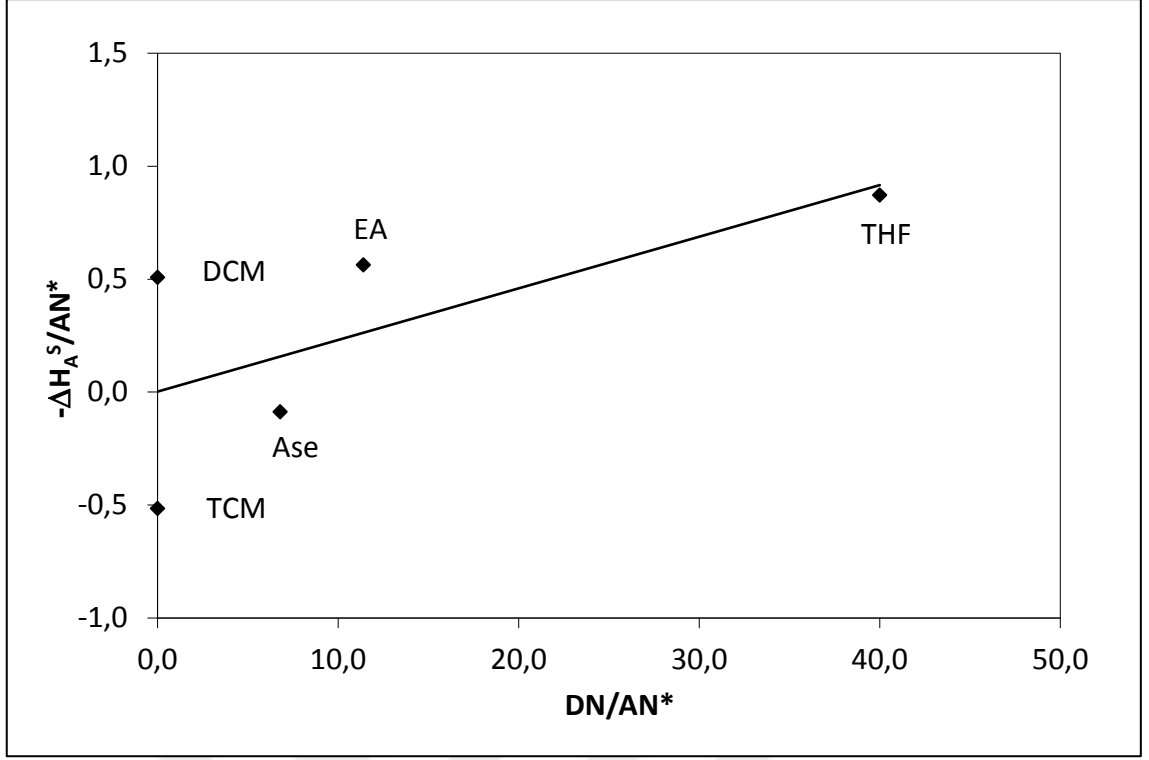
T(°C)	DKM	TKM	THF	EA	Ase
30	6,89	2,20	2,72	4,18	3,94
35	7,04	2,10	2,68	4,07	4,05
40	7,48	2,45	3,04	4,48	4,39
45	7,78	2,34	3,13	4,67	4,42
50	8,32	2,09	3,36	4,84	4,77
55	7,81	1,12	2,36	3,72	4,04

UBBA'da polar çözücüler için bulunan adsorbsiyon entalpileri, ΔH_A^S ve adsorbsiyon entropileri, ΔS_A^S , Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5. 11 UBBA'de polar çözücüler için bulunan ΔH_A^S ve ΔS_A^S değerleri

Çözücüler	ΔH_A^S (kJ/mol)	$\Delta S_A^S \cdot 10^3$ (kJ/molK)
DKM	-8,45	4,61
TKM	11,52	2,91
THF	1,83	3,05
Ase	-0,91	3,31
EA	3,54	2,93

