

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-(4-(OKTİLOKSİ)BENZOİLOKSİ)BENZOİK ASİT SIVI KRİSTALİNİN SENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN EMPEDANS ÖLÇÜMLERİ VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TERS
GAZ KROMATOĞRAFİSİ METODU İLE İNCELENMESİ

EMİR ÖZTÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. FATİH ÇAKAR

İSTANBUL, 2019

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**4-(4-(OKTİLOKSİ)BENZOİLOKSİ)BENZOİK ASİT SIVI KRİSTALİNİN SENSÖR
ÖZELLİKLERİNİN EMPEDANS ÖLÇÜMLERİ VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TERS
GAZ KROMATOĞRAFİSİ METODU İLE İNCELENMESİ**

Emir ÖZTÜRK tarafından hazırlanan tez çalışması 27.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Fatih ÇAKAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Fatih ÇAKAR
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Mithat ÇELEBİ
Yalova Üniversitesi

ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bana yardımcı olan, bilimsel çalışmalarım ve araştırmalarım bana yol gösteren, bilgi birikimlerinden yararlandığım hocalarım Doç. Dr. Fatih ÇAKAR ve Prof. Dr. Hüsnü CANKURTARAN'a sonsuz teşekkürlerimi iletiyorum. Sıvı kristalin sentezlenmesinde ve analizinde emeği geçen Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN, Prof. Dr. Belkıs BİLGİN-ERAN'a ve Doç. Dr. Hale OCAK'a teşekkürlerimi sunuyorum.

Öğrenim hayatım boyunca beraber eğitim gördüğüm arkadaşlarım ve sürekli yanımda olan maddi, manevi hiç bir desteği esirgemeyen hayatımdaki en değerli şey olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum.

Yüksek lisans tezimi, öğrenim gördüğüm sırasında kaybettiğimiz değerli anneannem Melek ÇAĞLAYAN'a ithaf ediyorum.

Mayıs 2019

Emir ÖZTÜRK

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	vi
KISALTMA LİSTESİ.....	ix
ŞEKİL LİSTESİ.....	xi
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET	xv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	19
1.1 Literatür Özeti.....	19
1.2 Tezin Amacı.....	21
1.3 Hipotez.....	22
BÖLÜM 2	
SIVI KRİSTALLER.....	23
2.1 Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgi	23
2.2 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması.....	24
2.2.1 Liyotropik Sıvı Kristaller.....	24
2.2.2 Termotropik Sıvı Kristaller	25
2.2.2.1 Kalamitik (Çubuk Yapılı) Sıvı Kristaller.....	25
2.2.2.2 Diskotik (Disk Şekli) Sıvı Kristaller.....	27
2.2.2.3 Muz şekilli (Banana-Shaped) Sıvı Kristaller	28
2.3 Sıvı Kristal İnceleme Metodları	28
2.3.1 Polarizasyon Mikroskobu.....	28
2.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	29
BÖLÜM 3	
SENSÖRLER.....	31

3.1	Sensörler Hakkında Genel Bilgi.....	31	
3.2	Direnç ve Kapasitör Tipi Sensörler.....	32	
3.3	Sıvı Kristallerin Gaz Sensörü Olarak Kullanılması.....	39	
3.4	Sıvı Kristal Polimer Karışımlarının Sensör Özellikleri	40	
BÖLÜM 4			
POLİMERLER.....			42
4.1	Polimerler Hakkında Genel Bilgi	42	
4.2	Camsı Geçiş Sıcaklığı	44	
4.3	Termoplastik ve Termosetler	45	
4.4	Kopolimerler	46	
4.5	Moleküler Ağırlık	46	
4.6	Kristallik Derecesi	47	
4.7	Gerinim-Gerilim Davranışları.....	47	
BÖLÜM 5			
KROMATOĞRAFI			49
5.1	Kromatografi Hakkında Genel Bilgi.....	49	
5.2	Kromatografi Çeşitleri.....	49	
5.2.1	Kolon Kromatografisi.....	50	
5.2.2	Kağıt Kromatografisi.....	50	
5.2.3	İnce Tabaka Kromatografisi.....	51	
5.2.4	Gaz Kromatografisi (GK).....	51	
5.2.4.1	Gaz Kromatografi Cihazının Bileşenleri.....	52	
5.3	Ters Gaz Kromatografisi (TGK).....	58	
5.3.1	TGK Metodu ile İzomer Ayırması ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi	58	
BÖLÜM 6			
DENEYSEL ÇALIŞMALAR			64
6.1	Kullanılan Kimyasallar	64	
6.2	Kullanılan Cihazlar	64	
6.2.1	Gaz Kromatografi Cihazı.....	64	
6.2.1.1	Taşıyıcı Gaz	64	
6.2.1.2	Örnek Girişi.....	65	
6.2.1.3	Kolon	65	
6.2.1.4	Dedektör	65	
6.2.2	Polarizasyon Mikroskobu.....	65	
6.2.3	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	66	
6.3	Sensör Filmlerin Hazırlanması	66	
6.4	Sensör Ölçümleri	67	
BÖLÜM 7			
SONUÇ VE ÖNERİLER			68
7.1	Mezomorfik Özellikler	68	

7.2	OBABA Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının TGK ile Belirlenmesi	69
7.3	OBABA Sıvı Kristalinin Yüzey Özelliklerinin TGK ile İncelenmesi	74
7.4	LC/PMMA Filmlerinin Elektriksel Özellikleri ve Neme Karşı Cevapları	82
7.5	LC/PMMA Filmlerinin Çözücü Buharlarına Karşı Cevapları	87
7.6	LC/PMMA Filmlerinin Amonyak ve Amin Buharlarına Karşı Cevapları.....	88
7.7	Genel Sonuçlar	95
KAYNAKLAR		97
ÖZGEÇMİŞ		103



SİMGE LİSTESİ

A	Yüzey alanı
a	Saf çözücünün yüzey alanı
a_{CH_2}	Bir metilen grubuyla kaplanmış yüzey bölgesi
AN^*	Guttman'ın elektron alıcı sayısı
c	Maddenin gaz fazındaki konsantrasyonu
DN	Guttman'ın elektron verici sayısı
ΔG_a	Adsorpsiyon serbest yüzey enerjisi
ΔG_a^0	Saf çözücünün serbest yüzey enerjisi
$\Delta G_{a(CH_2)}$	Bir metilen grubuna karşılık gelen adsorpsiyon enerjisi
ΔH_a^s	Adsorpsiyon entalpisi
ΔS_a^s	Adsorpsiyon entropisi
γ	Serbest yüzey enerjisi
γ_s^d	Katı maddenin yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni
γ_l^d	Sıvı çözücünün yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni
γ_{CH_2}	Metilen grubunun serbest yüzey enerjisi
Γ	Saf çözücünün yüzey konsantrasyonu
θ	Faz açısı
d	Plakalar arası mesafe
ϵ_r	Plakalar arasındaki malzemenin bağlı statik permitivitesi
ϵ_0	Elektrik sabiti
f	Frekans
F	İnert gazın akış hızı
I	Akım
J	Basınç düzeltme faktörü
K	Kolon sabiti
K_a	Lewis asitlik sabiti
K_b	Lewis bazlık sabiti
K_s	Adsorpsiyon eşitlik sabiti
L	İndüktans
l	Levhalar arası uzaklık
n	Direktör
N	Avagadro sayısı
ρ	Resistivite
P	Saf çözücünün kısmi basıncı
P_a	Atmosferik basınç
P_g^s	Saf çözücünün buhar basıncı

Q	Plakalar arası biriken yük miktarı
Q_i	Bir dakikada geçen gaz hacmi (mL/dak)
R	İdeal gaz sabiti
T	Kelvin cinsinden sıcaklık
t_0	Havanın kolonda alıkonma süresi
T_m	Sıvı kristalin erime noktası
T_f	Polimerin akışkan olduğu sıcaklık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
t_0	İnert maddenin kolonda alıkonma süresi
t_r	Çözücünün kolonda alıkonma süresi
X_C	Kapasitif direnç
X_L	İndüktif reaktans
V	Elektrotlar arasında uygulanan potansiyel farkı
V_g	Alıkonma hacmi
V_g^0	Spesifik alıkonma hacmi
V_n	Net alıkonma hacmi
ω	Açısal frekans
w	Kolona doldurulan sıvı kristalin ağırlığı
Z	Empedans

KISALTMA LİSTESİ

8OCB	Oktiloksiyanobifenil
Ase	Aseton
Ac	Alternatif akım
AED	Atomik emisyon dedektörü
D	Dekan
DC	Doğru akım
DCM	Diklorometan
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EA	Etil asetat
ECD	Elektron yakalama dedektörü
FID	Alev iyonlaştırma dedektörü
GK	Gaz kromatografisi
He	Helyum
Hk	Hekzan
IDE	Interdigitated
iBAI	İzobütil alkol
iBAs	İzobütil asetat
İso	İzotropik sıvı fazı
N	Nonan
N*	Nematik faz
nBAI	n-butil alkol
nBAs	n-butil asetat
O	Oktan
OBABA	4-[4-Oktiloksi]benzoiloksi]benzoik asid
PE	Polietilen
PID	Foto iyonizasyon dedektörü
PM	Polarizasyon mikroskobu
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PS	Polistiren
PDLC	Polimere saçılmış sıvı kristaller
PVC	Poli(vinil klorür)
LC	Sıvı kristal

SmA	Simektik A fazı
T	Toluen
tBAI	Tersiyer butil alkol
tBAs	Tersiyer butil asetat
TCD	Termal iletkenlik dedektörü
TGK	Ters gaz kromatografisi
TID	Termiyonik dedektör
TCM	Kloroform
THF	Trihidrofuran
UV	Mor ötesi bölge
VOC	Uçucu organik bileşikler



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Maddenin optik yönelimleri..... 24
Şekil 2. 2	İki liyotropik sıvı kristal a) sabun b) fosfolipit molekülü 25
Şekil 2. 3	Kalamitik sıvı kristal örneği 26
Şekil 2. 4	Kalamitik sıvı kristal fazları 27
Şekil 2. 5	Diskotik sıvı kristal örneği 27
Şekil 2. 6	Muz şekilli sıvı kristal örneği 28
Şekil 3. 1	a) Paralel levha kapasitörün ve b) bir IDE elektrodun şematik gösterimi ... 33
Şekil 3. 2	İnce bir filmin kesiti..... 33
Şekil 3. 3	Sinüzoidal uyarma sinyali ve akım cevabı 35
Şekil 3. 4	Kompleks düzlemde empedansın gösterimi 36
Şekil 3. 5	Difüzyonla taşınmanın ihmal edildiği bir eşdeğer devre..... 37
Şekil 3. 6	Bir RC devresi için Argand (Nyquist plot) Diyagramı..... 37
Şekil 3. 7	Bir RC devresi için Bode eğrileri 38
Şekil 3. 8	Saf bir kapasitif kaplamanın Nyquist eğrisi 38
Şekil 3. 9	Kütle transfer kontrollü iletim mekanizmasının da olduğu bir RC devresi için Nyquist eğrisi..... 39
Şekil 3. 10	Sıvı kristal bazlı sensörlerin şematik gösterimi 40
Şekil 4. 1	Polimer zinciri..... 43
Şekil 4. 2	Polimer zincir konfigürasyonları (a) lineer, (b) dallanmış, (c) çapraz bağlı (d) merdiven..... 44
Şekil 4. 3	Amorf ve yarı kristalin polimerin spesifik hacim- sıcaklık grafikleri..... 44
Şekil 4. 4	Polimer moleküllerinin diziliş olasılıkları: (a) amorf, (b) yarıkristalin yapı... 45
Şekil 4. 5	Kopolimer konfigürasyonları..... 46
Şekil 4. 6	(a)Camsı polimerin Hookean elastiklik davranışı (b) lineer olamayan elastomer davranışı..... 48
Şekil 4. 7	Amorf polimerlerin elastikliğinin sıcaklık ile değişimi..... 48
Şekil 5. 1	Kolon Kromatografisi Şematik Gösterimi 50
Şekil 5. 2	Gaz kromatografi cihazının şematik gösterimi 52
Şekil 5. 3	FID nin sistematik şeması : 1. Kolon, 2.Hava girişi, 3. Hidrojen girişi, 4. Polarize elektrot, 5.Ateşleyici, 6. Alev, 7. Toplayıcı elektrot, 8. Toplayıcı elektrot, 9. Gaz çıkışı 54
Şekil 5. 4	TCD in Şematik Gösterimi 55
Şekil 5. 5	TID'in şematik gösterimi 56
Şekil 5. 6	ECD nin sistematik gösterimi: 1. Kılcal kolon 2. Saf gaz girişi, 3. Silikon bölüm, 4. Katot, 5. Nikel kaynağı, 6. Anot, 7. Çıkış, 8. Anot temizleyici gaz 57

Şekil 5. 7	AED'nin şematik gösterimi.....	57
Şekil 5. 8	PID'nin şematik gösterimi.....	58
Şekil 5. 9	Polar molekülün ΔG_{as} değerinin belirlenmesi.....	62
Şekil 6. 1	Kullanılan IDE elektrot.....	66
Şekil 7. 1	Sıvı kristalin molekül yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları [98].....	68
Şekil 7. 2	OBABA sıvı kristalinin DSC termogramı.....	69
Şekil 7. 3	OBABA sıvı kristalinin soğutma yönünde gözlenen polarizasyon mikroskobu mesofaz tekstürleri, (a) 141 °C , (b) 217 °C.....	69
Şekil 7. 4	Çözücülerin OBABA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAs, (2) iBAs ve (3) tBAs.....	71
Şekil 7. 5	Çözücülerin OBABA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAI, (2) iBAI ve (3) tBAI.....	73
Şekil 7. 6	30-55 °C aralığında OBABA üzerinde apolar çözücülerin alıkonma diyagramı; D (1), N (2), O (3), Hk (4) ve Hp (5).....	75
Şekil 7. 7	35-60 °C aralığında OBABA üzerinde polar çözücülerin alıkonma diyagramı; THF (1), TCM (2), EA (3), DCM (4) ve Ase (5).....	75
Şekil 7. 8	OBABA için farklı sıcaklıklarda $RT \ln V_n$ ile karbon sayısı değişimi; 30 °C (1), 35 °C (2), 40 °C (3), 45 °C (4), 50 °C (5) ve 60 °C (6).....	76
Şekil 7. 9	OBABA sıvı kristalinin 30 °C'deki TGK datası.....	78
Şekil 7. 10	OBABA sıvı kristalinin 35 °C'deki TGK datası.....	78
Şekil 7. 11	OBABA sıvı kristalinin 40 °C'deki TGK datası.....	79
Şekil 7. 12	OBABA sıvı kristalinin 45 °C'deki TGK datası.....	79
Şekil 7. 13	OBABA sıvı kristalinin 50 °C'deki TGK datası.....	80
Şekil 7. 14	OBABA sıvı kristalinin 55 °C'deki TGK datası.....	80
Şekil 7. 15	$-\Delta H_A^S / AN^*$ 'ın DN / AN^* 'a karşılık grafiği.....	82
Şekil 7. 16	E1 filminin empedans, direnç ve kapasitifreaktans değerlerinin azot ve nemle doymuş azot atmosferine maruz bırakılması durumundaki değişimi. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, a.c. frekansı: 100 kHz.....	84
Şekil 7. 17	E1 filminin empedans, direnç ve kapasitifreaktans değerlerinin azot ve nemle doymuş azot atmosferine maruz bırakılması durumundaki değişimi. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, a. c. frekansı: 1 kHz.....	84
Şekil 7. 18	E3 filminin empedans, direnç ve kapasitifreaktans değerlerinin azot ve nemle doymuş azot atmosferine maruz bırakılması durumundaki değişimi. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, a. c. frekansı: 100 kHz.....	85
Şekil 7. 19	E3 filminin empedans, direnç ve kapasitifreaktans değerlerinin azot ve nemle doymuş azot atmosferine maruz bırakılması durumundaki değişimi. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, a. c. frekansı: 1 kHz.....	85
Şekil 7. 20	E4 filminin empedans, direnç ve kapasitifreaktans değerlerinin azot ve nemle doymuş azot atmosferine maruz bırakılması durumundaki değişimi. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, ac frekansı: 1 kHz.....	86
Şekil 7. 21	E1 filmi için azot atmosferi ve 10 ml su içeren statik nemli ortamda kaydedilen empedans spektrumları. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V.	86
Şekil 7. 22	E3 filmi için azot atmosferi ve 10 mL su içeren statik nemli ortamda kaydedilen empedans spektrumları. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V.....	87

Şekil 7. 23	LC/PMMA filminin (E3) çözücü buharıyla doymun azot atmosferi altında empedans, direnç ve reaktans değerlerindeki değişim. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, ac frekansı: 1 kHz.	88
Şekil 7. 24	PMMA filminin (E1) DMA'ya karşı cevabı	90
Şekil 7. 25	LC/PMMA (E3) filminin DMA'ya karşı cevabı	90
Şekil 7. 26	E3 elektrodunun 1,229 ppm NH_3 ilavelerinde Z, R_s ve X değerlerindeki değişim	92
Şekil 7. 27	E3 elektrodu için 1,229 ppm NH_3 ilaveleri durumundaki ölçü eğrileri	92
Şekil 7. 28	E3 elektrodu için 1,229 ppm NH_3 ilaveleri durumunda log Z, log R_s ve log X değerleriyle elde edilen ölçü eğrileri	93
Şekil 7. 29	E3 elektrodunun 6,7 ppm DMA ilavelerinde Z, R_s ve X değerlerindeki değişim	93
Şekil 7. 30	E3 elektrodu için 6,7 ppm DMA ilaveleri durumundaki ölçü eğrileri	94
Şekil 7. 31	E3 elektrodu için 6,7 ppm DMA ilaveleri durumunda log Z, log R_s ve log X değerleriyle elde edilen ölçü eğrileri	94
Şekil 7. 32	E3 elektrodunun azot (lacivert) nemli azot(gri) 10 mL su(turuncu) 3,4 ppm Amonyak (mavi) ve 40,2 ppm dma (sarı) ortamındaki empedans spektrumları.....	95

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6. 1 Sıvı kristal polimer yüzdeleri	66
Çizelge 7. 1 n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)'ın OBABA sıvı kristali üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri Vg	70
Çizelge 7. 2 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri $Vg0$	721
Çizelge 7. 3 OBABA sıvı kristalinin 30-55 °C aralığında Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\Delta GaCH2$, $\gamma CH2$ ve γsd değerleri	72
Çizelge 7. 4 30-55 °C aralığındaki γsd ve eğim değerleri	77
Çizelge 7. 5 30-55 °C aralığında OBABA ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, $\Delta Gaskjmol$	76
Çizelge 7. 6 OBABA'de polar çözücüler için bulunan $-\Delta Has$ ve ΔSas değerleri	77
Çizelge 7. 7 30-55 °C aralığında OBABA ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, $\Delta G_a^s(kj/mol)$	81
Çizelge 7. 8 OBABA'de polar çözücüler için bulunan $-\Delta H_a^s$ ve ΔS_a^s değerleri.....	81

4-(4-(OKTİLOKSİ)BENZOİLOKSİ)BENZOİK ASİT SIVI KRİSTALİNİN SENSÖR ÖZELLİKLERİNİN EMPEDANS ÖLÇÜMLERİ VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ METODU İLE İNCELENMESİ

EMİR ÖZTÜRK

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Fatih ÇAKAR

Bu çalışmanın birinci kısımda, Poli(metil metakrilat) (PMMA) / 4-[4-Oktiloksi] benzoiloksi] benzoik asit (OBABA) kompozitleri farklı sıvı kristal polimer oranlarında film haline getirilerek empedimetrik gaz sensörü olarak kullanılmıştır. Bu filmlerin neme, çözücü buharlarına ve özellikle amonyak (NH_3) ve dimetilamin (DMA) gibi amin gruplarına karşı algılama özellikleri, empedans ölçümleriyle incelenmiştir. Elde edilen verilerin grafikleri ve empedans spektrumları oluşturularak yorumlanmıştır. Bu sonuçlar ışığında filmlerin neme ve organik çözücü buharlarına oranla amonyak ve uçucu aminlere karşı daha duyarlı ve seçici bir şekilde cevap verdiği görülmüştür.

Bu çalışmanın ikinci kısmında, ters gaz kromatografisi (TGK) metodu ile 50-180 °C sıcaklık aralığında asetat (n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)) ve alkol izomerlerinin (n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI)) alıkonma davranışları OBABA sıvı kristali üzerinde incelendi ve alkol ve asetat izomerleri için sıvı kristalin seçiciliği test edildi.