ΔH_A^S değeri, çözücü ve UBBA yüzeyi arasındaki etkileşimi derecesini belirtir. Çizelge 5.11'e bakıldığında çözücülerin yüzeydeki etkileşimleri büyükten küçüğe TKM>EA>THF>Ase>DKM şeklinde yazılabilir. K_A ve K_D değerleri 3.20 Eşitliğine göre hesaplanmıştır. $-\Delta H_A^S/AN^*$ değerine karşılık DN/AN^* değeriyle çizilen Şekil 5.16'daki grafiğin eğiminden K_A değeri 0,0239 olarak, kesim noktasından K_D değeri 0,022 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak UBBA sıvı kristalinin yüzeyinin asidik özellik gösterdiği belirlenmiştir.

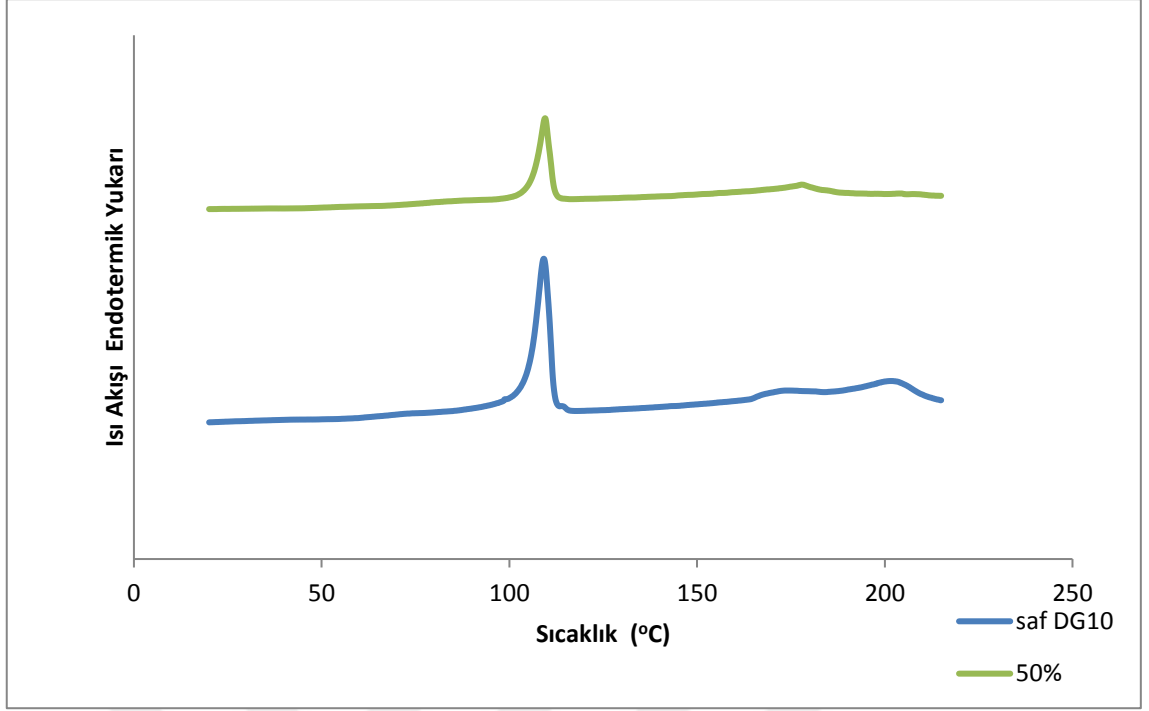


Şekil 5. 16 $-\Delta H_A^S/AN^*$ 'ın DN/AN^* 'a karşılık grafiği

5.4 Polimerde Dağılmış Sıvı Kristal Kompozitler

5.4.1 UBBA Sıvı Kristali ile Hazırlanan PDLC Kompozitler

UBBA sıvı kristali ve poli (metil metakrilat) (PMMA) kullanılarak, polimerde dağılmış sıvı kristal (PDLC) kompozit filmleri çözücü basamaklı faz ayrımı (SIPS) metodu ile %50:50 (LC:PMMA) oranında hazırlandı. %50:50 oranında PDLC örneğinin DSC ısıtma termogramı saf sıvı kristalin termogramı ile birlikte Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5. 17 UBBA sıvı kristalinin ve %50:50 oranında PDLC örneğinin 2. Isıtmadaki DSC termogramı