Son olarak TGK tekniği ile 30-55 °C sıcaklık aralığında polar çözümler; aseton (Ase), etil asetat (EA), tetrahidro furan (THF), dikloro metan (DCM) ve trikloro metan (TCM) ve apolar çözümler; hekzan (Hk), heptan (Hp), oktan (O), nonan (N), dekan (D) için serbest enerji, entalpi ve entropi, sıvı kristalin dağıtıcı yüzey enerjileri, asit ve baz sabitleri hesaplandı. Hesaplanan sabitlere göre OBABA sıvı kristalin yüzeyinin asidik yapıda olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristal, polimer, gaz sensörü, empedans parametreleri, yüzey özellikleri, ters gaz kromatografisi.



**DETERMINATION OF SURFACE PROPERTIES OF 4-(4- OCTYLOXY)
BENZOYLOXY) BENZOİC ACID LIQUID CRYSTAL BY INVERSE GAS
CHROMATOGRAPHY AND DETERMINATION OF SENSOR PROPERTIES OF
4-(4- OCTYLOXY) BENZOYLOXY) BENZOİC ACID LIQUID CRYSTAL BY
IMPEDANCE MEASUREMENTS**

EMİR ÖZTÜRK

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Assoc. Prof. Fatih ÇAKAR

In the first part of this experiment, Poly(methyl methacrylate) (PMMA)/4-[4- octyloxy) benzoyloxy]benzoic acid composite films were prepared in different percentage and used as an impedimetric gas sensors. Humidity, solvent vapors and specially amin groups like ammonia(NH_3) and dimethylamine(DMA) response of films were examined with impedance measurements and the graphics and impedance spectras of response were drawn and analyzed. The result supported that film exhibited higher NH_3 and DMA sensitivity as compared with humidity and solvent vapors.

In the second part part of this experiment, retention behavior and selectivity of 4-[4- octyloxy)benzoyloxy]benzoic acid (OBABA) for acetate(n-butyl acetate, isobutyl acetate and tert-butyl acetate) and alcohol (n-butyl alcohol, isobutyl alcohol and tert-butyl alcohol) isomers in the temperature range of 50-180 °C were determined by inverse gas chromatography.

Lastly, free energy, enthalpy, entropy, dispersive components of the surface energies, acid and bases constats between 30°C and 55 °C for polar solvents such as acetone(Ase), ethyl acetate (EA), tetrahydro furan (THF), dichloro methane (DCM),

trichloro methane (TCM) and apolar solvents such as hexane (Hk), heptane (Hp), octane (O), nonane (N), decane (D) were calculated.

According to calculated parameters it was found that surface of OBABA has acidic character.

Key words: Liquid crystal, polymer, gas sensors, impedance parameters, surface properties, inverse gas chromatography.



1.1 Literatür Özeti

Kimyasal sensör teknolojisi, son yıllarda araştırma laboratuvarları, endüstriyel tesisler, çeşitli askeri uygulamalar ve birçok alanda önemli bir yere sahip olmuştur. Havaya salınan spesifik uçucu organik bileşiklerin (VOC) varlığı insan vücudunda kanser ve diyabet gibi hastalıklara yol açmaktadır. Bu organik bileşiklerin birçoğu gözle görülemeyen ve tadı olmayan maddelerdir. Bu sebep ile VOC'ları tespit etmek için, yüksek hassasiyetli, hızlı sonuç verebilen ve düşük maliyetli sensörlere ihtiyaç duyulmaktadır.

Mikro- ve nanofiberler, esneklikleri, gözenekli yapıları ve hacimlerine göre geniş yüzey alanları ile ideal sensörlerdir [1]. Fiberler maksimum verimle kullanılmak için farklı yapıdaki malzemelerle beraber kullanılırlar [2], [3]. Özel yapıları sayesinde sıvı kristaller (LC) bu maddelere iyi birer örnektirler. LC'ler, sıvı gibi akabilen ve kristal yapı gibi anizotropik yapılarını koruyabilen maddelerdir. LC'ler, sıcaklık değişimi [4], elektrik alan varlığı [5], biyolojik madde varlığı [6], kimyasallar [7] gibi dış uyaranlara karşı hassas optik tepki verebilirler. Ayrıca LC'ler, polimerler ile birleşerek sensör oluşturabilir [8], [9] ve polimerin işlevselliğini arttırırlar. Örneğin 10 μm çapında LC/polimer karışımıyla kaplanmış yapı, esnek, hava alabilen ve daha geniş yüzey alanına sahip olur. Bu sayede kimyasal sensör olarak kullanılabilirler.

Bazı uçucu organik bileşikler LC yapıların içerisinde nüfus edebilir ve ya çözünebilir. Bu olay LC'in faz özelliklerini, dalların yönelimlerini değiştirerek LC'İN optik özelliğini değiştirebilir. Bu değişimden yararlanılarak LC'ler kimyasal gaz sensörleri olarak kullanılabilirler. Kolesterik (nematik) LC'ler, gaz molekülleriyle etkileşime girdiklerinde

dalga boylarını mavi ışığa çevirerek, hızlı, duyarlı ve nispeten ucuz VOC dedektörleri olarak kullanılabilirler [10]. Bu özellik Kek ve ark. tarafından yapılan çalışmada bulunmuştur [11], [12]. Shah ve Abbot, LC'lerin faz geçişlerinden kimyasal maddelere maruz kalma durumlarını incelemişlerdir [13]. Abbot ve ark. ayrıca metal tuzuyla karıştırılmış LC'in gaz sensörü, biyosensör olarak ve kimyasal analizde kullanılabileceğini göstermiştir [14], [15]. Bu zamana kadar birçok grup çeşitli buharların belirlenmesi için araştırmalar yapmışlardır. Örneğin, Niu ve ark., amonyak gazının tespiti için yüksek duyarlılıklı ve seçicilikte LC bazlı optik sensörü bulmuştur. Bu çalışma cam yüzeye kaplanmış kitosan-Cu² LC'nin amonyak ve nitril gruplarıyla yaptığı bağları tesbit etmiştir [16].

Kinsinger, pH 5,0 değerinde parlayan, pH 9,0 değerinde kararan, polimer LC karışımı hazırlayarak LC'i pH sensörü olarak kullanmıştır [17]. Yeni gelişmelerle birlikte yüksek hassasiyetli LC bazlı pH sensörleri geliştirilmiş ve 0,1 lik pH ölçümleri bile gözlemlenebilmiştir [18]. Marcos ve ark., LC'leri kesme ve sıcaklık alanlarını belirlemek için kullanmıştır [19]. Herzer ve ark., klosterik LC filmleri ile sıcaklık ve nemi ölçebilmiştir [20]. Chanishvili ve ark., kolesterik LC karışımlarının solar UV radyasyonundaki değişik dalga boylarını algılayabildiğini bulmuştur [21].

Önemli bilimsel bulgulara rağmen sadece bir tane termotropik LC sensör, Platypus Teknolojileri tarafından ticarileştirmiştir. Bu düzlemsel LC, zehirli gazların tespitinde kullanılmaktadır [22].

Yakın zamanda, Reyes ve ark. [23], havadaki toluen buharının tespiti için elektrik gücü harcamadan LC'le fonksiyonlandırılmış fiber yapıları kullanmıştır.

Ters Gaz Kromatografisi (TGK), ilk olarak 1960'larda ortaya çıkmıştır [24]. Son 20 yılda, katı maddelerin yüzey özelliklerinin karakterizasyonunda büyük bir role sahip olmuştur. 2018 yılı Web of Science verilerine göre, çeşitli TGK uygulamaları ile ilgili 108 makale yayınlanmıştır. TGK, özellikle organik ve anorganik maddelerin yüzey özellikleri ve adsorpsiyon termodinamiği ile ilgili çalışmalara odaklanmıştır [25], [26], [27]. Bu yöntem ile; polimerler, LC'ler, fiberler, yapı malzemeleri, kaplamalar, dolgu maddeleri, mikro gözenekli malzemeler gibi bir çok materyal analiz edilebilir [28], [29], [30].

Geleneksel gaz kromatografisinde, madde (hareketli faz) belirli bir kolona (durucu faz)

enjekte edilir ve maddenin bileşenleri ayrıştırılarak ölçülür. TGK sinde kolon, analiz edilecek katı madde ile doldurulur ve tek gaz ve ya buhar (saf çözücü) kolona enjekte edilir. Bu teknik, saf çözücü ve örnek katının yüzeyinin fiziksel adsorpsiyonuna dayanır. Saf çözücünün alıkonma zamanı t_r ile, maddenin serbest enerjisi, entalpisi ve adsorpsiyon entropisi hesaplanabilir. TGK ile durağan fazın, serbest yüzey enerjisinin London kuvvetleri [31], [32] ve yüzeyin asit-baz özellikleri [33], [34], diğer parametrelerle birlikte incelenebilir. Şuna dikkat edilmelidir ki dağıtıcı (dispersive) ve polar bileşenlerin yüzey enerjisi, klasik temas açısı ölçümleriyle de bulunabilir fakat yüzey pürüzlülüğü, gözenek varlığı ve bazı maddelerin yüzey enerjisi değerleri, temas açısı tekniği ile bulunmak için uygun değildir [35]. Ayrıca temas açısına dayanan yöntemlerin özellikle asit baz karakteristiğindeki yüzeylerde gerçekçi olmayan sonuçlar verdiği görülmüştür [36], [37]. Bu kısıtlamalar ve yanlış sonuçlar TGK tekniği ile aşılmıştır. TGK, katı yüzeylerin fizikokimyasal özelliklerinin bir çok yönden incelenebildiği, doğruluğu yüksek ve başka teknikler elde edilemeyen sonuçların elde edildiği bir tekniktir.

1.2 Tezin Amacı

Kimyasal sensör teknolojisi, endüstriyel tesislerde, araştırma laboratuvarlarında ve çeşitli askeri uygulamalarda kullanılmakta ve bu da onu önemli bir çalışma alanı yapmaktadır [38]. Son yıllardaki gelişmelerle LC'ler, kimyasal ve biyolojik sensör olarak işlev görerek, pestisitlerin, gazların ve biyomoleküllerin belirlenmesinde kullanılmaktadır [39].

Bu çalışmanın birinci kısmında Poli(metil metakrilat) (PMMA)/4-[4-Oktiloksi]benzoiloksi]benzoik asid (OBABA) esaslı filmlerin elektriksel özellikleri, neme, çeşitli organik çözücü ve uçucu amin buharlarına karşı özellikleri incelenecektir. Bunun için farklı oranlarda PMMA ve OBABA sıvı kristali içeren filmler hazırlanmış ve empedans ölçümleriyle söz konusu buharlara karşı cevaplarının ölçülmesi amaçlanmıştır.

Son yıllarda grubumuz tarafından gerçekleştirilen araştırmalarda LC'ler için alıkonma diyagramlarından, faz geçiş sıcaklıkları ve LC'in yüzey özellikleri hakkında bilgiler elde edilebilmektedir [40].

Bu çalışmanın ikinci kısmında, OBABA sıvı kristalinin yüzey özelliklerinin TGK metodu ile incelenmesi amaçlanmıştır. Bulunan değerler Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile bulunan sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılacaktır. Ayrıca OBABA sıvı kristalinin izomerleri ayırma gücü TGK metoduyla test edilecektir.

1.3 Hipotez

LC gaz sensörlerinin temel prensibi, ince LC film yüzeylerin gaza maruz kalma durumda yönelimlerindeki değişikliklerdir. LC gaz sensörlerinden daha iyi verim alınabilmesi için LC'ler polimerlere katılmaktadırlar. Polimerlerin katılması ile birlikte polimere katılmış LC sensörler daha iyi bir dayanıma ve tekrarlanabilirliğe sahip sensör olarak kullanılabilirler. Bu yüzden çalışmanın bu kısmında OBABA sıvı kristali PMMA a katılarak LC damlacıkları polimer matrisine dağıtılarak, çeşitli çözücü buharlarına karşı tepkileri empedans ölçümleriyle incelenecektir.

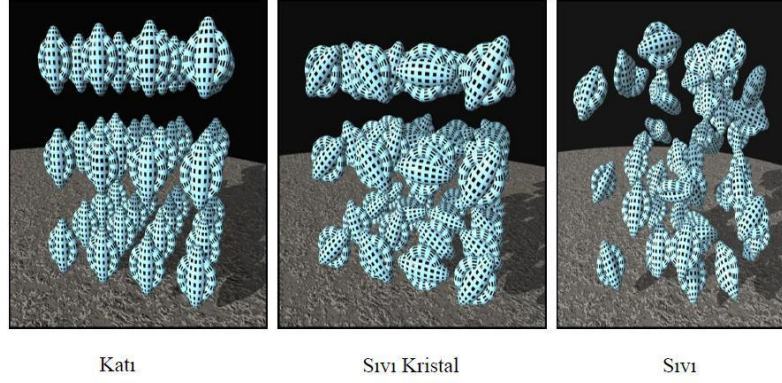
TGK, birçok sistemin fizikokimyasal özelliklerini geniş bir alanda araştırmak için kullanılmaktadır. Bunlardan bir tanesi de sıvı LC'dir. Ölçümler sonsuz seyreltiklikte yapılmasından dolayı çok az çözücü kullanılmaktadır. TGK yöntemiyle alıkonma hacminin ölçülmesi LC yüzey özellikleri ve bunun sıcaklığa bağlılığı konusunda sağlıklı bilgiler verir. Bu yüzden çalışmanın ikinci kısmında üç farklı metodla OBABA sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları belirlenecek ve metodlar birbirleriyle karşılaştırılacaktır, devamında TGK metodu ile birlikte OBABA sıvı kristalinin yüzey parametreleri belirlenecek ve belirlemede kullanılan teorilerin kullanılabilirliği tartışılacaktır.

SIVI KRİSTALLER

2.1 Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgi

Maddeler, katı, sıvı ve gaz olmak üzere 3 ana gruba ayrılmışlardır. Bazı koşullarda madde katı halden sıvı hale geçerken bu geçişi tek basamakta gerçekleştiremez. Sıvı ve katı fazın arasında mesofaz olarak adlandırılan ara faz aşaması oluşur. Bu mesofaz da madde sıvı fazın akışkanlık, damlacık oluşumu gibi özelliklerine sahip olurken, kristalin yapının anizotropik, optik, manyetik ve elektrik özelliklerini taşır. Bu tür maddelere sıvı kristaller (LC) denir.

LC'lerin keşfi 1888 yılında gerçekleşmiştir. Avusturyalı bilim adamı Freidrich Reinitzer, kolesteril esterleri üzerinde çalışırken maddelerin iki ayrı kaynama noktasına sahip olduklarını belirlemiştir. Yaptığı deneyde maddenin 145°C olan erime noktasına ulaştığında direkt olarak saydam sıvı faza değil, öncesinde yarı saydam bulanık bir yapıya geçtiğini gözlemlemiştir. Sıcaklık arttıkça 178°C de bulanıklığın kaybolduğu ve saydam yapıya ulaşıldığını belirtmiştir. Reinitzer çalışmalarını Alman bilim adamı Otto Lehmann'a göndermiştir. Otto Lehmann, polarizasyon mikroskobu ile maddelerin yapıları inceleyerek maddelerin anizotropik yapıda olduğunu fark etmiş ve LC terimini ortaya koymuştur [41]. Sıcaklık artışı ile birlikte bu maddelerdeki faz değişimi Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2. 1 Maddenin optik yönelimleri

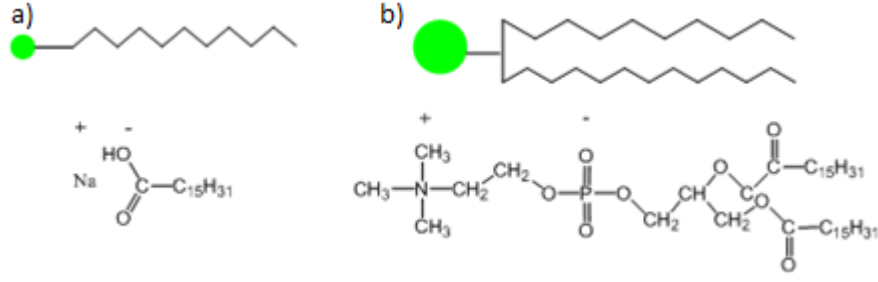
Sıcaklık artışı ile birlikte düzenli kristalin yapı bozularak izotropik yapıya geçiş olur. Bu geçiş sırasında belirli sıcaklıklar arasında kristalin yapının zincirlerinde ki hareketlilik artar ve zayıf bağlar kopmaya başlar. Molekülerin yönelimlerin olduğu ve yapısal düzenin genel olarak korunduğu ama moleküllerin hareket edebildiği durumlara LC fazı denir. Bu sıcaklık aralığı aşıldığında ise yapı izotropik sıvı fazına geçmiş olur.

2.2 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

LC'leri sınıflandırmanın birçok yolu olmasına karşın (moleküler özellikler ve yönelimler gibi) en yaygın sınıflandırma türü mesofazın oluşma şekline göre olanıdır. Mesofaz oluşuma göre LC'ler termotropik ve liyotropik olarak iki ana gruba ayrılırlar [42]. Termotropik LC'lerdeki faz geçişi sıcaklık etkisiyle oluşurken, liyotropik LC'lerde faz geçişi konsantrasyon ve sıcaklık etkisiyle gerçekleşir.

2.2.1 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik LC'ler, uygun konsantrasyonda ve sıcaklıkta olan maddenin bir çözücüde çözülmesiyle meydana gelen LC'lerdir. Bu çözücüde çözünen maddeler amfifilik özellik göstermektedir. Molekülün bir kısmı hidrofilik yapıda olup suda çözünür, diğer kısmı ise hidrofobik yapısı dolayısıyla suyla etkileşime girmez. Hidrofilik su ile etkileşirken, hidrofobik grup ise kümelenir ve misel denilen yapılar ortaya çıkar. Sabunlar ve deterjanlar bu liyotropik yapılara örnektir.



Şekil 2. 2 İki liyotropik LC a) sabun b) fosfolipit molekülü

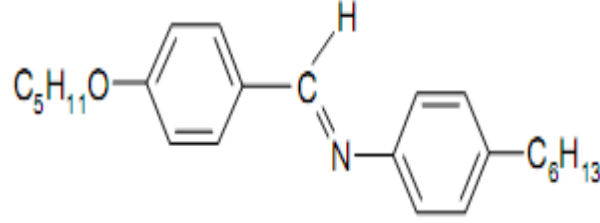
2.2.2 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik LC'ler düzenli yapıları sayesinde en çok kullanılan LC yapılarıdır. Bu yapıda kristalin yapı izotropik yapıya geçerken birkaç basamakta geçer ve ara fazlar oluşur. Bu ara fazların ana oluşum sebebi sıcaklıktır. Termotropik yapılarda ara faz hem sıcaklık artışı hem de sıcaklık azalması sırasında meydana geliyorsa bu yapıya enansiyotropik denir. Bazı durumlarda ise LC oluşumu sadece izotropik sıvıdan kristalin yapıya geçişteki sıcaklık azalması sırasında meydana gelir. Bu ara faz oluşumuna neden olan yapıya monotropik denir.

Termotropik LC'leri ayırmak için kullanılan bir başka ölçü ise molekül şekli ve mesogenin formuna göre ayırmadır. Bu sınıflar, kalamitik (çubuksu), diskotik (disk şeklinde) ve banana-shaped (muz şekilli) LC'lerdir.

2.2.2.1 Kalamitik (Çubuk Yapılı) Sıvı Kristaller

En yaygın LC faz formu çubuksu yapıya LC'lerdir. Bu LC'ler bir eksen doğrultusunda uzanırlar ve bunlara kalamitik LC de denir. Zincirli yapı içerisinde oldukça rijit ve dağılmaya karşı dirençli bölümler vardır. Yapılarında iki veya daha fazla halkalı yapı bulunurlar. Halkalı yapılar birbirleriyle doğrudan veya rijit gruplar aracılığıyla bağlanır. Doğrusal zincirin ucunda hidrokarbonlar bulunur [43]. Şekil 2.3'de tipik bir kalamitik LC örneği gösterilmiştir.



Şekil 2. 3 Kalamitik sıvı kristal örneği

Kalamitik sıvı kristaller, nematik ve smektik faz olarak iki gruba ayrılmışlardır.

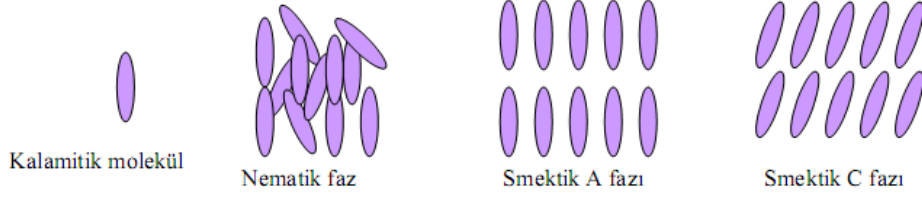
- **Termotropik Nematik Faz**

Nematik fazda, çubuk yapılı moleküller belirli bir eksen doğrultusunda yönelme eğilimindedirler. Bu yönelimin olduğu yöne direktör (n) denir. Bu faz yapısında moleküller serbestçe hareket edebilir ve belirli bir yerleşim düzeni yoktur. Nematik faz, LC yapının en düzensiz hali olmakla birlikte, izotropik sıvı faza en yakın olan fazdır.

- **Termotropik Smektik Faz**

Smektik faz, nematik fazın aksine kristalin yapıya daha yakınlık gösteren bir fazdır. Nematik fazdan ayrıldığı özellik, yönelme hareketine ek olarak tabakalaşma oluşumu ve bu tabakaların belirli bir yerleşim düzenine sahip olmasıdır. Bu tabaka yapılarının düzenine göre smektik faz en çok üç yapıya bürünür. Bu yapılar smektik A, smektik B ve smektik C ara fazlarıdır.

Smektik A fazında moleküller katmanlar arasında dik konumda bir yönelime sahiptirler. Yüksek oranda kristalite yoktur ve LC akışkan bir yapıdadır. Smektik C fazında ise katmanlar arasında yönelim dik olmamakla birlikte bir eğime sahiptirler. Smektik B fazı, hekzagonal bir yapıya sahiptir ve kristallik oranı en yüksek yapıdır. Bu sebepten dolayı aralarındaki en düzenli yapıdır. Sıcaklık düştükçe kristallik oranı artar ve smektik B fazına doğru yönelim oluşur [44].

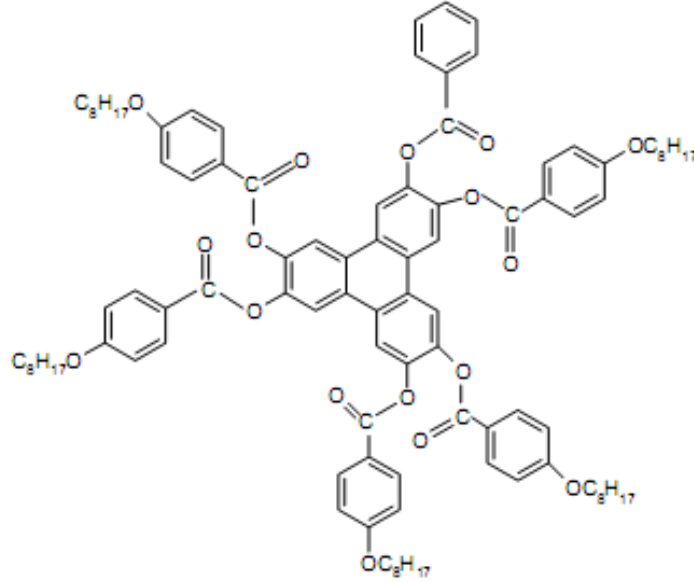


Şekil 2. 4 Kalamitik sıvı kristal fazları

2.2.2.2 Diskotik (Disk Şekilli) Sıvı Kristaller

Diskotik LC'ler, aromatik yapıda olup, merkezinde bulunan moleküllerin rijitliği çok önemlidir. Diskotik LC'lerin merkezi genellikle benzen, trifenil gibi altı ve ya sekiz zincirli yapılardan oluşur. Bu çekirdeğin etrafında oluşan esnek bağlı yapılarla LC yapısı tamamlanmış olur [43].

Diskotik LC'ler, kolumnar ve nematik faz olarak iki gruba ayrılırlar.



Şekil 2. 5 Diskotik LC örneği

- **Diskotik Kolumnar Faz**

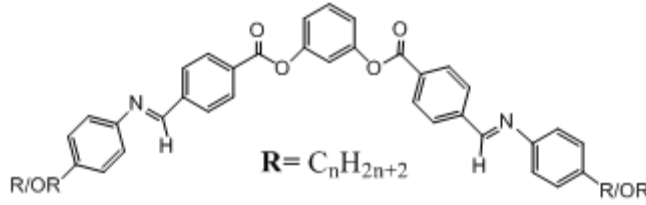
Kolumnar LC'ler, kolon gibi üst üste binen diskotik moleküllerden oluşur. Yapılar hekzagonal, tetragonal, dikdörtgen gibi iki boyutlu dizilerek, birbirlerinin eksenleri arasında hareket ederler.

- **Diskotik Nematik Faz**

Nematik diskotik LC'ler, belli bir doğrultuda yönelime sahiplerdir. Fakat bu yönelim dışında, her hangi bir düzene sahip olmamakla birlikte kolumnar faza göre daha düzensiz yapıdadırlar.

2.2.2.3 Muz şekilli (Banana-Shaped) Sıvı Kristaller

Muz şekilli LC'ler, 1900'lü yıllarda Vorlander'in çalışmaları sayesinde bulunmuştur. Muz şekilli LC'leri diğer LC'lerden ayıran özellikleri, beklenmedik elektro-optik özellikleridir. Bu özellikleri sayesinde, akiral yapıdaki moleküllerden oluşmalarına rağmen, polarlık ve kiralite göstermektedirler [45]. Polar özellikleri dolayısı ile zincirde bükülme gerçekleşmekte ve muz şeklini almaktadırlar. Şekil 2.6'de tipik bir muz şekilli LC örneği bulunmaktadır.



Şekil 2. 6 Muz şekilli LC örneği

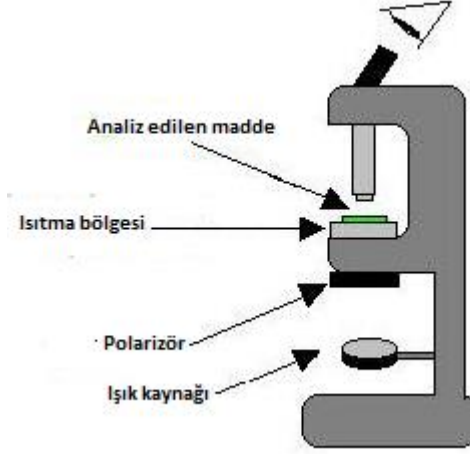
2.3 Sıvı Kristal İnceleme Metodları

Sentezlenen molekülün LC madde özellikleri sergileyip sergilemediği Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) cihazları kullanılarak incelenir.

2.3.1 Polarizasyon Mikroskobu

PM, Otto Lehman tarafında bulunmuş ve cisimlerin optik anizotropik özelliklerinden yararlanarak polarize ışık altında görüntülenmesini sağlamıştır. Çift kırılma özelliğine sahip maddeler PM tarafından incelenebilmektedirler.

PM, LC özellik gösteren maddelerin keşfinde önemli bir rol oynamış ve halen LC maddelerin yapılarının incelenmesinde kullanılmaktadır. PM ile incelenen LC görüntülerine tekstür denilmektedir. Şekil 2.7'de PM un şematik gösterimi verilmiştir.

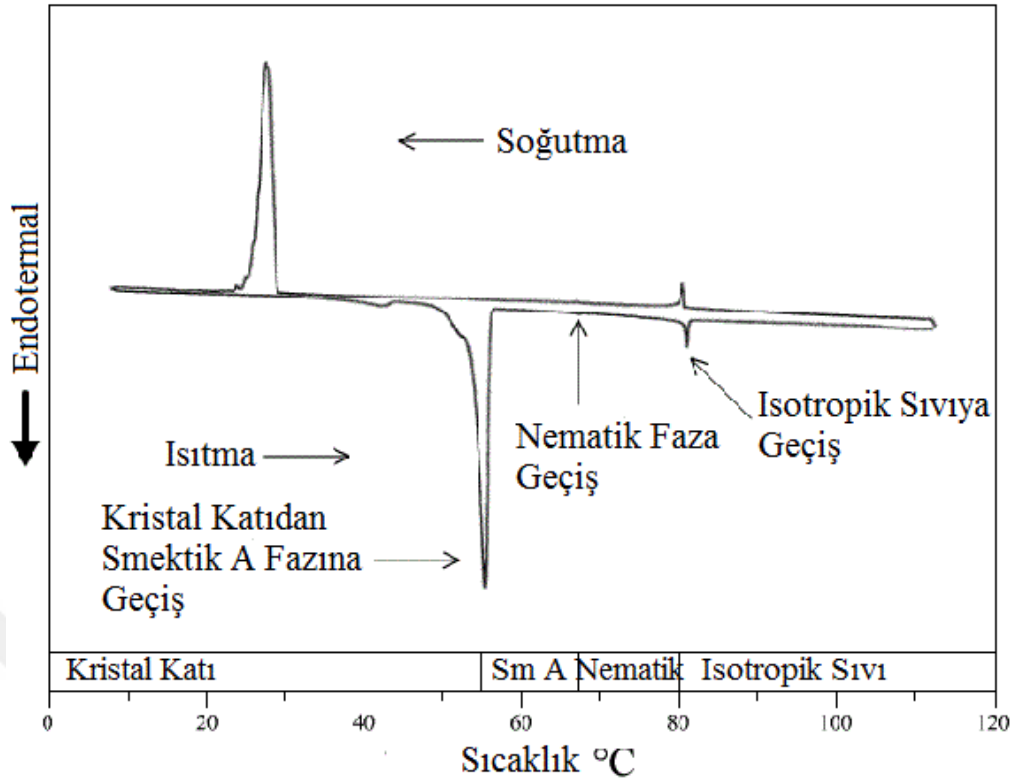


Şekil 2.7 PM un şematik gösterimi

2.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

DSC, maddelerin sıcaklık değişimi ile ısı kapasitelerindeki değişimi inceleyen termal analiz tekniğidir. Maddenin ısıtılıp sonradan soğutulmasıyla birlikte faz geçişleri, camı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı gibi parametrelerin tespitinde kullanılmaktadırlar.

DSC tekniği, LC'lerin özellikle faz geçişlerini ve termodinamik özelliklerinin belirkenmesinde kullanılmaktadırlar. DSC nin en büyük avantajı analizin kolay ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesidir.



Şekil 2. 8 Oktiloksi siyanobifenil LC için alınan faz diyagramlı DSC termogramı

Şekil 2.8'de Case Western Reserve Üniversitesi Fizik Bölümü'nden Dr. Charles Rosenblatt tarafından sentezlenen oktiloksi siyanobifenil (8 OCB) maddesinin faz diyagramlı DSC termogramı verilmiştir.

DSC termogramı incelendiğinde, katı halde bulunan maddenin 55°C 'ye geldiğinde smektik A fazına geçişi gözlemlenmektedir. Sıcaklık artışı devam ettiğinde smektik A fazının 67°C 'de Nematik faza geçtiği detaylı incelendiğinde görülmektedir. 80°C 'ye ulaşıldığında ise maddenin nematik fazdan sıvı faza geçtiği görülmektedir. Bu geçişlerin incelenmesiyle maddelerin LC özellik gösterip göstermedikleri ve faz geçişleri tespit edilmektedir.

3.1 Sensörler Hakkında Genel Bilgi

Sensörler, tabiatta oluşan bir fiziksel değişikliği algılayabilen ve bu değişikliği başka bir enerjiye dönüştürebilen cihazlardır. Sensör teknolojisinin kullanımı çok geniş bir alana yayılmış olup, her hangi bir kimyasal ve fiziksel değişikliğe tepki veren her sisteme sensör denilebilmektedir. Bu kimyasal ve fiziksel değişikliği algılayıp başka bir enerjiye çevirebilen maddelere dönüştürücü (transduser) denir.

Sensörler, nem, çözücü buharları, basınç, sıcaklık, ses gibi değişimleri algılayacak fiziksel, kimyasal ve biyolojik alıcılara sahip olup bu elde edilen veriyi elektrik sinyallerine dönüştürürler. Bu sinyaller sayesinde analiz edilen madde hakkında bilgi ve sayısal değerler elde edilir [46]. Bu maddeleri algılamada en yaygın olarak kullanılan grup kimyasal sensörlerdir.

Son yıllarda yapılan çalışmalarda LC bazlı kompozitlerin empedimetrik sensörler aracılığıyla gaz sensörü olarak kullanıldığı görülmektedir. LC lerin optik yönelimleri elektrik akımı ve analit buharı altında değişmekte ve bu sebeple iyi birer sensör görevi görmektedirler. Bu yöntemde LC'ler polimer gibi yapılarla kompozit film oluşturularak elektrotlara kaplanır. Bu film kaplı elektrotların empedans değerleri analiz edilen madde varlığında değişerek nitel ve nicel veriler elde edilmesini sağlarlar. Bu tip sensörlere direnç ve kapasitör tipi sensörler denir.

3.2 Direnç ve Kapasitör Tipi Sensörler

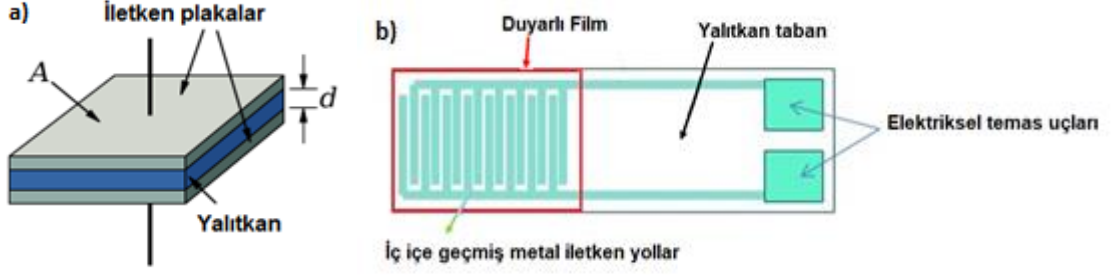
Bu tip sensörlerde doğru akım (d.c) veya alternatif akım (a.c) altında ölçümler yapılabilmektedir. Ancak, birçok durumda algılayıcı elemanlarda kullanılan malzemeler iletkenliği düşük dielektrik malzemelerden oluştuğundan ölçümlerin alternatif akım altında yapılması gerekir. Zira, bu malzemelerin bir çoğunun iletkenlikleri doğru akım altında ölçülemeyecek kadar düşüktür. Diğer yandan, uygulanan potansiyel farkının büyüklüğüne ve ortamdaki türlere bağlı olarak elektro aktif türlerin elektrolizi nedeniyle doğru akım altında ortamın iletkenliği zamanla değişmektedir. Bu nedenle, faradik koşullarda ölçüm mümkün olsa da, hem elektroliz ürünlerinin oluşumunu önleyerek ortamın mevcut iyonik bileşimi hakkında bilgi sağlamak hem de ölçülebilecek büyüklükte iletkenlik değerleri elde etmek amacıyla ac frekansı altında ölçümler yapılır.

Bilindiği gibi, sulu çözeltilerde iletkenlik ölçümlerinde kullandığımız konvansiyonel iletkenlik hücreleri birbirinden belli uzaklıkta ayrılmış iki *Pt* levhadan oluşmuştur. Levhalar arasındaki çözeltinin iletkenliği alternatif akım altında ölçülerek ortamdaki elektrolitlerin toplam derişimi hakkında bilgi edinilir.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (3.1)$$

Burada ρ , resistiviteyi, l ve A sırasıyla levhalar arası uzaklığı ve yüzey alanını göstermektedir.

Bu tip bir hücrenin belli bir analite seçici ve duyarlı olabilmesi için elektrot yüzeyinin analite seçici bir filmle kaplanması ve analit ile etkileşim sonrasında çözeltinin iyonik bileşiminde bir değişikliğin olması gerekir. Bu tip hücrelerin kimyasal sensör olarak kullanılması mümkünse de, iki metalik iletken arasında oluşturulan filmlerden oluşan, paralel levha kapasitör (Şekil 3.1a) veya “interdigitated” (IDE) veya comb-like olarak isimlendirilen ve yalıtkan bir taban üzerindeki iç içe geçmiş metal yollardan oluşan elektrotların (Şekil 3.1b) filmle kaplanmasıyla elde edilen sensörler çok daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.



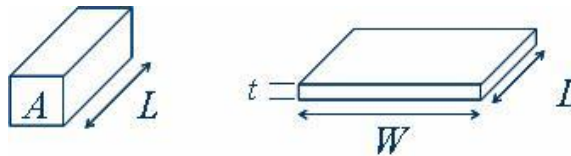
Şekil 3. 1 a) Paralel levha kapasitörün ve b) bir IDE elektrodun şematik gösterimi

Organik ve inorganik esaslı malzemelerden oluşturulan bu gibi ince film sensörler ticari olarak bulunmakta ve özellikle gazların tayininde kullanılmaktadır. Bunlar, H₂, O₂, CO, CO₂, yanıcı gazlar, organik çözücü buharları, nem gibi çeşitli maddelerdir.

İki metalik iletken arasında oluşturulan bir katı filmin resistans, kapasitans, indüktans gibi çeşitli elektriksel özellikleri ölçülebilir. Burada belirtmek gerekir ki, bu tip filmlerden oluşan sensörler ne saf bir direnç ne de saf bir kapasitör veya indüktör olarak düşünülebilir. Genellikle hem direnç hem de kapasitör özellikleri vardır ve uygulamada direnç ve kapasitans ölçümleri yaygındır. Elektriksel iletkenliği düşük olan polimerler ve seramik malzemeler kapasitif tipte elektrotların (sensörlerin) yapılmasında kullanılırken, iletkenliği nispeten iyi olan malzemeler direnç tipi elektrotların (sensörlerin) yapılmasında kullanılır.

Şekil 3.2'deki gibi bir filmin direnci elektrotlar arası uzaklıkla (l) doğru, kesit alanıyla (A) ters orantılıdır. Bu bağıntı (3.2) eşitliğiyle gösterilmiştir.

$$R = \rho \frac{L}{A} = \rho \frac{L}{Wt} \quad (3.2)$$



Şekil 3. 2 İnce bir filmin kesiti

Analitle etkileşim sonucu, filmin elektrik yükünde meydana gelen değişimler veya şişme büzülme gibi olaylar filmin direncinde değişmeye neden olur.

Şekil 3.1a'daki gibi bir kapasitörün kapasitansı ise aşağıdaki eşitlikle verilir:

$$C = Q/V \quad (3.3)$$

Burada, Q; plakalar arasında biriken yükü, V; elektrotlar arasında uygulanan potansiyel farkını göstermektedir. Kapasitörün kapasitansı, plakalar arası uzaklıkla ters, plakaların arasındaki hacmin yüzey alanı ile doğru orantılı olmak üzere (3.4) eşitliğiyle hesaplanır.

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} \quad (3.4)$$

Burada;

C: Kapasitans

A: Plakalar arasındaki alan

ϵ_r : Plakalar arasındaki malzemenin bağıl statik permitivitesi (dielektrik sabiti (vakum için $\epsilon_r = 1$))

ϵ_0 : Elektrik sabiti ($\epsilon_0 \cong 8,854 \times 10^{-12} Fm^{-1}$)

d: Plakalar arasındaki mesafeyi göstermektedir.

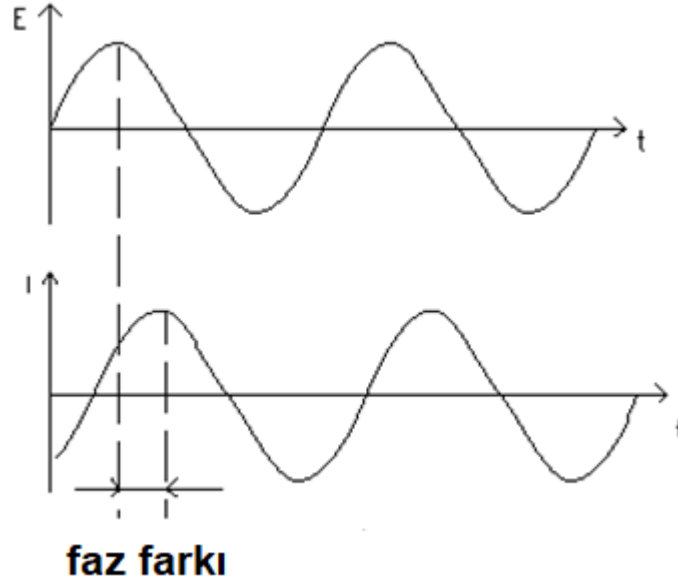
IDE elektrotların da paralel levha kapasitörler gibi işlev gördüğü bilinmektedir [47]. Örnek olarak, dielektrik sabiti (permitivitesi) düşük olan polimer filmlerin ($\epsilon_r = 4 - 8$) kapasitansı dielektrik sabiti daha yüksek analitlerin filme nüfuz etmesi sonucu değişir. Bu analitik amaçla kullanılabilir. Örneğin su için $\epsilon_r = 80,1$ 'dir.

Yalıtkan malzemelerin direnci doğru akım altında pratikte ölçülemeyecek kadar yüksek olabilir. Bu durumda alternatif akım altında ölçüm yapılır. İşte, alternatif akım altında yapılan bu ölçümlere empedans ölçümü denir.