Şekil 5.17'deki DSC termogramından UBBA sıvı kristalinin 2. ısıtma sırasındaki K_2-SmC , $SmC-N$ ve $N-Iso$ faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 109°C, 172°C ve 202°C olarak belirlenmiştir. %50:50 UBBA:PMMA örneğinin 2. ısıtma sırasındaki K_2-SmC , $SmC-N$ ve $N-Iso$ faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 109°C, 178°C ve 207°C olarak belirlenmiştir. Hazırlanan PDLC örneğinin sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıklarını çok fazla değiştirmediği görölmüştür.

5.5 Genel Sonuçlar

- UBBA sıvı kristalinin seçilen izomerler olan alkollerini çalışılan sıcaklıklarda ayırabildiği göröldü.
- UBBA-özücü etkileşim parametrelerine göre alkan serilerinde etkileşim parametrelerinin artan sıcaklıkla arttığı, çözünürlüğün ise azaldığı göröldü.
- $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerine bakıldığında çözünürlüğün ekzotermik olduğu göröldü.
- Dorris-Gray ve Schultz yaklaşımlarına göre bulunan γ_S^D parametrelerinin birbirleriyle uyumlu olduğu gözlemlendi.

- UBBA sıvı kristalinin yüzeyinin asidik karaktere sahip olduğu belirlendi.
- 50:50 UBBA:PMMA örneğinin sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıklarını çok fazla değiştirmediği görüldü.



KAYNAKLAR

- [1] Berezkin, V.G., Alishoyev, V.R., Nemirovskaya, (1977). Gas Chromatography of Polymers, First Edition, Elsevier Scientific Pub. Co. Amsterdam.
- [2] Conder, J.R. ve Young, C.L., (1979). Physicochemical Measurements by Gas Chromatography, First Edition, Wiley, New York.
- [3] Smidsrod, O. ve Guillet, J.E., (1969). "Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography", *Macromolecules*, 2: 272-277.
- [4] Card, TW., Al-Sigh, ZY., Munk, P., (1985). 2. The Role of "Inert" Support, Inverse Gas Chromatography. *Macromolecules*, 18: 1030-4.
- [5] Demertzis, P., Riganakos, K., Kontominas, M., (1989). Water Sorption Isotherms of Crystalline Raffinose by Inverse Gas Chromatography, *Int J Food Sci Technol*, 24: 629-36.
- [6] Lloyd, DR., Ward, TC., Schreiber, HP., (1989). Inverse Gas Chromatography, Washington, DC (USA), American Chemical Society.
- [7] Price, GJ., Lloyd, DR., Ward, TC., Schreiber, HP., (1989). "Calculation of Solubility Parameters by Inverse Gas Chromatography", *ACS Symposium Series*, vol. 391. ACS Publications, 48-58.
- [8] Papirer, E., Balard, H., Rahmani, Y., Legrand, A., Facchini, L., Hommel, H., (1987). "Characterization by Inverse Gas Chromatography of the Surface Properties of Silicas Modified by Poly (ethylene glycols) and their Models (oligomers, diols)", *Chromatographia*, 23:639-47.
- [9] Vidal, A., Papirer, E., Jiao, WM., Donnet, J., (1987). "Modification of Silica Surfaces by Grafting of Alkyl Chains. I-Characterization of Silica Surfaces by Inverse Gas-Solid Chromatography at Zero Surface Coverage", *Chromatographia*, 23:121-8.
- [10] Papirer, E., Balard, H., Vidal, A., (1988). "Inverse Gas Chromatography: a Valuable Method for the Surface Characterization of Fillers for Polymers (glass fibres and silicas)", *Eur Polym J*, 24:783-90.
- [11] Nardin, M., Papirer, E., (1990). "Relationship between Vapor Pressure and Surface

- Energy of Liquids: Application to Inverse Gas Chromatography”, *J Colloid Interface Sci*, 137:534–45.
- [12] Helen, H., Gilbert, S., (1985). “Moisture Sorption of Dry Bakery Products by Inverse Gas Chromatography”, *J Food Sci*, 50:454–8.
- [13] Ito, K., Usami, N., Yamashita, Y., (1980). Syntheses of Methyl Methacrylate-stearyl Methacrylate Graft Copolymers and Characterization by Inverse Gas Chromatography, *Macromolecules*, 13:216–21.
- [14] DiPaola-Baranyi, G., (1981). “Thermodynamic Miscibility of Various Solutes with Styrene-ethyl Methacrylate Polymers and Copolymers”, *Macromolecules*, 14:683–7.
- [15] Ward, T., Sheehy, D., McGrath, J., Riffle, J., (1981). “Inverse Gas Chromatography Studies of Poly(-dimethylsiloxane)-polycarbonate Copolymers and Blends”, *Macromolecules*, 14:1791–7.
- [16] Al-Saigh, ZY., Munk, P., (1984). Study of Polymer–polymer Interaction Coefficients in Polymer Blends Using Inverse Gas Chromatography. *Macromolecules*, 17:803–9.
- [17] Nandi, AK., Mandal, BM., Bhattacharyya, SN., (1985). “Miscibility of Poly(methyl acrylate) and Poly (vinyl acetate): Incompatibility in Solution and Thermodynamic Characterization by Inverse Gas Chromatography”, *Macromolecules*, 18:1454–60.
- [18] Chen, CT., Al-Saigh, ZY., (1989). Characterization of semicrystalline polymers by Inverse Gas Chromatography. 1. Poly(vinylidene fluoride), *Macromolecules*, 22:2974–81.
- [19] Guillet, JE., Romansky, M., Price, GJ., van der Mark, R., (1989). “Studies of Polymer Structure and Interactions by Automated Inverse Gas Chromatography, *Inverse Gas Chromatography*”, Washington, DC: Characterization of Polymers and Other Materials, American Chemical Society, 20–32.
- [20] Schuster, RH., Gräter, H., Cantow, HJ., (1984). Thermodynamic Studies on Polystyrene-solvent Systems by Gas Chromatography, *Macromolecules*, 17:619–25.
- [21] Öner, M., Dincer, S., (1987). “Thermophysical Properties of Polymer-probe Pairs by Gas Chromatography”, *Polymer*, 28:279–82.
- [22] Litster, J., Ennis, B., (2004). “Wetting, Nucleation and Binder Distribution”, *The Science and Engineering of Granulation Processes*. Springer, 3:37–74.
- [23] Price, G.J. ve Shillcock, I.M., (1995). “Investigation of Mesophase Transitions in Liquid Crystals Using Inverse Gas Chromatography”, *Canadian Journal of Chemistry*, 73: 1883-1892.
- [24] Price, G.J., Hickling, S.J. ve Shillcock, I.M., (2002). “Applications of Inverse Gas Chromatography in the Study of Liquid Crystalline Stationary Phases”, *Journal of Chromatography A*, 969: 193-205.