Bir iletkendeki akım gerilim ilişkisi metalik iletkenlerde olduğu gibi her zaman OHM yasasıyla ifade edilemez. Genellikle ölçülen büyüklükler elektronların akışına karşı koyan direnç, kapasitans ve indüktans bileşenleri içerir.

$$I = V/R \quad (3.5)$$

(3.5) eşitliği ile gösterilen OHM yasası alternatif akım ölçümünde, $I = V/Z$ ile verilir. Burada, Z: empedans (ohm) değerini göstermektedir. Lineer bir sistemde uygulanan a.c. potansiyeli ve sinüzoidal akım cevabı Şekil 3.3'deki gibi gösterilebilir.



Şekil 3. 3 Sinüzoidal uyarma sinyali ve akım cevabı

Bunlar aşağıdaki (3.5) ve (3.6) eşitlikleriyle gösterilebilir:

$$v(t) = V_p \sin(\omega t) \quad (3.5)$$

$$i(t) = I_p \sin(\omega t - \theta) \quad (3.6)$$

ile verilir. Burada, f : frekansı, $\omega = 2\pi f$, açısal frekansı, θ : faz açısını göstermektedir. v_t ve i_t , t anındaki potansiyel ve akım büyüklüğünü, V_p ve I_p sinyal büyüklüğünü göstermektedir. Buradan (3.7);

$$Z = v(t)/i(t) = V_p \exp(j\omega t) / I_p \exp(j\omega t - j\theta) = |Z| \exp(j\theta) \quad (3.7)$$

ve (3.8) eşitliği

$$Z = |Z| \exp(j\theta) = |Z| (\cos\theta + j\sin\theta) = Z' + jZ'' \quad (3.8)$$

elde edilir. Burada Z' ve Z'' empedansın gerçel ve imajiner kısmını ifade etmektedir. Bu eşitlik gerçel kısmı direnci, imajiner kısmı indüktans veya kapasitansını gösterecek şekilde aşağıdaki gibi yazılabilir (3.9).

$$Z = R + jX \quad (3.9)$$

Kompleks düzlemde empedans Şekil 3.4'teki gibi gösterilebilir. Empedansın büyüklüğü kanonik halde, X_C kapasitif reaktansı göstermek üzere;

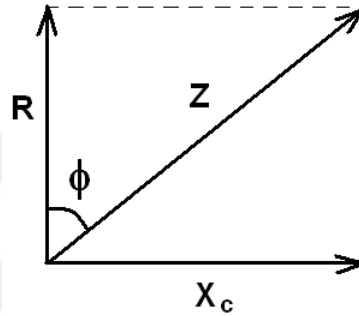
$$|Z| = \sqrt{R^2 + X_C^2} \quad (3.10)$$

Ve ya

$$|Z| = \sqrt{R^2 + X_L^2} \quad (3.11)$$

eşitlikleriyle verilir. Burada; Z : empedans, R : ohmik direnç, X_C : kapasitif direnç (reaktans) ve X_L : indüktif reaktanstır.

Normalde saf bir direnç için $Z = R$ 'dir. Faz farkı yoktur ($\phi = 0^\circ$). Saf bir indüktör ve kapasitör için bu değer sırasıyla $+90^\circ$ ve -90° 'dir.



Şekil 3. 4 Kompleks düzlemde empedansın gösterimi

Kapasitif ve indüktif direnç aşağıdaki (3.12) ve (3.13) eşitlikleri ile ifade edilir:

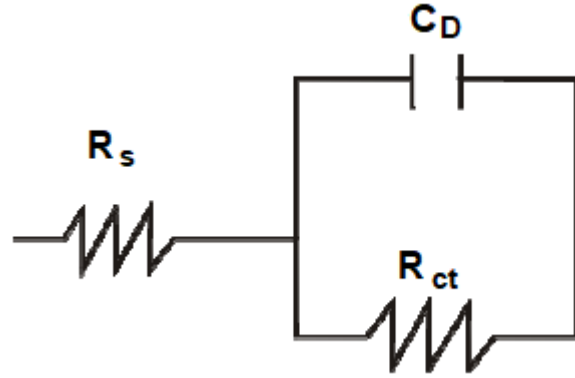
$$X_C = -\frac{1}{\omega C} = -\frac{1}{2\pi f C} \quad (3.12)$$

$$X_L = \omega L = 2\pi f L \quad (3.13)$$

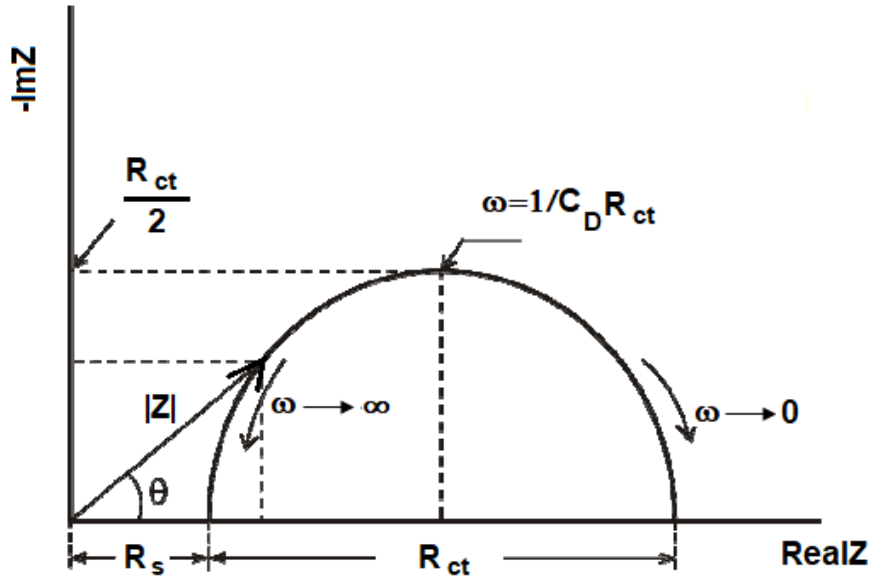
Burada, C : kapasitans, L : indüktansı ifade etmektedir.

Ohmik dirençten farklı olarak kapasitif ve indüktif bileşenler uygulanan AC frekansına bağlı olarak değişir. Toplamda sistemin empedansı frekansa bağlı olarak değişir. İşte, frekansa bağlı olarak empedans ölçümleri bir sistemin direnç, kapasitör veya indüktör özelliklerinin anlaşılmasına yardımcı olur. Bu empedans spektroskopisi olarak bilinir. Çeşitli matematiksel ve grafiksel gösterimler bilinmektedir. Şekil 3.5'de görülen tipik bir devre için Argand diyagramı (Nyquist plot) Şekil 3.6'da görülmektedir. Bir diğer gösterim Şekil 3.7'de görülen Bode Plot olarak bilinir. Nyquist eğrisi direncin etkisini görebilmek ve ohmik direnç ve polarizasyon direncini elde etmek için uygundur, ancak kapasitansın hesaplanması için frekansın bilinmesi gerekir. Bode gösteriminde Nyquist

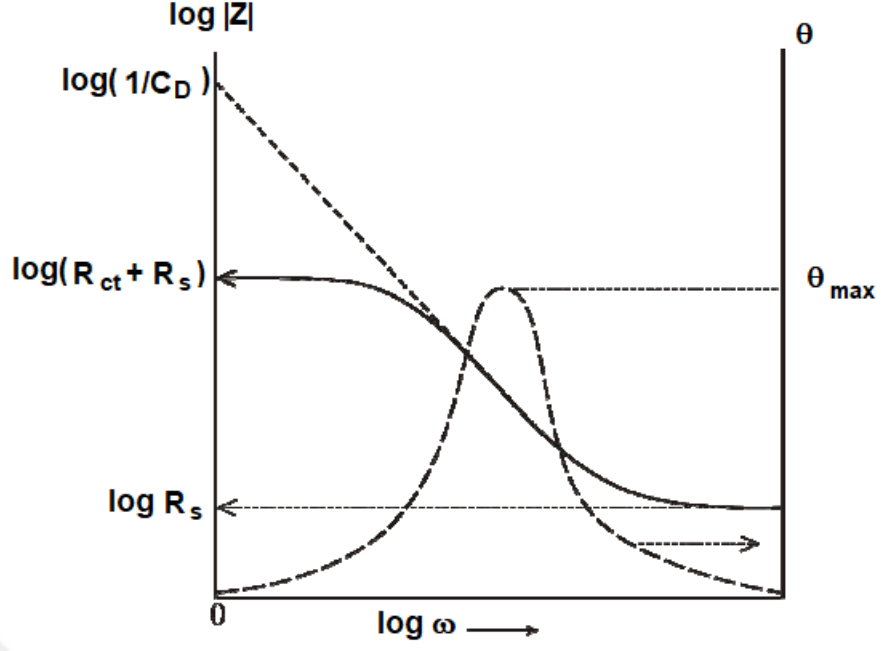
diyagramından farklı olarak frekans bilgisi de yer almaktadır. Bu grafiklerde R_s çözelti direncini, R_{ct} yük transfer direncini ve C_d çift tabaka kapasitansını göstermektedir. Görüldüğü gibi orta frekans değerlerindeki doğrunun y eksenine ekstrapolasyonu ile çift tabaka kapasitansı da hesaplanabilmektedir.



Şekil 3. 5 Difüzyonla taşınmanın ihmal edildiği bir eşdeğer devre [48].

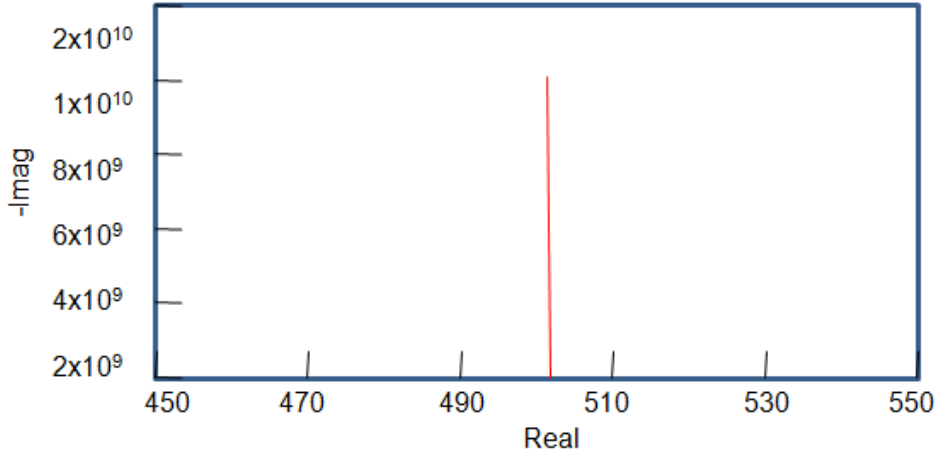


Şekil 3. 6 Bir RC devresi için Argand (Nyquist plot) Diyagramı [48].

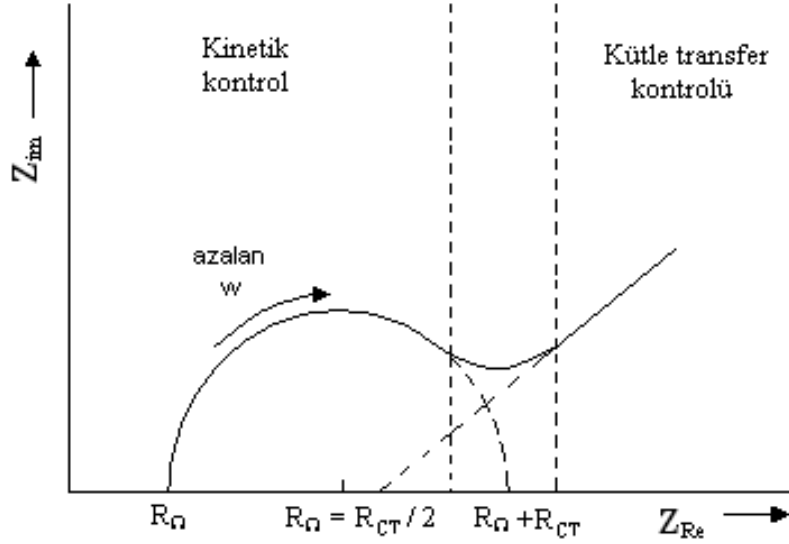


Şekil 3. 7 Bir RC devresi için Bode eğrileri [48].

Bu gibi spektrumların genel görünümü sistemin kapasitans, indüktans ve direnç özelliklerine göre farklı olabilmektedir. Örneğin saf bir kapasitörün Nyquist eğrisi Şekil 3.8'deki gibi, yük transfer kontrollü iletim mekanizmasıyla birlikte kütle taşınım kontrollü iletim mekanizmasının da olduğu bir sistem için Şekil 3.9'daki gibi spektrumlar ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3. 8 Saf bir kapasitif kaplamanın Nyquist eğrisi



Şekil 3. 9 Kütle transfer kontrollü iletim mekanizmasının da olduğu bir RC devresi için Nyquist eğrisi [49].

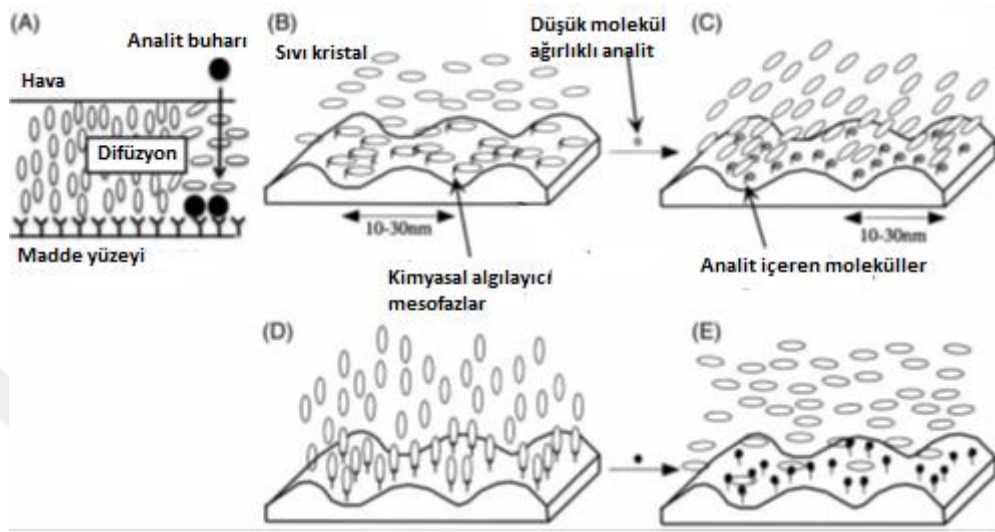
Bu spektrumlardan yararlanılarak çözelti direnci, yük transfer direnci, polarizasyon direnci, kapasitans gibi özellikleri belirlenebilmekte, iletkenlik mekanizması aydınlatılabilmektedir. Çözeltideki ya da gaz fazındaki analitlerin konsantrasyonuna bağlı olarak da bu gibi elektriksel büyüklüklerde değişimler meydana gelir. Ara yüzeylerin, hücrelerin karakterizasyonu yapıp mekanizmaları ayrıntılı olarak incelenebilmekte ve miktar tayinleri için kullanılabilirler. Frekansa bağlı özellikler belirlendikten sonra, sensör ölçümleri için belli bir sabit frekansta direnç ve/veya kapasitans değerlerindeki değişim analit derişimine bağlı olarak ölçülerek nicel analizler yapılmaktadır.

3.3 Sıvı Kristallerin Gaz Sensörü Olarak Kullanılması

Bazı uçucu maddeler LC kompozitlerinin içerisine etki edebilir. Bu etki ile LC'lerin, faz özellikleri, molekül yönelimleri değişerek yönelimlerinde farklılıklara yol açar. Bu farklılıklardan yararlanılarak LC'ler kimyasal gaz sensörleri olarak kullanılabilirler.

LC'lerin gaz sensörü olarak kullanımlarının şematik gösterimi Şekil 3.10'da gösterilmiştir. LC film katı yüzeye mikro kalınlıkta kaplanmıştır. LC film, analiz edilecek maddenin buharına maruz bırakılır. Analit buharı LC filme difüzyon ederek, LC'in moleküler yönelimini değiştirir (Şekil 3.10a). Bu aşamada katı yüzey ve LC arasındaki etkileşim büyük önem arz etmektedir. Analite maruz kalmadan önceki LC yönelimi

yatay (azimutal) (Şekil 3.10b) veya dik (zenithal) (Şekil 3.10d) olabilir. Analit buharının katı yüzeye teması ile birlikte, LC ve analit arasında etkileşimler oluşur. Bu etkileşimler sonucunda LC'lerin yöneliminde değişiklikler meydana gelir [50], (Şekil 3.10c), (Şekil 3.10e).



Şekil 3. 10 Sıvı kristal bazlı sensörlerin şematik gösterimi

3.4 Sıvı Kristal Polimer Karışımlarının Sensör Özellikleri

Polimere saçılmış sıvı kristallerde (PDLC), LC'ler izotropik polimer matrisine mikrometrik damlacıklar halinde dağılmışlardır. PDLC filmler, polimer matrisi ve LC damlacıklarının kırılma indisleri bakımından tam uyuşmaması nedeniyle yarı saydam bir yapıya sahiptirler. Bu filmlere dışardan bir elektrik akımı uygulandığı takdirde, polimer ve LC damlacıkları arasındaki kırılma indisi uyumu sağlanır ve film tam saydam hale gelir.

PDLC kompozitleri, görüntüleme teknolojilerinde kolayca kullanılmaları dolayısıyla son yıllarda araştırma konusu olmaktadır. PDLC filmler, elektrik alana maruz kaldığında LC'in özelliklerine ve LC polimer uyumuna göre cevap vermektedirler. Bu cevaplar viskozite, elastiklik sabiti gibi özelliklere bağlı olmasının yanında LC damlalarının şekline ve büyüklüğüne de bağlıdır [51].

Bir maddenin sensör olarak kullanılabilmesi için güçlü mekanik dayanım, düşük nem absorpsiyonu ve çevre koşullarından kolayca etkilenmemesi beklenir. PDLC, kristalin benzeri molekül zincirleri ve aromatik polimerler gibi yapıları sayesinde hayli düzenli

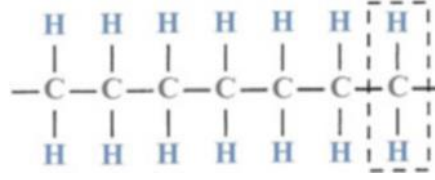
moleküler yapıları sahiptir [52]. Bu özellikleri sayesinde güvenilir birer kimyasal sensör olabilirler.



4.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimerler, çok sayıda monomer gruplarının kovalent bağlarla bağlanarak az veya çok düzenli biçimde meydana getirdikleri uzun zincirli yapılardır. Polimerler, yapısal olarak metaller ve seramiklerden çok daha kompleks yapıdadırlar. Maliyetleri ucuz ve kolay işlenebilirler. Diğer taraftan, polimerler daha zayıf dayanıma ve kullanım sıcaklıkları açısından daha dar bir yelpazeye sahiptirler. Uzun süre ultraviyole ışığa ve ya bazı çözücülere maruz kaldıklarında polimer özellikleri bozulabilmektedir. Çoğunlukla kovalent bağ içerdikleri için polimerler, elektriği ve ısıyı iletmede iyi değillerdir. Fakat yapıları sayesinde polimerler, kimyasallara karşı metallerden daha dayanıklıdır. Yapısal olarak polimerler, bir iskelet etrafında kovalent bağlarla sarılmış dev karbon zincirleridir. Ufak moleküllerden büyük yapıdaki moleküller elde etme prosesine polimerizasyon denir. Polimerizasyon, birçok monomerin bir araya gelerek bloklar halinde polimer oluşturma sürecidir. İki önemli polimerizasyon çeşidi vardır:

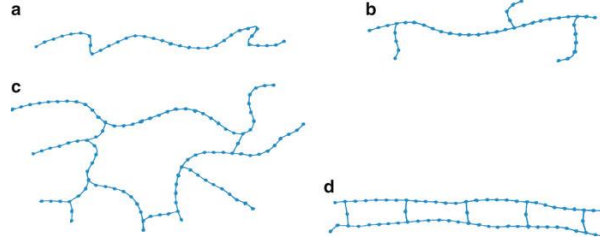
- Kondenzasyon polimerizasyonu: Bu proseste molekül basamak basamak oluşur ve her basamakta bir yan ürün ortaya çıkar, bu ürün genellikle su olur.
- Katılma polimerizasyonu: Bu proseste monomerler, polimer yapısına yan ürün açığa çıkarmadan geçerler. Katılma polimerizasyonu, genel olarak bir katalizör varlığında gerçekleşir. Etilen molekülünün lineer olarak eklenmesiyle polietilen molekülü elde edilir. Son ağırlık monomerlerin ağırlıklarına eşittir.