- [25] Coşkun, S., Bilgin-Eran, B., Cankurtaran, Ö. ve Karaman, F., (2009). "Thermodynamics of The Mixture of A Liquid Crystal and A Copolymer of Dimethylsiloxane", *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 1: 91-102.
- [26] Lai, Y.T., Kuo, J.C., ve Yang, Y.J., (2014). "A Novel Gas Sensor Using Polymer-Dispersed Liquid Crystal Doped with Carbon Nanotubes", *Sensor Actuators A Physical* 215:83–88.
- [27] Hsu, T.C., Lu, C.H., Huang, Y.T., Shih, W.P., ve Chen, W.S., (2011). "Concentric Polymer Dispersed Liquid Crystal Rings For Light Intensity Modulation", *Sens. Actuators A Phys.*, 169:341-346.
- [28] Lin, Y.H., Chu, T.Y., Tsou, Y.S., Chang, K.N., ve Chiu, Y.P., (2012). "An Electrically Switchable Surface Free Energy on a Liquid Crystal and Polymer Composite film" *Appl. Phys. Lett.*, 101:233-502.
- [29] Reinitzer, F., (1888). "Beitrage zur Kenntnis des Cholesterins" *Monatshefte für Chemie* 9: 421-41.
- [30] Reinitzer, F., (1989). "Contributions to the Knowledge of Cholesterol", *Liquid Crystals*, 5: 7-18.
- [31] Lehmann, O., (1889). "Über Fliessende Krystalle", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4: 462-472.
- [32] Kekler, H.R., (1980). *Handbook of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim.
- [33] Arines, J., (2009). "Impact of Liquid Crystals in Active and Adaptive Optics", *Materials*, 2: 549-561.
- [34] Dong, Y.C. ve Yang, Z.Q., (2013). "Beyond displays: The Recent Progress of Liquid Crystals for Bio/chemical Detections", *Chinese Science Bulletin*, 58: 2557-2562.
- [35] Lagerwall, J.P.F. ve Scalia, G., (2012). "A New Era for Liquid Crystal Research: Applications of Liquid Crystals in Soft Matter Nano-, Bio- and Microtechnology", *Current Applied Physics*, 12: 1387-1412.
- [36] Bushby, R.J., Kelly, S.M. ve O'Neill, M., (2013). *Liquid Crystalline Semiconductors*, First Edition, Springer, Dordrecht.
- [37] Cristaldi, D.J.R., Pennisi, S. ve Pulvirenti, F., (2009). *Liquid Crystal Display Drivers*, First Edition, Springer, Catania.
- [38] Chen, R.H., (2011). *Liquid Crystal Displays: Fundamental Physics and Technology*, First Edition, John Wiley and Sons, New Jersey.
- [39] Khoo, I.C., (2007). *Liquid Crystal*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc, New Jersey.
- [40] Eskalen, H., ve Özğan, Ş., (2014). "Altın Nanoparçacıklarla Katkılandırılan Nematik Sıvı Kristallerin İncelenmesi", *Düzce Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 2:407-414.

- [41] Soule, E.R., ve Rey, A.D., (2012). "Modeling Complex Liquid Crystals Mixtures: From Polymer Dispersed Mesophase to Nematic Nanocolloids", 38:735-750.
- [42] Tripathi, P.K., Kumar, A., ve Pandey, K.K., (2018). Dielectric Study of Multiwall Carbon Nanotube Dispersed Nematic Liquid Crystal Mixture, *Materials Today: Proceedings*, 5:9182-9186.
- [43] Tikhonov, E.A., ve Ilchishin I.,P., (2018). "Resonance Nonlinear Optical Properties Of Dye-Doped Liquid Crystals Under Pulse Excitation: Insight Into Early Experiments", 267:73-80.
- [44] Öztürk, E., Ocak, H., Çakar, F., Karanlık, G., Cankurtaran, Ö., ve Bilgin-Eran, B., (2018). "Investigation Of Thermodynamic Properties of 4-Decyloxybiphenyl-4'-Carboxylic Acid Liquid Crystal and Preparation of Polymer Dispersed Liquid Crystal Composite", *Journal of Molecular Liquids*, 265:24-30.
- [45] Wang, P.C., ve Macdiarmid, A.G., (2017). "Integration of Polymer-dispersed Liquid Crystal Composites with Conducting Polymer Thin Films Toward the Fabrication of Flexible Display Devices", *Displays*, 28:101-104.
- [46] Mutlu-Yanic, S., Ocak, H., Cakar, F., Bilgin-Eran, B., Güzeller, D., ve Cankurtaran, Ö., (2017). "Morphology and Preparation of Polymer Dispersed Liquid Crystals by Solvent-induced Phase Separation Method", *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communication*, 11:77-81.
- [47] Parab, S.S., Malik, M.K., ve Deshmukh, R.R., (2012). "Dielectric Relaxation and Electro-optical Switching Behavior of Nematic Liquid Crystal Dispersed in Poly(methyl methacrylate)", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358:2713-2722.
- [48] Drzaic, P.S., (1995). *Liquid Crystal Dispersions*, First Edition, World Scientific, Singapore.
- [49] Luo, K., (2006). "The Morphology and Dynamics of Polymerization-Induced Phase Separation", *European Polymer Journal*, 42:1499-1505.
- [50] Kyu, T., ve Chiu, H.W., (2001). "Morphology Development During Polymerization-Induced Phase Separation In A Polymer Dispersed Liquid Crystal", *Polymer*, 42:9173-9185.
- [51] Ramanitra, H., Chanclou, P., Vinouze, B., ve Dupont, L., (2003). "Application Of Polymer Dispersed Liquid Crystal (PDLC) Nematic: Optical-Fiber Variable Attenuator", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 404:57-73.
- [52] Berezkin, V.G., (1989). "Biography of Mikhail Semenovich Tswett and Translation of Tswett's Preliminary Communication on a New Category of Adsorption phenomena", *Chemical Reviews*, 89: 279-285.
- [53] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Crouch, S.R., (1998). "Principles of Instrumental Analysis"; Derleyen: Kılıç, E., Yılmaz, H., (2006), Altıncı Baskı, Bilim Yayınları, Ankara.
- [54] Fowles, I.A., (1995). *Gas Chromatography*, Second Edition, John Wiley & Sons, Chichester.

- [55] Beşergil, B., Kromatografi Dedektörleri, http://www.bayar.edu.tr/besergil/3_kromatografi_dedektorleri.pdf, 22 Ocak 2015.
- [56] Santos, J., Gil, M., Portugal, A., Guthrie, J., (2001). "Characterisation of the Surface of a Cellulosic Multi-purpose Office Paper by Inverse Gas Chromatography", *Cellulose*, 8:217–24.
- [57] Planinšek, O., Zadnik, J., Rozman, Š., Kunaver, M., Dreu, R., Srčič, S., (2003). "Influence of Inverse Gas Chromatography Measurement Conditions on Surface Energy Parameters of Lactose Monohydrate", *Int J Pharm*, 256:17–23.
- [58] Jallo, L.J., Chen, Y., Bowen, J., Etzler, F., Dave, R., (2011). "Prediction of Inter-particle Adhesion Force from Surface Energy and Surface Roughness", *J Adhes Sci Technol*, 25:367–84.
- [59] Papirer, E., Brendlé, E., Balard, H., Dentzer, J., (2000). "Variation of the Surface Properties of Nickel Oxide upon Heat Treatment Evidenced by Temperature Programmed Desorption and Inverse Gas Chromatography Studies", *J Mater Sci*, 35:3573–7.
- [60] Milczewska, K., Voelkel, A., Piędzia, K., (2014). "Interactions in PEG/Aerosil® and PLA/Aerosil® Composites Described by IGC-determined Flory–Huggins χ 23 parameter", *J Polym Res*, 21:1–7.
- [61] Voelkel, A., (2012). "Physicochemical Measurements (Inverse Gas Chromatography)", In: Poole C, editor. *Gas Chromatography*. Elsevier, 20: 477–94.
- [62] Thielmann, F., (2004). "Introduction Into the Characterisation of Porous Materials by Inverse Gas Chromatography", *J Chromatogr A*, 1037:115–23.
- [63] Newell, H.E., Buckton, G., Butler, D.A., Thielmann, F., Williams, D.R., (2001). "The Use of Inverse Phase Gas Chromatography to Measure the Surface Energy of Crystalline, Amorphous, and Recently Milled Lactose", *Pharm Res*, 18:662–6.
- [64] Wang, W., Hua, Q., Sha, Y., Wu, D., Zheng, S., Liu, B., (2013). "Surface Properties of Solid Materials Measured by Modified Inverse Gas Chromatography", *Talanta*, 112:69–72.
- [65] Thielmann, F., Butler, D., Williams, D., Baumgarten, E., (2000). "Characterisation of Microporous Materials by Dynamic Sorption Methods", *Stud Surf Sci Catal*, 129:633–8.
- [66] Sen, A., (2005). "Inverse Gas Chromatography: Defence Scientific Information & Documentation Centre", UK, Defence Research & Development Organisation, Ministry of Defence.
- [67] Mukhopadhyay, Schreiber, H.P, (1995). "Aspects of Acid–Base Interactions and Use of Inverse Gas Chromatography", *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*, 100:47–71.
- [68] Voelkel, A., (1991). "Inverse Gas Chromatography: Characterization of Polymers,