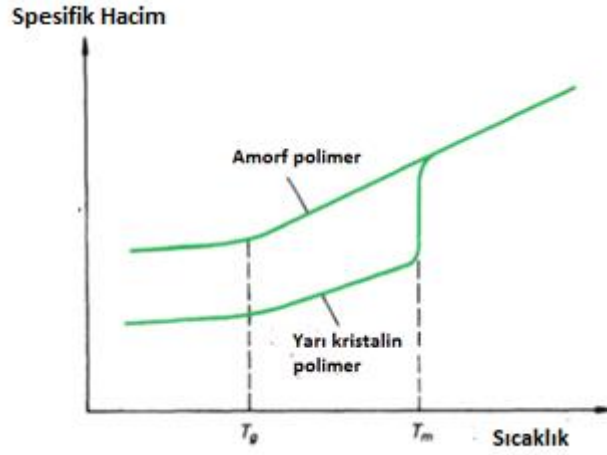
Şekil 4. 1 Polimer zinciri

Polimerizasyon türüne bakılmaksızın, polimerler davranışlarına göre termoset ve termoplastik olarak iki gruba ayrılırlar. Termoset polimerler kütleme reaksiyonu ile işleme tabi tutulur ve çapraz bağlanmış polimer zincirleri elde edilir. Kütleme sırasında yapı sertleşir bu yüzden termoset denilir. Kütleme reaksiyonu, kimyasal başlatıcı, sıcaklık ile basınç ve ya monomere ışın verilmesiyle başlatılabilir. Termoplastikler, sıcaklık ve basınç uygulamaları altında akışkanlık kazanan polimerlerdir. Isıtıldıklarında genellikle yumuşarlar ve plastik yapıya dönüşürler. Oda sıcaklığına düşülmesi termoplastikleri sertleştirir. Polimerler moleküler yapılarına, boyutlarına, ağırlıklarına ve bağ yapılarına göre farklılık gösterirler. Polimerler, moleküler yapı zincir konfigürasyonlarına göre gruplandırılabilirler [53]. Değişik zincir konfigürasyonları Şekil 4.2'de gösterilmiştir.

- Doğrusal polimerler: Adından da anlaşılacağı gibi bir biri ucuna bağlanmış uzun zincir yapılarındadırlar. Örnek olarak polietilen (PE), polivinil klorür (PVC) ve poli(metil metakrilat) (PMMA) Şekil 4.2a doğrusal polimer konfigürasyonunu göstermiştir.
- Dallanmış polimerler: Polimer dallanması doğrusal, çapraz bağlı veya herhangi bir şekilde olabilen konfigürasyondur (Şekil 4.2b).
- Çapraz bağlı polimerler: Bu konfigürasyonda zincirler başka bir zincire bağlanmış ve üç boyutlu bir yapı ortaya çıkmıştır (Şekil 4.2c). Çapraz bağlı polimerler güçlü ve sert yapıdadır ve moleküler hareket kısıtlanmıştır.
- Merdiven polimerler: İki doğrusal polimer zincirinin birbirine belli bir düzenle bağlandığı yapılardır (Şekil 4.2d). Beklenmedik şekilde doğrusal polimerlerden daha sert bir yapıya sahiplerdir.



Şekil 4. 2 Polimer zincir konfigürasyonları (a) lineer, (b) dallanmış, (c) çapraz bağlı (d) merdiven



Şekil 4. 3 Amorf ve yarı kristalin polimerin spesifik hacim- sıcaklık grafikleri

4.2 Camı Geçiş Sıcaklığı (T_g)

Saf kristal yapıdaki materyallerin erime sıcaklıkları iyi belirlenmiştir. Erime noktası sıcaklığında bütün kristalin yapı yok olur. Polimerlerde ise kristalitenin yok olması için belli bir sıcaklık aralığı vardır. (Şekil 4.3), amorf ve yarı kristalin yapıdaki maddeler için spesifik hacim ve sıcaklık eğrilerini göstermektedir. Polimer sıvısı soğutulduğunda katılaşır. Moleküllerin termal titreşimleri azaldığından dolayı, serbest hacim düşerek polimerin kapladığı yer küçülerek yoğunlaşır. Erime sıcaklığına T_m , ulaşıldığında faz geçişi gerçekleşir ve polimer kristalin yapıya geçer. Yarı kristalin yapılar, kristalin ve amorf yapıların karışımından oluşur. Bu aşamada kristalin yapı rol oynar. Amorf polimerler söz konusu olduğunda, T_m söz konusu değildir. Polimer sıvısı erime sıcaklığının altında soğutulmaya devam ettiğinde camı geçiş sıcaklığına T_g , ulaşır. T_g , sıcaklığı altında sıvı polimer, yüksek viskozite dolayısıyla oldukça sert ve katı görümlü

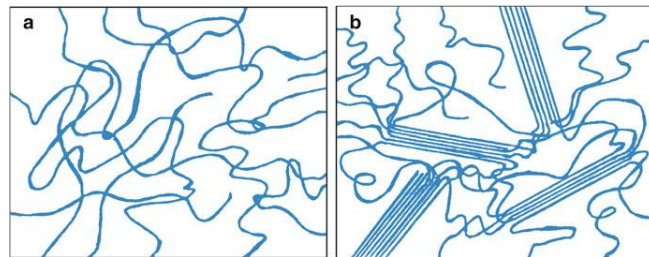
bir yapıya ulaşır. Kristalin polimerler aksine amorf polimerler T_g , sıcaklığı altında düzensiz yapıdaki sıvılar gibi davranır [53].

T_g , kristalin yapılarda termodinamik faz geçişi göstermemesine rağmen birçok yönden erime sıcaklığına benzerlik gösterir. Viskozite, ısı kapasitesi, elastiklik gibi birçok fiziksel özellik T_g , sıcaklığında değişime uğrar. Örnek olarak polistirenin T_g , değeri 100°C olduğu için oda sıcaklığında katıdır. Diğer taraftan kauçuğun T_g , değeri -75°C olduğu için oda sıcaklığında esnek yapıdadır. T_g , değeri polimerlerde kimyasal yapının bir fonksiyonudur. Örneğin, polimer sert bir iskelete ve dallanmış zincirlere sahip ise T_g değeri yüksek olur.

Amorf yapıdaki polimerler ve inorganik silika-bazlı camlarda T_g 'na sahiptirler. Genel olarak inorganik camların T_g , sıcaklığı polimerlerden birkaç yüz derece yüksek sıcaklıklardadır. Bunun nedeni polimer ve camların bağ yapılarının ve çapraz bağlı zincir sayılarının farklı olmasından kaynaklanmaktadır. İnorganik camlar, iyonik ve kovalent bağlara sahip olup, ayrıca yüksek çapraz bağlı zincir yapısı içermektedirler. Bu özelliklere onlara, van der Waals ve kovalent bağlara sahip olup daha az çapraz bağ içeren polimerlere göre daha yüksek termal stabilite vermektedir.

4.3 Termoplastik ve Termosetler

Isıtıldığında yumuşayan ve ya eriyen polimerlere termoplastik denir ve akışkan sıvı formuna geçebilirler. Örnek olarak düşük ve yüksek yoğunluklu PE, polistiren (PS) ve PMMA gösterilebilir. Amorf yapıda belli bir moleküler düzen yoktur ve zincirler rastgele konum almaktadırlar (Şekil 4.4a). Polimerlerde kristalin bölgelerin olduğu bölgeler vardır bunlara lameller denir. Lamel bölgelerinde uzun zincirler birbirlerine düzen içerisinde bağlanır (Şekil 4.4b). Kristalin yapılar toplanarak belirli bir düzene sahip olurlar.

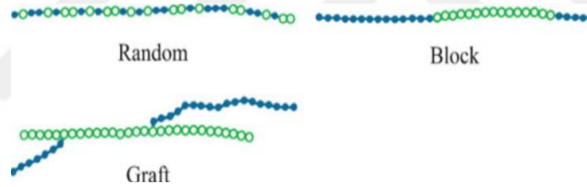


Şekil 4. 4 Polimer moleküllerinin diziliş olasılıkları: (a) amorf, (b) yarıkristalin yapı

Polimerler çapraz bağlarla bağlandığında ısıyla yumuşamazlar. Bu çapraz bağlı polimerlere termoset polimerler denir. Termoset polimerler ısı ile bozunurlar. Çapraz bağlı yapıları moleküller arası geçişi zorlaştırır ve polimeri güçlü ve katı hale getirir. Bu polimer tipinin örneği kükürtle çapraz bağlanmış kauçuk bir diğer adıyla sertleştirilmiş kauçuktur. Sertleştirilmiş kauçuk normal kauçuktan 10 kat daha kuvvetlidir. Epoksi, poliester ve vinilester de termoset polimerlere örnek maddelerdendir.

4.4 Kopolimerler

Bir başka polimer sınıflandırması da monomer tipine göre ayırımdır. Polimer zinciri tek bir monomer tipinden meydana geldiğinde bu yapıya homopolimer denir. Eğer polimer zinciri farklı iki monomer çeşidinden oluşuyorsa bu yapıya kopolimer adı verilir. Eğer iki monomer çeşidi rastgele bir şekilde birbirlerine bağlanıyorsa bu yapı normal (random) kopolimer, uzun monomer zincirinden sonra başka uzun monomer zinciri geliyorsa blok kopolimer, bir monomer zinciri oluşup dallanma bölümleri başka bir monomerden oluşuyorsa aşı kopolimer denir (Şekil 4.5).



Şekil 4. 5 Kopolimer konfigürasyonları

4.5 Moleküler Ağırlık

Moleküler ağırlık (M_w), polimerin karakterizasyonunda çok önemli bir etkidir. Moleküler ağırlık arttıkça kuvvet artar ve gerinime dayanım azalır. Ayrıca moleküler ağırlık arttıkça polimeri elde etme prosesi daha da zorlaşır. Polimerizasyon derecesi (DP), polimerde ki monomer çeşidi sayısını gösterir. Bu iki parametre birbiri ile bağlantılıdır:

$$M_w = DP \times (M_w)_u \quad (4.1)$$

Bu (4.1) eşitliğinde $(M_w)_u$ tekrarlanan birimin (monomer) moleküler ağırlığını verir. Genellikle polimerler, birbirleriyle farklı moleküler yapıdaki parçalardan oluşur ve bu parçaların kendine özel moleküler ağırlıkları veya (DP) vardır. Moleküler ağırlık,

polimerdeki dağılımın fonksiyonun bir parametresidir ve bu dağılım ne kadar az olursa polimer o kadar homojen yapıda oluşur. Bu sebeple polimerlerde ortalama moleküler ağırlık ve polimerizasyon derecesi önemli bir konudur.

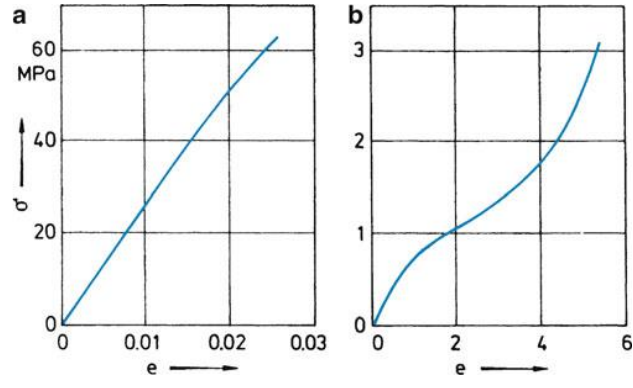
4.6 Kristallik Derecesi

Polimerler, amorf veya kısmen kristalin yapıda olabilirler. Şekil 4.4'teki gibi %100 derecesinde kristalin polimer elde etmek çok zordur. Polimer yapısına, moleküler ağırlığına ve kristalizasyon derecesine göre kristallik seviyesi bir polimerde %30 → %90 arasındadır. Kristalin yapı elde etmenin zorluğu uzun zincir yapıları yüzündendir. Kristalin yapı arasında bükülmüş ve dönmüş polimer zincirleri, kristalin yapı için gerekli olan yapının elde edilmesini engeller. Dallanmamış ufak moleküller düz zincirleri ile kristalin yapıyı elde edebilirler. Dallanmış ve yan gruplara sahip molekül zincirleri kristalin yapıyı kolayca elde edemezler. Örneğin, düz zincirli yüksek yoğunluklu polietilen %90 kristalin yapıya ulaşabilirken, dallanmış zincir yapısında ki polietilen ancak %65 oranını sağlayabilir. Genellikle, polimerdeki sertlik ve kuvvet kristallik oranı ile birlikte artmaktadır. Monomerik yapıdaki kayma gibi deformasyonlar polimerik kristallerde de oluşmaktadır.

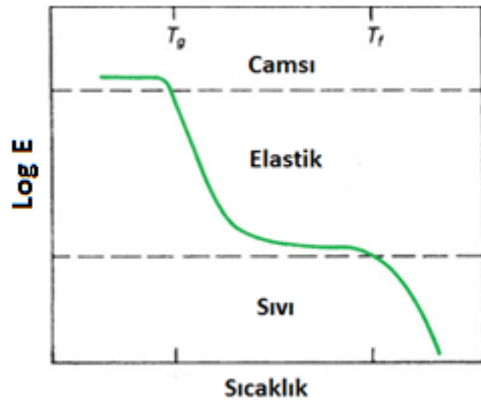
4.7 Gerinim-Gerilim Davranışları

Amorf ve elastomer polimerlerin karakteristik gerinim-gerilim eğrileri Şekil 4.6'da sırasıyla gösterilmiştir. Elastomerler, Hookean davranışını göstermemekte olup, davranışları doğrusal olmayan elastikler gibidir. Uygulanan basınç(stress) ile karışık zincirlerin yeniden düzenlenmesiyle, elastomerler bu karakteristik yapıyı gösterirler

Elastiklik modülleri sayesinde yüksek sıcaklıklarda polimerler metallardan ve seramiklerden farklılık gösterirler. (Şekil 4.7), amorf polimerin sıcaklıkla birlikte elastik modülündeki sistematik değişimi gösterilmektedir. T_g değerinin altında, polimer sert ve elastik modülü $5GPa$ civarındadır. T_g değerinin üstüne çıkıldığında, modül değeri önemli ölçüde düşer ve polimer kauçuk özellik gösterir. T_f (Polimerin akışkan olduğu sıcaklık) değerinin üstünde modül aniden düşer ve bu bölgede polimer çeşitli proseslere tabi tutulabilir.



Şekil 4. 6 (a)Camsı polimerin Hookean elastiklik davranışı (b) lineer olmayan elastomer davranışı



Şekil 4. 7 Amorf polimerlerin elastikliğinin sıcaklık ile değişimi

KROMATOGRAFI

5.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi

Kromatografi, karışım içerisindeki moleküllerin hareketli faz içerisinde hareket ederken, katı ve ya sıvı olan durucu faz ile etkileşime girerek birbirlerinden ayrılması tekniğidir. Ayrılmanın başarılı olması adsorpsiyon derecesi, moleküler ağırlığı, benzeşme gibi moleküllerin karakteristik özelliklerine bağlıdır. Bu farklılıklardan dolayı, bazı maddeler durucu fazla daha fazla etkileşime girerek kromatografi sisteminde daha fazla vakit geçirir. Böylece sistemi daha hızlı kateden maddelerden ayrılmış olurlar [54]. Kromatografi tekniğinde 3 ana bileşen bulunmaktadır.

- Durucu faz: Bu faz katı bir bileşik ve ya katı yüzey ile desteklenmiş sıvı bir katmandan oluşur.
- Hareketli faz: Bu kısım genellikle sıvı ve ya inert gazdan oluşur.
- Karışım: Birbirlerinden ayrılacak maddelerin bileşiminden oluşur.

Durucu faz ve karışım arasındaki etkileşim, moleküllerin birbirlerinden ayrışmasının etkinliğini belirler.

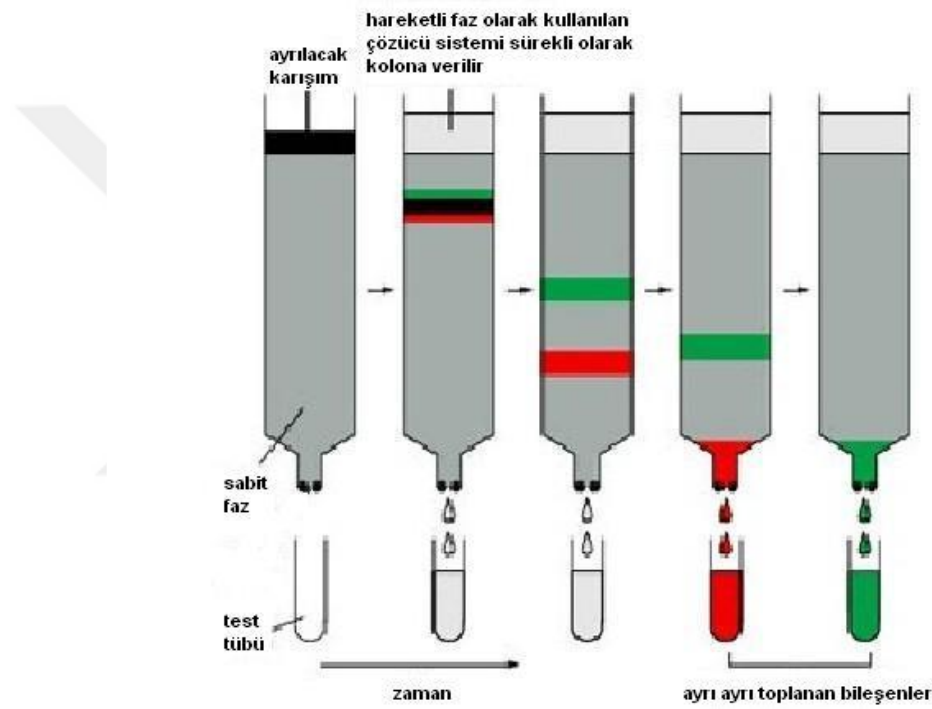
5.2 Kromatografi Çeşitleri

Kromatografi çalışma şekline göre dört ana gruba ayrılır:

- Kolon kromatografisi
- Kağıt kromatografisi
- İnce tabaka kromatografisi
- Gaz kromatografisi

5.2.1 Kolon Kromatografisi

Kolon kromatografisi, katı ve sıvıları ayırmada ve saflaştırmada en etkili yöntemlerden biridir. Ayırma işlemi sıvı-sıvı ve ya sıvı-katı halinde olabilir. Durucu faz olarak katı adsorban kullanılır ve genellikle dikey bir cam kolonun içine yerleştirilir. Mobil faz ise bu cam kolonun üst kısmından bırakılarak yer çekimi ve ya basınç yardımıyla süzülmesi sağlanır. Sıvı mobil faz içindeki maddeler adsorbanla yaptıkları adsorpsiyon miktarına bağlı olarak farklı süzülme sürelerinde kolondan ayrılırlar. Bu süre farklılıkları sayesinde ayırma işlemi sağlanmış olur (Şekil 5.1).



Şekil 5. 1 Kolon Kromatografisi Şematik Gösterimi

5.2.2 Kağıt Kromatografisi

Kağıt kromatografisinde durucu faz, kromatografi kağıdı olarak bilinen özel kalitede bir kağıttır. Bu kağıdın alt kısmından 2 cm yukarı yatay bir çizgi çizilir. Ayrıştırılacak maddeler bu çizginin üstüne belli aralıklarla damlatılır. Bir sonraki aşamada bu kağıt, uygun bir çözücünün olduğu kabın içerisine konulur. Çözücü çizginin üstünden geçer ve kağıt üzerinde hareket eder. Analiz edilen madde içindeki bileşenlerin kağıt üzerinde farklı yollar izlemesi sonucu kağıt üzerinde noktalar oluşur. Bu noktalar renksiz ise özel

bir kimyasal sayesinde veya ultraviyole ışık altında incelenir. Noktaların başlangıç çizgisine uzaklıkları belirlenerek maddeler tayin edilir.

5.2.3 İnce Tabaka Kromatografisi

İnce tabaka kromatografisi, sıvı-katı adsorpsiyon kromatografisi olarak tanımlanabilir. Bu metotta durucu faz olan katı adsorban cam yüzeye kaplanır. Adsorban maddesi olarak kolon kromatografisinde de kullanılan silika jel, alüminyum, selüloz gibi maddeler kullanılır. Bu yöntemde, hareketli faz durucu faz üzerinde yukarı doğru hareket eder. Bu işlem sırasında hareketli faz içerisindeki maddeler farklı akış hızlarında hareket eder ve ayrışma gerçekleşmiş olur [55]. Bu ayırım maddelerin renkleri sayesinde anlaşılır. Eğer maddeler renksiz ise özel bir kimyasal kullanılarak görünür hale getirilerek belirlenir [56].