- Fibers, Modified Silicas, and Surfactants”, *Crit Rev Anal Chem*, 22:411–39.
- [69] Thielmann, F., Baumgarten, E., (2000). “Characterization of Microporous Aluminas by Inverse Gas Chromatography”, *J Colloid Interface Sci*, 229:418–22.
- [70] Chehimi, M.M., Abel, M-L., Perruchot, C., Delamar, M., Lascelles, S.F., Armes, S.P., (1999). “The Determination of the Surface Energy of Conducting Polymers by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution”, *Synth Met*, 104:51–9.
- [71] Papirer, E., Brendle, E., Ozil, F. ve Balard, H., (1999). “Comparison of the Surface Properties of Graphite, Carbon Black and Fullerene Samples, Measured by Inverse Gas Chromatography”, *Carbon*, 37: 1265-1274.
- [72] Hamieh, T., Fadlallah, M.B. ve Schultz, F., (2002). “New Approach to Characterise Physicochemical Properties of Solid Substrates by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution: III. Determination of the Acid–Base Properties of Some Solid Substrates (Polymers, Oxides and Carbon Fibres): a New Model”, *Journal of Chromatography A*, 969: 37-47.
- [73] Jagiello, J., Bandoz, T.J. ve Schwarz, J.A., (1992). “Inverse Gas Chromatography Study of Modified Smectite Surfaces”, *Clays Clay Miner*, 40:306–1030.
- [74] Mutelet, F., Jaubert, J-N., Rogalski, M., Harmand, J., Sindt, M., Mieloszynski, J-L., (2008). “Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Compounds in 1-(meth) acryloyloxyalkyl-3-methylimidazolium Bromide Using Inverse Gas Chromatography”, *J Phys Chem B*, 112:3773–85.
- [75] Kozłowska, M.K., Domańska, U., Lempert, M., Rogalski, M., (2005). “Determination of Thermodynamic Properties of Isotactic Poly (1-butene) at Infinite Dilution Using Density and Inverse Gas Chromatography”, *J Chromatogr A*, 1068:297–305.
- [76] Jagiełło, J., Ligner, G., Papirer, E., (1990). “Characterization of Silicas by Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration: Determination of the Adsorption Energy Distribution Function”, *J Colloid Interface Sci*, 137:128–36.
- [77] Tijburg, I., Jagiello, J., Vidal, A., Papirer, E., (1991). “Inverse Gas Chromatographic Studies on Silica: Infinite Dilution and Finite Concentration Measurements”, *Langmuir*, 7:2243–7.
- [78] Balard, H., (1997). “Estimation of the Surface Energetic Heterogeneity of a Solid by Inverse Gas Chromatography”, *Langmuir*, 13:1260–9.
- [79] Charmas, B., Lebeda, R., (2000). “Effect of surface heterogeneity on adsorption on solid surfaces: application of inverse gas chromatography in the studies of energetic heterogeneity of adsorbents”, *J Chromatogr A*, 886:133–52.
- [80] Çakar, F. ve Cankurtaran, Ö., (2005). “Determination of Secondary Transitions and Thermodynamic Interaction Parameters of Poly (ether imide) by Inverse Gas Chromatography”, *Polymer Bulletin*, 55: 95-104.
- [81] Yazıcı, Ö., Ocağ, H., Çakar, F., Cankurtaran, Ö., Bilgin-Eran, B. ve Karaman, F., (2008). “Synthesis and Thermodynamical Interactions of (S)-5-(2- methylbutoxy)-