5.2.4 Gaz Kromatografisi (GK)

Gaz kromatografisi (GK), uçucu organik ve inorganik maddelerin ayrılmasında kullanılan, ayırma gücü ve duyarlılığı yüksek olup aynı zamanda geniş konsantrasyon aralıklarında çalışma olanağı sağlayan önemli bir tekniktir. GK, klinik analizler, besin analizleri ve biyokimyasal analizleri gibi birçok alanda kullanılmaktadır [57].

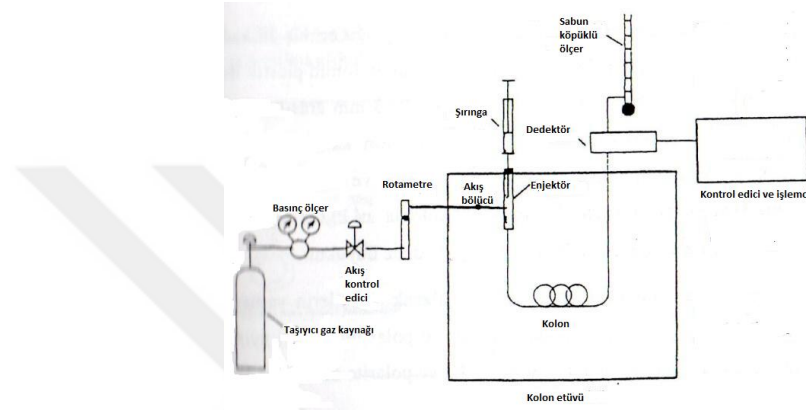
GK'nde, analiz edilecek madde buharlaştırılarak hareketli faz adı verilen inert bir gaz aracılığıyla sisteme enjekte edilir. Sisteme enjekte edilen madde durucu faz ile doldurulmuş bir kolonda geçiş yapar. Bu geçiş sırasında analiz edilen maddenin içindeki bileşenler, hareketli ve durucu fazla yaptıkları etkileşimlere göre birbirinden ayrılarak farklı sürelerde kolonu terk ederler. Bu etkileşim farklılıkları sayesinde analiz edilen maddenin bileşenleri birbirinden ayrılmış olur. GK, gaz-katı ve gaz-sıvı kromatografisi olmak üzere ikiye ayrılır.

Gaz-katı kromatografisinde; hareketli faz gaz olurken, durucu faz ise adsorbans özellikleri gösteren bir katıdır. Ayrışma katı madde ile analiz edilen maddenin adsorbsiyon oranına göre gerçekleşir. Bu tekniğin, polar moleküllerin durucu fazda fazla tutunmaları ve piklerde kuyruk oluşumu gibi dezavantajları vardır.

Gaz-sıvı kromatografisinde; durucu faz sıvı olup, analizler sıvı içerisinde çözünürler. Analiz edilen maddenin bileşenlerine ayrışması, kolonda bulunan sıvı içerisinde ne oranda çözündüklerine bağlıdır.

5.2.4.1 Gaz Kromatografi Cihazının Bileşenleri

GK sistemi taşıyıcı gaz, enjeksiyon sistemi, kolon ve dedektör kısımlarından oluşur (Şekil 5.2).



Şekil 5. 2 Gaz kromatografi cihazının şematik gösterimi

- **Taşıyıcı Gaz Kaynağı**

Taşıyıcı gaz olarak hidrojeni nitrojen, argon ve helyum gibi inert gazlar kullanılır. Kullanılan gaz, dedektör tipine göre değişkenlik gösterir. Gazın saflığı dedektörün performansını, kolonun ayrıştırmasını ve pikin düzgün çıkmasını etkiler. Taşıyıcı gazın akış hızı ile oynanarak istenilen basınç değerleri elde edilir.

- **Numune Enjeksiyon Sistemi**

Enjeksiyon sistemi, analiz edilen maddenin sisteme verilmesini taşıyıcı gazla buluşarak girerek kolona taşınmasını sağlar. Enjeksiyonun uygun miktar ve hızda olması elde edilen verilerin analizi için önemlidir. Az maddenin enjekte edilmesi veya enjeksiyon süresinin uzaması, bulanık ve düzgün olmayan piklerin çıkmasına sebebiyet verir [56]. Bu sorunların önüne geçmek için enjekte edilen maddenin hızlı bir şekilde buharlaşması gerekir. Buharlaşma için enjeksiyonun sıcaklığı analiz edilen maddenin kaynama noktasının yaklaşık olarak 20°C üstü bir sıcaklık tercih edilir

- **Kolon ve Etüvler**

Kolonlar, GK'nde durucu fazın bulunduğu bölümlerdir. İki çeşit kolon türü vardır, bunlar dolgulu ve kılcal kolonlardır. Kolonlar alüminyumdan, bakırdan, teflondan, çelik ve ya camdan olabilirler. Kullanılan kolonun uzunluğuna göre ayırma işleminin süresi ve başarı oranı artar. Kolon çapının azalmasıyla birlikte kolonun verimliliği ve ayırma özelliği artar [59].

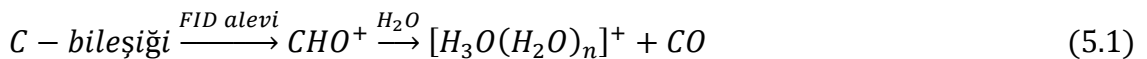
Ayırma işlemi sırasında kolonun sıcaklığı sürekli kontrol edilmelidir. Analiz edilen maddenin buharlaşması ve aynı zamanda bozulmaması için belirli bir sıcaklık aralığında çalışılır. Kolonun sıcaklığı etüv ile sağlanmakta ve sıcaklık termostat ile sürekli kontrol edilmektedir. Sıcaklık ile bağlantılı olarak elde edilen piklerin zamanları değişir. Maddelerin kaynama sıcaklığı farklılıkları dolayısıyla birçok sıcaklıkta analizler yapılarak elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılır. Elde edilen pikler genellikle 1 dk ile 30 dk arasında oluşmaktadır [60].

- **Dedektörler**

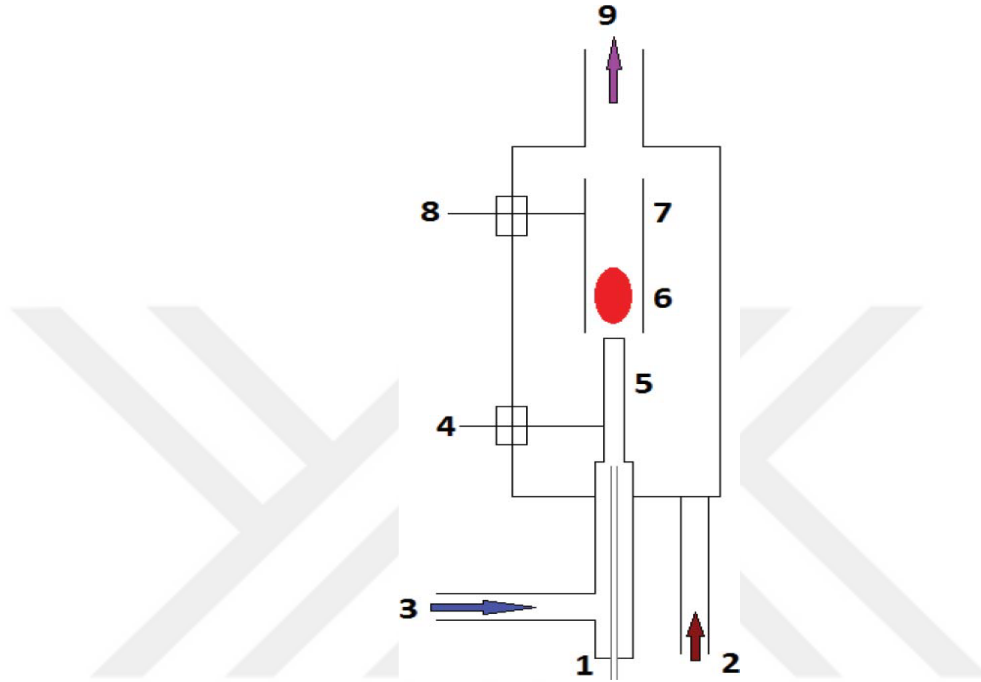
Dedektörler, kolonda ayrılan maddelerin tayininden sorumludurlar. Dedektörlerin genel çalışma prensibi, taşıyıcı gazın içerdiği maddelerin fizikokimyasal özelliklerine göre tespit etmesidir. Dedektörler maddeleri tespit etme şekillerine ve hassasiyetlerine göre sınıflara ayrılırlar.

- **Alev İyonlaştırma Dedektörleri (FID)**

Alev iyonlaştırma dedektöründe, analiz edilen maddeler kolondan çıkarak sırayla hidrojen hava karışımı ile yakılır. Karbon atomlarının yakılmasıyla birlikte iyonlar açığa çıkar. Bu iyonlar elektrotlar tarafından toplanarak sayılır. Hidrokarbonların yakıldığında, karbon sayısı ile orantılı olarak iyon vermesi nedeniyle, karbon sayma dedektöründe denir. Dedektörün çalışma mekanizması şu şekildedir(5.1);



Fonksiyonel grupların iyonlaş oranlarının düşük olmasıyla nedeniyle alev iyonlaştırma dedektörü, organik numunelerin analizi için en uygun ve yaygın dedektör çeşididir. Yanma sırasında dedektör sıcaklığını 100°C derecenin üzerinde tutmak, nem oluşumunu engellemek için önemlidir [58], [61]. Dedektörün dezavantajı numuneyi tekrar kullanamamaktır.



Şekil 5. 3 FID nin sistematik şeması: 1. Kolon, 2. Hava girişi, 3. Hidrojen girişi, 4. Polarize elektrot, 5. Ateşleyici, 6. Alev, 7. Toplayıcı elektrot, 8. Toplayıcı elektrot, 9. Gaz çıkışı

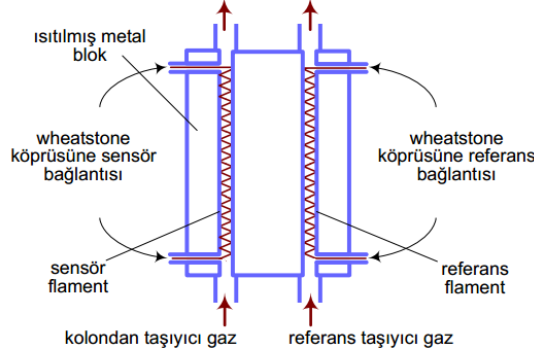
▪ Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD)

Termal iletkenlik dedektörü, taşıyıcı gaz içerisinde ısıtılan maddelerin termal iletkenliğini ölçen dedektördür. Dedektör içinde bulunan iletken bir kablo sayesinde sisteme hem sıcaklık verilir hem de sıcaklık değişimi ölçülür. Kabloya elektrik akımı verilerek sıcaklık elde edilir. Sisteme giren gazların etkisi ile kablonun sıcaklığı değişir ve direnç değişimi ile maddelerin tayini gerçekleşir.

Termal iletkenlik dedektöründe, genellikle Wheatstone köprüsü konfigürasyonunda olan iki farklı dedektör kullanılır [62]. Bu iki dedektörün birinde inert taşıyıcı gaz, diğesinde ise analiz edilen madde ve taşıyıcı gaz karışımı analiz edilir. Bu yöntem ile inert gazın termal iletkenlik değerleri, analiz edilen madde ve gaz karışımından çıkarılıp daha etkin bir tayin etme gerçekleşir. Kullanılacak inert gaz seçilirken, analiz edilen

madde ile etkileşime girip iletkenliğinin düşmemesine dikkat edilmelidir. Bu yüzden *He* gazı kullanılır.

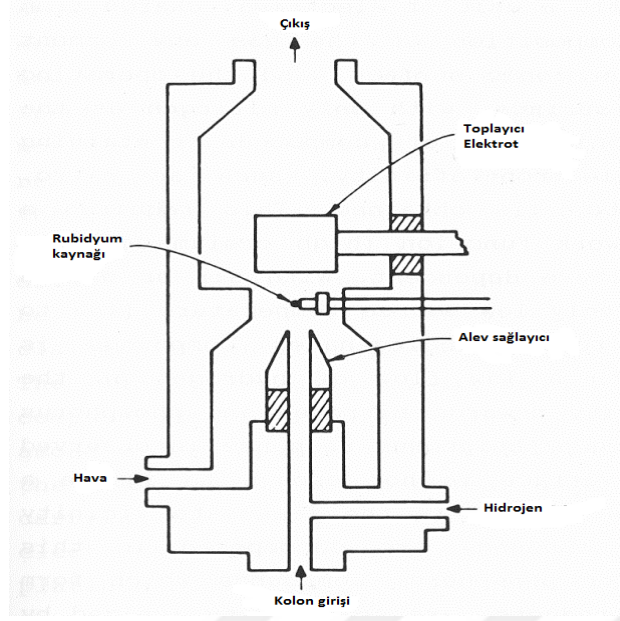
Termal iletkenlik dedektörü, geniş tayin aralığı, ucuz maliyeti ve tekrarlanabilirliği açısından en çok kullanılan dedektörlerdendir. Dezavantajı ise duyarlılığı ve hassasiyeti diğer dedektörlere göre zayıftır.



Şekil 5. 4 TCD in Şematik Gösterimi

▪ Termiyonik Dedektörler (TID)

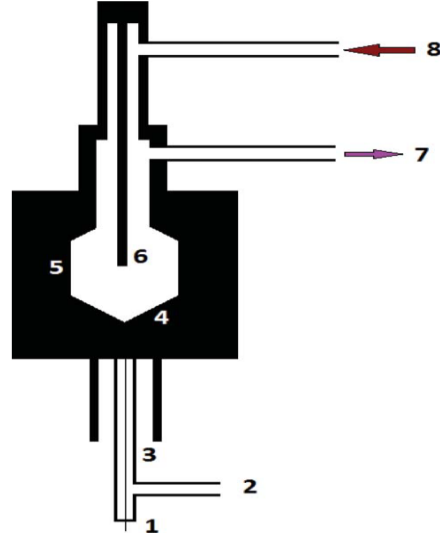
Termiyonik dedektörler, alev iyonlaştırma dedektörlerine alkali metal tuzları ilavesiyle geliştirilmiştir. Alev, alkali metal tuzlarının ilavesi ile N, P, S ve B gibi metallere karşı verilen cevaplarda bir artış olmuştur. Termiyonik dedektörlerde, seramik ve ya cam matristen oluşmuş katı yüzeye alkali metal tuzları eklenir [63]. Bu yapı, elektrik kaynağı ile ısıtılan filament ile etkileşime girerek elektronlar üretir. Kolonlardan gelen gaz moleküllerini iyonlaştırarak tayin yapar. Dedektördeki akış hızı geleneksel alev iyonlaştırma dedektörüne göre 5 kat daha yavaştır. Dedektörün azot ve fosfat içeren bileşiklere karşı ise sırasıyla 50 ve 500 kat daha hassastır. Şekil 5.5'te TID dedektörlerinin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 5. 5 TID'in şematik gösterimi

- **Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)**

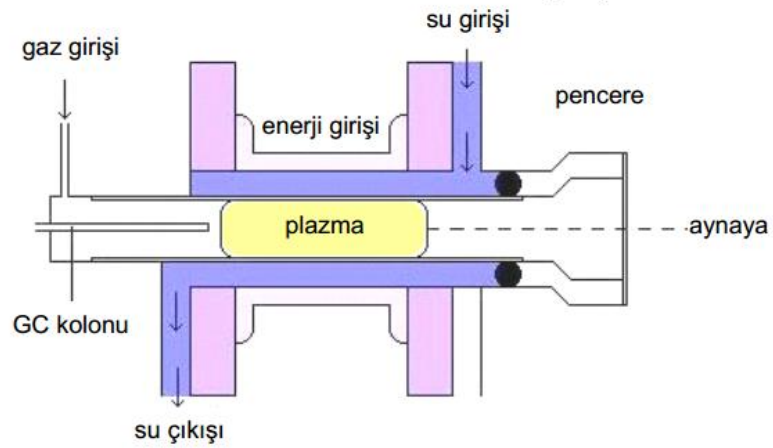
Elektron yakalama dedektörü, elektron yakalayıcı grupların varlığında taşıyıcı gazdaki elektrik akımının değişimini inceler. Yüksek enerjili β partikülü kaynağı olan radyoaktif ^{63}N elementi, dedektör hücresine yerleştirilir. Bu hücreden geçen taşıyıcı gaz molekülleri iyonize olarak elektrotlar arasında sabit bir akım gerçekleştirirler. Analiz edilen madde içerisinde negatif yüklü bileşikler var ise bu yükler β partikülleri ile etkileşime girerler. Bu etkileşim sonucunda taşıyıcı gazda ki iyonlaşma seviyesi düşer ve elektrotlar arasındaki akımda değişme meydana gelir ve dedektör tarafından tespit edilir. Elektron yakalama dedektörü, özellikle halojenler, nitro grupları, konjuge karbonil grupları ve aminlere karşı yüksek hassasiyet gösterir. Şekil 5.6'da ECD dedektörlerinin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 5. 6 ECD nin sistematik gösterimi: 1. Kılcal kolon 2. Saf gaz girişi, 3. Silikon bölüm, 4. Katot, 5. Nikel kaynağı, 6. Anot, 7. Çıkış, 8. Anot temizleyici gaz

▪ **Atomik Emisyon Dedektörü (AED)**

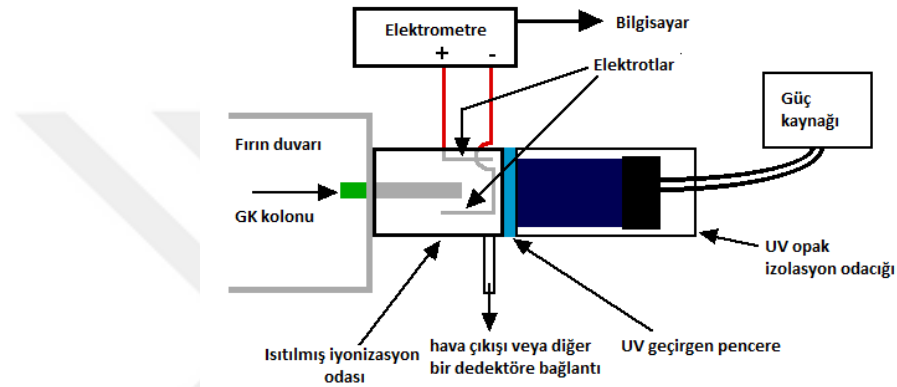
Atomik emisyon dedektörü, analiz edilen madde içinde ki belirli elementlerin tayini için kullanılmaktadır. Kromatografi kolonu içerisinde ayrışan maddeler 3000-10000K aralığındaki sıcaklıklar olan mikrodalga kaynaklı helyum plazması içerisine iyonlaştırılır. Enerji ile yüklenen maddeler daha düşük enerji seviyelerine geçebilmek için radyasyon yayarlar. Radyasyon seviyelerine göre hangi elementin olduğu tayin edilir [64]. Şekil 5.7’de AED dedektörlerinin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 5. 7 AED'nin şematik gösterimi

▪ Foto İyonizasyon Dedektörü (PID)

Foto iyonizasyon dedektöründe, kolon içinden çıkan analiz edilecek madde, dedektörde UV ışığa maruz bırakılır. UV ışığın içindeki, enerji bakımından yüksek olan fotonlar, maddeler ile etkileşime girerler. Bu etkileşim sonucunda iyonlaşma potansiyeline ulaşan moleküller pozitif yüklü iyonları meydana getirirler. Bu iyonlar dedektör içindeki elektrotlarda toplanarak bir akım oluşturur ve okuyucuya gönderilirler. Bu sayede maddeler iyonlaşma potansiyellerine göre ayrışır. Şekil 5.8’de PID dedektörlerinin şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 5. 8 PID'nin şematik gösterimi

5.3 Ters Gaz Kromatografisi (TGK)

TGK, GK nin farklı bir kullanımı olup aynı şekilde enjeksiyon bölgesi, fırın, kolon, dedektör, akış denetleyicisi ve işlemci olarak bilgisayardan oluşmaktadır. TGK'nın GK'dan farkı kolon içinde bulunan sabit fazın türüdür. Geleneksel GK da özellikleri bilinen madde sabit faz olarak kullanılıp, analiz edilecek madde hareketli faz ile sisteme verilmektedir. TGK'da ise analiz edilecek madde sabit faz olarak kullanılıp, özellikleri bilinen çözücüler hareketli faz olarak kullanılmaktadır. TGK çalışmalarında kolon olarak cam tüp, paslanmaz çelik, bakır ve teflon maddeleri kullanılmıştır [65].