- 2-[[[4-hexyloxyphenyl]Imino]methyl]-Phenol Liquid Crystal with Some Solvents”, Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications, 2: 366-370.
- [82] Voelkel, A., Strzemicka, B., Adamska, K. ve Milczewska, K., (2009). “Inverse Gas Chromatography as a Source of Physiochemical Data”, Journal of Chromatography A, 1216: 1551-1566.
- [83] Revelli, A.L., Sprunger, L.M., Gibbs, J., Acree, W.E., Baker, G.A. ve Mutelet, F., (2009). “Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Compounds in Trihexyl(tetradecyl)phosphonium Bis (trifluoromethylsulfonyl)imide Using Inverse Gas Chromatography”.
- [84] Kiselev, A.V., (1965). “Non-specific and Specific Interactions of Molecules of Different Electronic Structures with Solid Surfaces”, Discussions of the Faraday Society, 40: 205-218.
- [85] Dorris, G.M., ve Gray, D.G., (1980). “Adsorption of n-alkanes at Zero Surface Coverage on Cellulose Paper and Wood Fibers”, Journal of Colloid and Interface Science, 77: 353-362.
- [86] Riddle, F.L. ve Fowkes, F.M., (1990). “Spectral Shifts in Acid-Base Chemistry. 1. van der Waals Contributions to Acceptor Numbers”, Journal of the American Chemical Society, 112: 3259-3264.
- [87] Kamdem, D.P., Bose, S.K. ve Luner, P., (1993). “Inverse Gas Chromatography Characterization of Birch Wood Meal”, Langmuir, 9: 3039-3044.
- [88] Santos, J.M.R.C.A. ve Guthrie, J.T., (2005). “Analysis of Interactions in Multicomponent Polymeric Systems: The Key-role of Inverse Gas Chromatography”, Materials Science and Engineering: R: Reports, 50: 79-107.
- [89] Santos, J.M.R.C.A. ve Guthrie, J.T., (2005). “Study of a Core-shell Type Impact Modifier by Inverse Gas Chromatography”, Journal of Chromatography A, 1070: 147-154.
- [90] Baysal, B., (1994). Polimer Kimyası, ODTÜ Basın İşliği, Ankara.
- [91] Achten, R., Koudijs A., Giesbers M., Marcelis A. T. M., Sudhçlter E. J. R., (2005), “Liquid Crystal”, 32: 277–285.
- [92] Ocak, H., (2010). “Yeni Sıvı Kristal Sistemlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Mesomorfik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, YTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Neslihan HAŞHAŞ
Doğum Tarihi ve Yeri : 07.09.1989, İSTANBUL
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : neslihanhshs@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Fen Bilimleri	Borsa İstanbul Anadolu Lisesi	2007

YAYINLARI

Bildiri

1. Haşhaş N., Güzeller D., Ocak H., Çakar F., Cankurtaran Ö., Bilgin-Eran B., Karaman F., (2015). "4-[4-(10-Undekeniloksi(benzoiloksi)) benzoik Asit Sıvı Kristalinin Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi", 5. Fiziksel Kimya Kongresi, 16-19 Mayıs 2015, Konya.
2. Cankurtaran Ö., Balkanlı E., Ocak H., Çakar F., Haşhaş N., Bilgin-Eran B., Karaman F., (2018). "Investigation of Thermodynamic Characaterisation of 4-[4-(10-Undecenyloxy(benzoyloxy)) benzoic Acid Thermotropic Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography", 20th JungchemikerForum Frühjarssymposium "Spring Symposium" at the University of Konstanz, 21-24 March 2018, Germany.