5.3.1 TGK Metodu ile İzomer Ayırması ve Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

TGK yönteminde, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur. Bu ilgi çözücünün kolonda kaldığı süre zarfında geçen taşıyıcı gazın net hacmi olan alıkonma hacmi V_g yardımıyla hesaplanır. 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 ölçümlerinden aşağıdaki şekilde bulunabilir [66].

$$V_g^0 = Q_i(t_r - t_0).J.273,2/(T_r.w) \quad (5.2)$$

t_r enjekte edilen saf çözücünün alıkonma zamanı, t_0 enjekte edilip etkileşime girmeyen maddenin alıkonma zamanı, Q_i , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi ve $J = 3[1 - (P_1/P_a)^2]/2[1 - (P_1/P_a)^3]$ ise James-Martin sıkıştırılabilme faktörüdür. P_1 , P_a (atmosferik basınç) ve kolonun içindeki basınç düşüşünün toplamına eşittir. TGK yöntemi LC'lerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde de kullanılmaktadır. TGK yöntemiyle, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ile net alıkonma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur. Bu ilgi düşük molekül ağırlıklı maddenin kolonda kaldığı süre zarfında geçen taşıyıcı gazın net hacmi ile alıkonma hacmi V_n yardımıyla hesaplanabilir

$$V_n = (t_r - t_0).F.J \quad (5.3)$$

F , inert gazın akış hızı, V_n direkt olarak adsorpsiyon eşitlik sabiti ile bağlantılıdır. K_s , bilinen maddenin mobil fazı ile etkileşiminin, durucu faz ile etkileşimine bölünmesidir(5.4). A , adsorbanın spesifik yüzey alanı, Γ , saf çözücünün yüzey konsantrasyonunun mol/m² cinsinden değeri, c ise maddenin gaz fazında ki konsantrasyonudur [34], [67]

$$V_n = A.K_s = A.\left(\frac{d\Gamma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} \quad (5.4)$$

Sonsuz seyreltme koşullarında Henry Yasasına uyulur ve formül aşağıdaki şekilde olur(5.5);

$$K_s = \left(\frac{d\Gamma}{dc}\right)_{c \rightarrow 0} = \frac{\Gamma}{c} \quad (5.5)$$

İdeal gaz gibi davrandığını varsayarsak,(5.6) eşitliği geçerli olur. P , saf çözücünün kısmi basıncı, R gaz sabiti, T ise kolonun mutlak sıcaklığıdır.

$$c = \frac{P}{RT} \quad (5.6)$$

$$K_s = \Gamma \frac{RT}{P} \quad (5.7)$$

Γ yüzey basıncı ile bağlantılı, π , ise Gibbs denkleminde gelmektedir(5.8).

$$\Gamma = \frac{P}{RT} P \left(\frac{d\pi}{dp} \right) \quad (5.8)$$

Sonsuz seyreltme koşullarında:

$$\Gamma = \frac{P}{RT} \left(\frac{\pi}{P} \right) = \frac{\pi}{RT} \quad (5.9)$$

(5.7) ve (5.9) u birleştirirsek, (5.10) elde edilir;

$$K_s = \frac{\pi}{P} \quad (5.10)$$

Saf çözücünün durucu fazda ki adsorpsiyonunun standard serbest enerjisi(mol başına), ΔG_a^0 , referans gaz fazının, referans adsorpsiyon fazına oranı denge kısmi basınca ile tanımlanmıştır, P , (5.11) de gösterilmiştir.

$$\Delta G_a^0 = RT \ln \frac{P}{P_g^s} \quad (5.11)$$

Bu denklemde, P_g^s , saf çözücünün referans gaz fazındaki buhar basıncıdır. (5.4), (5.10) ve (5.11) u birleştirerek (5.12) elde edilir.

$$\Delta G_a^0 = -RT \ln \frac{V_n P_g^s}{\pi A} \quad (5.12)$$

Deneyin sonsuz seyreltme koşullarında gerçekleştiğini varsayarsak, saf çözücünün durucu fazdaki adsorpsiyon serbest enerjisi (mol başına) ΔG_a , değeri alıkonma hacimi ile bulunabilir, V_n , (5.13). K sabiti ,referans değerlerine göre seçilir [34], [68].

$$\Delta G_a = -RT \ln(V_n) + K \quad (5.13)$$

Bir diğer yandan , serbest adsorpsiyon enerjisi , adhezyonun yaptığı iş ile bağlantılı olabilir, W_a , (5.14). N , avagadro sayısı ve a , saf çözücünün yüzey alanıdır [34].

$$-\Delta G_a = N. a. W_a \quad (5.14)$$

Sadece dağılım etkileşimleri(dispersive interactions) meydana gelirse adezyonun yaptığı iş (5.15) ile gösterilir [69]. γ_s^d ve γ_l^d , katı ve saf çözücünün yüzey serbest

enerjisilerinin dağıtıcı bileşenleridir.

$$W_a = 2\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} \quad (5.15)$$

(5.13),(5.14) ve (5.15) ile , alıkonma hacmi V_n dağıtıcı bileşenlerin yüzey enerjileri ile bağlantılı olabilir, γ_s^d and γ_l^d , (5.16).

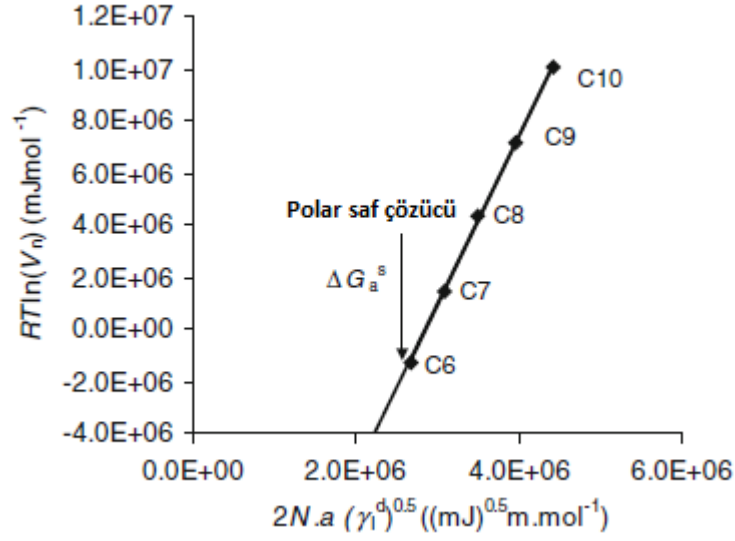
$$RT\ln(V_n) = \sqrt{\gamma_s^d} 2N \cdot a \cdot \sqrt{\gamma_l^d} + K \quad (5.16)$$

(5.16) ya göre dağıtıcı bileşenlerin yüzey enerjisi, $2N \cdot a(\gamma_l^d)^{0.5}$ fonksiyonu olan $RT\ln(V_n)$ doğrusunun eğimi ile bulunabilir. Kullanılan TKG verileri, apolar saf çözücü maddelerden elde edilmiştir [31], [69]. Dağıtıcı bileşenlerin yüzey enerjileri, London dispersiyon etkileşimlerinin etkisi altındaki materyallerin potansiyelini ifade eder.

Schultz ve Laviella yaklaşımının eksik kaldığı nokta, absorbe edilen maddelerin yüzey alanlarını net bir şekilde belirleyemiyor olmasıdır.

Absorbe edilen moleküller oryantasyonun değişimi ile birlikte maddenin yüzey alanı da değişebilir. Ayrıca sıcaklığın yüzey alanına değişimi dikkate alınmamıştır. Bu sorunları çözmek için bir kaç düzeltme tavsiye edilmiştir [28], [34]. Dağıtıcı bileşenlerin yüzey alanını ölçmek için sunulan benzer yaklaşım ise Dorris and Gray tarafından sunulmuştur (5.17), [70], [71].

(5.17) denklemindeki $RT\ln[V_n(C_{n+1}H_{2n+4})/V_n(C_nH_{2n+2})]$ saf çözücünün-alkan karbon zincirine, $-CH_2$ grubunun eklenmesiyle birlikte adsorpsiyon serbest enerjisinde ki değişimi gösterir.



Şekil 5. 9 Polar molekülün ΔG_a^S değerinin belirlenmesi

a_{CH_2} , $-CH_2$ – grubun molekül alanını ifade eder ve genellikle $0.06 nm^2$ değeridir. Bu yaklaşım Goss [72] tarafından öne sürülmüştür ve değerler ve düzeltmeler Dorris Gray yaklaşımı için tam doğru olmayabilir. γ_{CH_2} , bütün katı metilen gruplarının yüzey enerjileri değeridir, $20^\circ C$ 'de $35.6 mJ/m^2$ olarak bilinir [34], [72]. γ_s^d , değeri Dorris and Gray yaklaşımından elde edilmiştir ve Schultz yaklaşımında elde edilen değerle arasında büyük bir fark yoktu.

$$\gamma_s^d = \frac{\left[RT \ln \frac{V_n^{(C_{n+1}H_{2n+4})}}{V_n^{(C_nH_{2n+2})}} \right]^2}{4N^2 (a_{CH_2})^2 \gamma_{CH_2}} \quad (5.17)$$

The Schultz/Lavielle ve Dorris/Gray yaklaşımı maddelerin serbest enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan açık ara en iyi metodlardır.

asid-baz özelliklerine bağlı parametreler;

Saf çözücünün polar yapısı dolayısıyla Lewis asit-Lewis baz etkileşimleri olur ise, dağıtıcı bileşene ek olarak denkleme ΔG_a^S , katkısı daha etkilenir ve ΔG_a değeri değişir [34]. Toplam serbest adsorpsiyon enerjisi, ΔG_a , net alıkonma hacmi ile bağlantılıdır (5.13). Bu yüzden, serbest adsorpsiyon enerjisi özel etkileşimlerden etkilenir. ΔG_a^S değeri polar ve apolar molekülün $RT \ln(V_n)$ değerlerindeki farktan hesaplanarak bulunabilir. Grafik, Şekil 5.9'da gösterilmiştir.

Bu deney değişik sıcaklıklarda gerçekleştirilmiş olursa, özel bileşenin adsorpsiyon entalpisi, ΔH_a^s , ve adsorpsiyon entropisi, ΔS_a^s , $\Delta G_a^s/T$ ve $1/T$ kullanılarak hesaplanabilir(5.18). Bir diğer yandan özel bileşenin adsorpsiyon entalpisi, ΔH_a^s , maddenin katı yzeyinin elektron alıcı, K_a , ve verici, K_b , özellikleriyle bağlantılıdır (5.19), [34], [69], [72]. K_a , Lewis asitlik sabiti ve K_b , ise Lewis bazlık sabitidir. DN ve AN^* Gutmann'ın asidik-bazik maddelerde ki elektron verici ve elektron alıcı sayılarıdır [73], [74]. Sıvı madde hexane, AN değeri sıfır olduğu zaman) AN^* değeri, London dispersiyon kuvvetlerinin kimyasal dizilime katkısı da AN denklemine eklenerek elde edilir. Bzylece daha gvenilir asit-baz değerleri elde edilir [74]. (5.19)'a gbre, K_a ve K_b değerleri $-\Delta H_a^s/AN^*$, DN/AN^* grafiğinden elde edilebilir. K_a eğrisinin eğiminden, K_b ise eğrinin orjini kestiği noktadan bulunabilir.

$$\frac{\Delta G_a^s}{T} = \frac{\Delta H_a^s}{T} - \Delta S_a^s \quad (5.18)$$

$$-\Delta H_a^s = K_a DN + K_b AN^* \quad (5.19)$$

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

6.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan maddeler; Merck'ten tedarik edilen dimetilamin(DMA), amonyak(NH_3), heksan (Hk), heptan (Hp), tetrahidrofuran (THF), diklorometan (DCM), n-oktan (O), n-nonan (N), n-dekan (D),etil asetat (EA) n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs), ter-butil asetat (tBAs), i-bütanol (iBAI), n-bütanol (Nbal), ter-bütanol (tBAI), etanol(etOH), kloroform(TCM), aseton (Ase) ve toluen (T)'dir.

Bu çalışmanın birinci kısmında empedimetrik sensör olarak farklı oranlarda Poli(metil metakrilat) (PMMA)/4-[4-Oktiloksi]benzoiloksi]benzoik asid (OBABA) filmleri kullanılmıştır.

Bu çalışmanın ikinci kısmında durucu faz olarak; 4-[4-Oktiloksi]benzoiloksi]benzoik asid (OBABA) sıvı kristali kullanılmıştır.

6.2 Kullanılan Cihazlar

6.2.1 Gaz Kromatografi Cihazı

Bu çalışmada Hewlett-Packard 6890 N Model, gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Gaz kromatografisi, taşıyıcı gaz, enjeksiyon bölgesi, kolon ve dedektör kısımlarından oluşmaktadır.

6.2.1.1 Taşıyıcı Gaz

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak Ucar Union Carbide marka helyum gazı kullanılmıştır.

6.2.1.2 Örnek Girişi

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

6.2.1.3 Kolon

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

- **Sabit Fazın Hazırlanması**

Bu çalışmada durucu faz OBABA kloroform ile çözülüp üzerine destek katısı Chromosorb W-AW/DMCS ilave edilmiştir. Ardından çözücü açık bir kapta hafifçe ısıtılarak ve karıştırılarak uçurulmuştur. Bu şekilde destek katısı üzerine sabit faz olarak kullanılacak LC kaplanmıştır. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılmış diğer ucundan titreşim uygulayarak üzeri LC kaplı destek katısı kolona doldurulmuştur. Kolonun açık ağzı tekrar cam pamuğu ile kapatılmıştır.

Hazırlanan kolon gaz kromatografi cihazına yerleştirilmiş ve He gazı geçirilerek şartlandırılmıştır. Destek katısı üzerine ~%8,94 oranında OBABA kaplanarak kolon dolgusu hazırlanmıştır. Kolona doldurulan LC'in toplam kütlesi $w = 0,1067$ olarak bulunmuştur.

6.2.1.4 Dedektör

Bu çalışmada TCD dedektörü kullanılmıştır.

6.2.2 Polarizasyon Mikroskobu

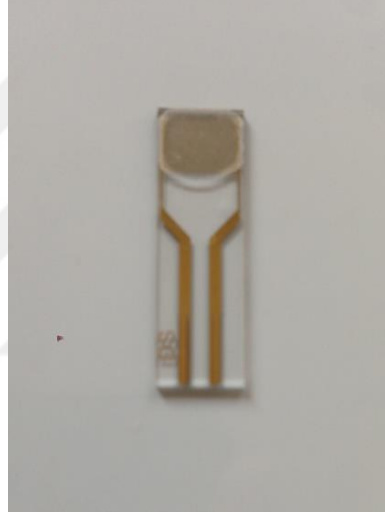
Analiz edilen OBABA sıvı kristalinin tekstür özellikleri, mesofaz tipi ve faz geçiş sıcaklıkları, YTÜ Sıvı Kristal Laboratuvarı'nda "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera ve "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP82HT" ısıtma plakaları kullanılarak incelenmiştir.

6.2.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Bu çalışmada, Perkin-Elmer DSC-7 model bir cihaz kullanılmıştır.

6.3 Sensör Filmlerin Hazırlanması

Sentezlenmiş OBABA sıvı kristalinden 0,1 gram tartılıp 10 mL kloroform içinde çözülerek %1'lik OBABA çözeltisi hazırlandı. 0,1 gram PMMA, 10 mL kloroform içinde çözülerek %2'lik PMMA çözeltisi hazırlandı. Bu hazırlanan PMMA ve OBABA çözeltileri kloroform ile karıştırılarak film hale getirilerek homojen bir şekilde IDE elektrotların üzerine kaplandı. Kloroformun uçması için etüvde bekletildi. Hazırlanan dört farklı filmin OBABA/PMMA oranları Çizelge 6.1'de gösterilmiştir.



Şekil 6. 1 Kullanılan IDE elektrot (DropSens IDEAU100)

Çizelge 6. 1 Sıvı kristal polimer yüzdeleri

	%PMMA	%OBABA	Kaplama miktarı
E1	%100	%0	0,1 mg
E2	%50	%50	0,1 mg
E3	%40	%60	0,1 mg
E4	%40	%60	0,05 mg

6.4 Sensör Ölçümleri

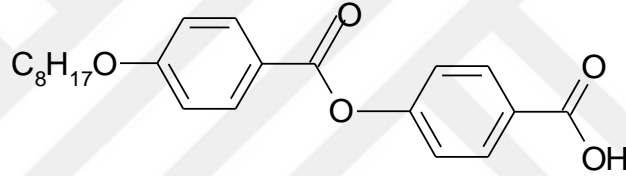
HIOKI 3522-50 LCR metre ölçüm ünitesinde empedans ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan polimer LC film ile kaplanmış elektrotlar 250 mL hacimli çok boyunlu bir cam balona yerleştirilerek LCR metreye bağlanmıştır. Filmlerin empedans değerleri 0,5 V potansiyel farkı altında 10 Hz- 100 kHz aralığında ölçülmüştür. İmpedans ölçümleri genellikle faradik olmayan koşullarda yapılmaktadır. Bunun için elektrokimyasal reaksiyonların olmadığı küçük bir alternatif akım potansiyel farkı altında ölçümler yapılır. Özellikle düşük alternatif akım frekanslarında büyük bir potansiyel farkı uygulanması durumunda elektroliz ürünleri oluşumu nedeniyle elektrotlar polarize olabilmektedir. Bu çalışmada daha önceki benzer çalışmalarda görüldüğü gibi nem ölçümlerinde yaklaşık 0,5V'tan daha yüksek potansiyel farkları altında filmin ohmik özelliklerinde değişiklikler ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle LC/PMMA filmlerinin empedans ölçümleri 0,5 V'da çalışılmıştır. Sisteme azot, nemli azot ve saf çözücüler doygun buhar derişimleri halinde Aalborg SDPROC akış kontrolcüsü ve iki adet AFM 26 kütle akış ölçer yardımıyla buhar halinde verilmiştir. Ayrıca, sensörlerin NH_3 ve DMA buharlarına karşı cevapları cam balon içinde durgun halde duran 10 mL suya maddelerin seyretlik çözeltilerinin ilavesiyle ölçülmüştür.

NH_3 ve DMA buharına maruz kalan filmlerin dengeye ulaşması sonucunda, tekrar başlangıç özelliklerine dönebilmesi adına filmler ilk olarak HCl çözeltisi ile sonrasında ise saf su ile yıkanarak ölçülen elektrikler parametrelerin başlangıç seviyelerine ulaşması sağlandı.

SONUÇ VE ÖNERİLER

7.1 Mezomorfik Özellikler

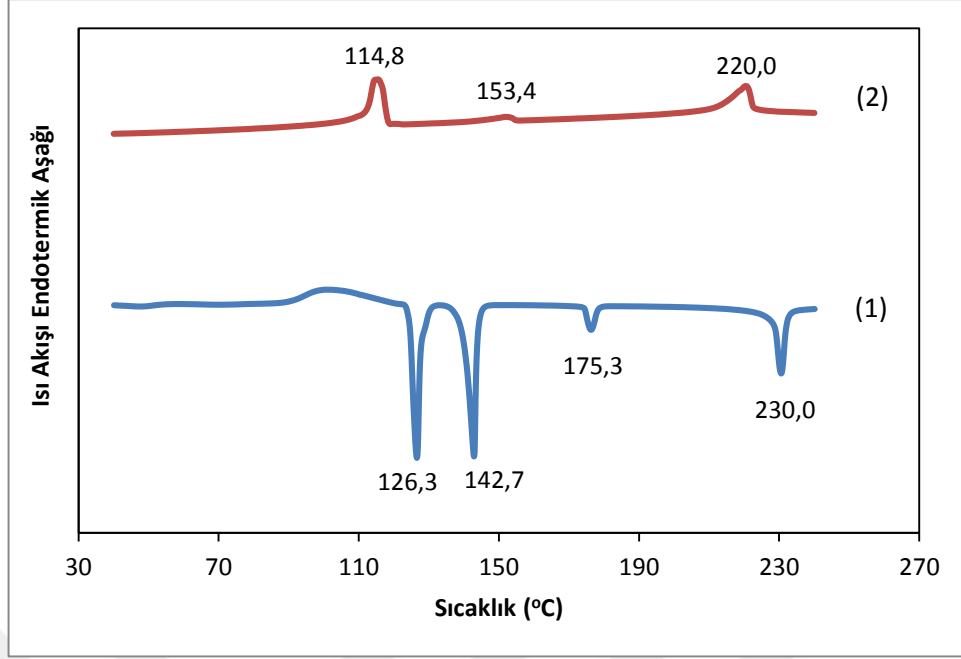
OBABA sıvı kristalinin mezomorfik özellikleri PM ve DSC cihazlarıyla incelenmiştir. Şekil 7.1'de OBABA sıvı kristalinin molekül formülü ve faz geçiş sıcaklık değerleri verilmiştir.



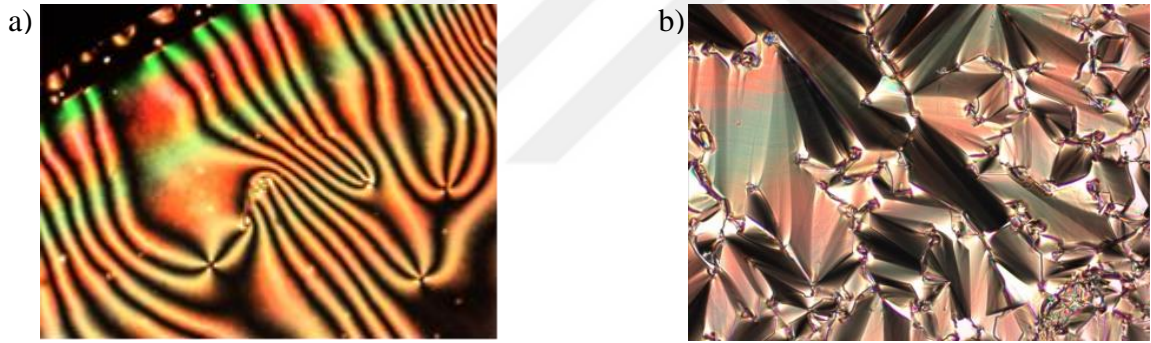
Bileşik	T °C
OBABA	Cr 128 SmA 191 N* 222 Iso

Şekil 7. 1 Sıvı kristalin molekül yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları [98]

PM sonuçlarına göre Katı faz-Simektik A, Simektik A-Nematik faz ve Nematik faz-Sıvı faz geçişleri sırasıyla; 128 °C, 191 °C ve 222 °C olarak bulunmuştur. Şekil 7.2'de ise OBABA sıvı kristalinin DSC termogramı verilmiştir. DSC termogramından LC'inin Katı faz-Simektik C, Simektik C-Nematik faz ve Nematik faz-Sıvı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 126,3 °C, 175,3 °C ve 230 °C olarak belirlenmiştir. Şekil 7.3'te ise OBABA sıvı kristalinin soğutma yönünde PM tekstürleri gösterilmektedir.



Şekil 7. 2 OBABA sıvı kristalinin DSC termogramı



Şekil 7. 3 OBABA sıvı kristalinin soğutma yönünde gözlenen polarizasyon mikroskobu mesofaz tekstürleri, (a) 141 °C , (b) 217 °C

7.2 OBABA Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının TGK ile Belirlenmesi

OBABA sıvı kristalinin izomerleri ayırma gücünü, dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesini ve faz geçiş sıcaklıklarını gözlemleyebilmek için çözücülerin LC üzerindeki alıkonma diyagramları elde edilmiştir. Bunun için, kolondan 50-180°C arasında 5'şer derece aralıklarla Asetat (n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)) ve alkol (n-bütül alkol (nBAI), izobütül alkol (iBAI) ve ter-bütül alkol (tBAI)) izomerleri geçirilmiştir. Asetat ve alkol izomerleriyle çalışmamızın sebebi, faz geçişlerinin bu çözücülerle çok net görülmesidir. Bu çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik

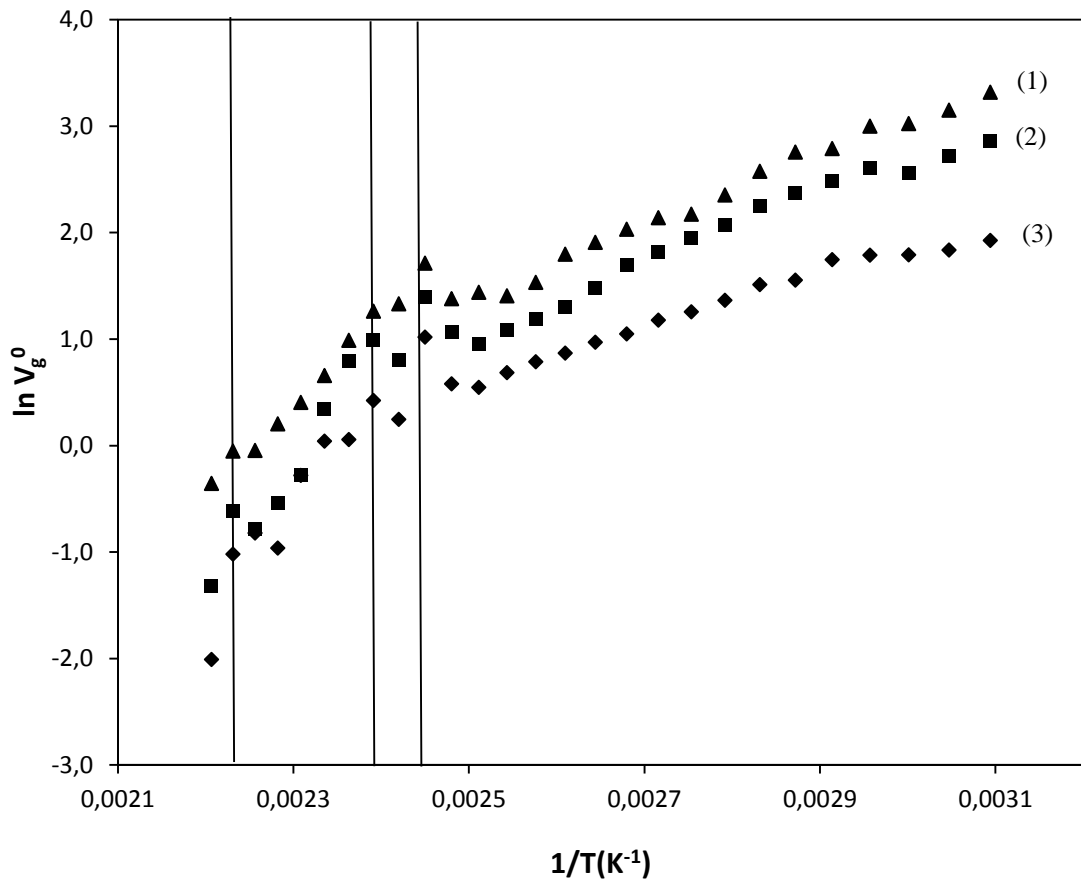
5.2'den hesaplanmış ve 50-180°C sıcaklık aralığındaki elde edilen değerler Çizelge 7.1 ve 7.2'de verilmiştir. Çözücülerin $\ln V_g^0$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden elde edilen alıkonma diyagramları ise Şekil 7.4 ve 7.5'de verilmiştir.

Çizelge 7. 1 n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)'ın OBABA sıvı kristali üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

t(°C)	nBAs	iBAs	tBAs
50	17,54	16,8	6,58
55	15,18	14,54	6,01
60	12,92	12,38	5,74
65	13,48	12,91	5,72
70	12,05	11,54	5,48
75	10,71	10,26	4,53
80	9,44	9,04	4,34
85	7,93	7,6	3,75
90	7,06	6,76	3,36
95	6,13	5,87	3,11
100	5,44	5,21	2,74
105	4,37	4,19	2,52
110	3,69	3,53	2,28
115	3,3	3,16	2,11
120	2,95	2,83	1,9
125	2,59	2,48	1,66
130	2,9	2,78	1,71
135	4,01	3,84	2,65
140	2,24	2,14	1,22
145	2,7	2,58	1,46

Çizelge 7. 2 n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)'ın OBABA sıvı kristali üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 'ın devamı

150	2,21	2,12	1,01
155	1,41	1,35	1
160	0,75	0,72	0,72
165	0,58	0,56	0,37
170	0,46	0,44	0,42
175	0,54	0,52	0,35
180	0,27	0,26	0,13



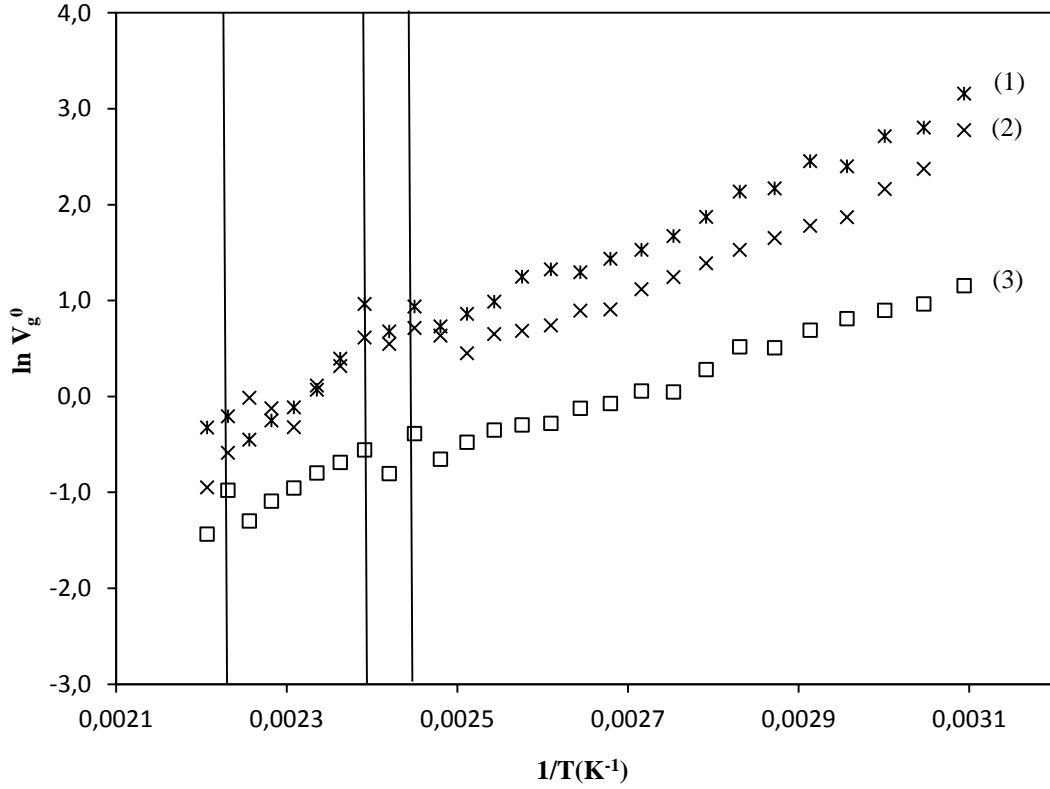
Şekil 7. 4 Çözücülerin OBABA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAs, (2) iBAs ve (3) tBAs

Çizelge 7. 3 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

t(°C)	nBAI	iBAI	tBAI
50	22,51	15,39	3,03
55	15,77	10,29	2,51
60	14,44	8,31	2,35
65	10,55	6,2	2,15
70	11,12	5,67	1,91
75	8,38	5	1,59
80	8,11	4,42	1,61
85	6,22	3,84	1,27
90	5,1	3,32	1
95	4,41	2,93	1,01
100	4,02	2,37	0,89
105	3,49	2,34	0,85
110	3,6	2,01	0,72
115	3,34	1,9	0,71
120	2,57	1,84	0,67
125	2,27	1,5	0,59
130	1,99	1,8	0,5
135	2,44	1,95	0,65
140	1,88	1,65	0,43
145	2,51	1,77	0,55
150	1,42	1,32	0,48

Çizelge 7. 4 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 devamı

155	1,03	1,07	0,43
160	0,86	0,69	0,37
165	0,75	0,85	0,32
170	0,61	0,94	0,26
175	0,78	0,53	0,36
180	0,69	0,37	0,23



Şekil 7. 5 Çözücülerin OBABA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAI, (2) iBAI ve (3) tBAI

PM ile 222 °C'de, DSC ile ısıtmada 230 °C ve soğutmada 220 °C'de gözlenen Nematik faz-Sıvı faz geçişi GK cihazı dedektöründe 180 °C üzerinde tıkanıklık meydana geldiğinden gözlenememiştir. PM 128 °C ve 191 °C gözlemlenen geçişler DSC ile ısıtma

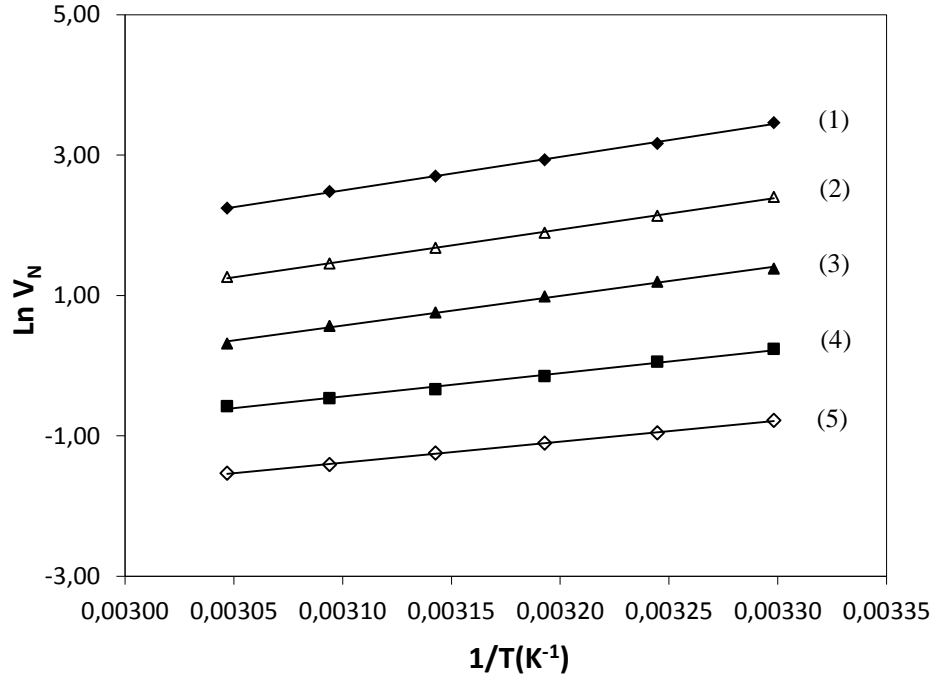
sırasında 126,3 °C, 142,7 °C ve 175,3 °C ve soğutma sırasında 114,3 °C ve 153,4 °C ve TGK metodu ile ise 135 °C, 145 °C ve 175°C'de gözlemlenmiştir.

Alıkonma diyagramlarında doğrusallığın anlamı, sabit fazın yani LC'in bu aralıkta aynı termodinamik halde olduğunu göstermektedir. Faz geçişleri gerçekleştiğinde ise sabit fazın yapısında değişiklik olur ve lineerlikten bir sapma gözlenir. OBABA sıvı kristalinin Şekil 7.4 ve Şekil 7.5'de verilen dataları göz önünde bulundurulduğunda, izomerleri ayırabildiği anlaşılmıştır.

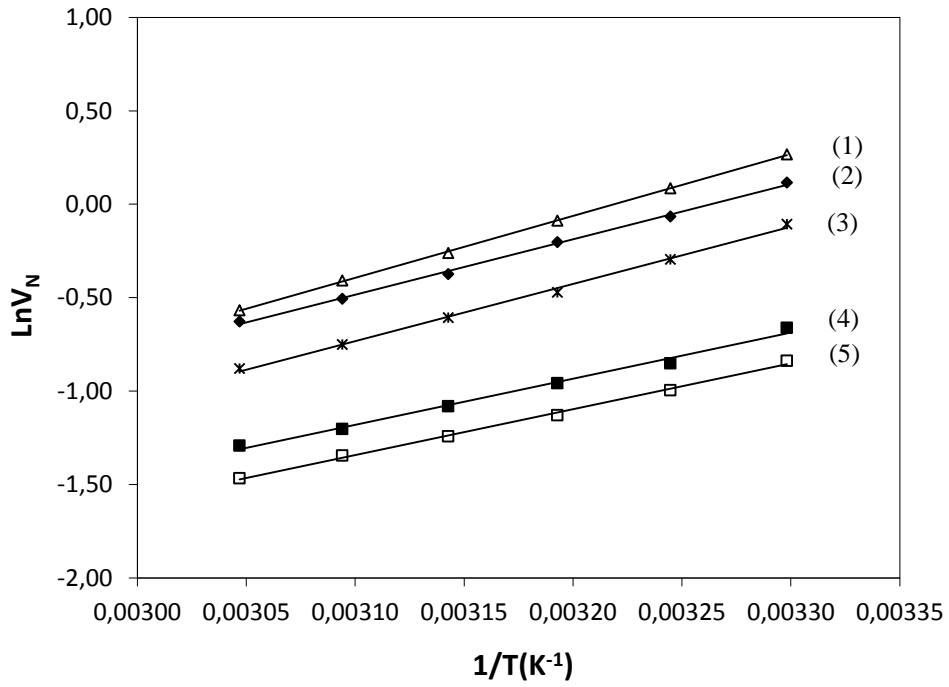
7.3 OBABA Sıvı Kristalinin Yüzey Özelliklerinin TGK ile İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında OBABA sıvı kristalinin adsorpsiyon, yüzey ve Lewis asid-baz özelliklerini belirlendi. Bu amaçla, OBABA sıvı kristali kolonu ile 30-55 °C sıcaklık aralığında, sıcaklık 5'er °C arttırılarak çalışılmıştır. Çalışma sırasında kolondan D, N, O, Hp ve Hk gibi apolar çözücüler ile TCM, THF, DCM, EA ve Ase gibi polar çözücüler geçirilmiştir. Bu çözücülerin OBABA sıvı kristali üzerindeki net alıkonma hacimleri (5.3) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

OBABA'in yüzey karakterizasyonu için apolar ve polar çözücülerin alıkonma diyagramları 30 ile 55 °C sıcaklık aralığında çizilmiş ve Şekil 7.6 ve Şekil 7.7'da verilmiştir.

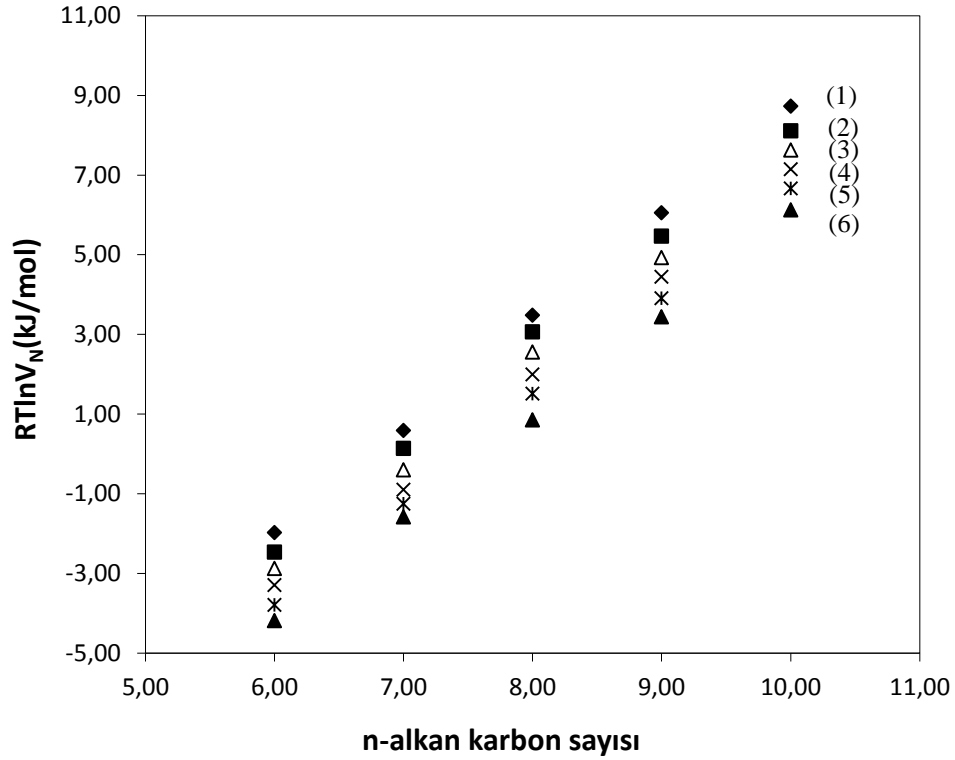


Şekil 7. 6 30-55 °C aralığında OBABA üzerinde apolar çözücülerin alıkonma diyagramı; D (1), N (2), O (3), Hk (4) ve Hp (5)



Şekil 7. 7 35-60 °C aralığında OBABA üzerinde polar çözücülerin alıkonma diyagramı; THF (1), TCM (2), EA (3), DCM (4) ve Ase (5)

Metilen grubunun adsorbsiyon enerjisi hesaplanarak bulunmuştur ve çalışılan sıcaklıklarda n-alkanların $RT \ln V_n$ - karbon sayısı arasındaki grafiği Şekil 7.8’de verilmiştir.



Şekil 7. 8 OBABA için farklı sıcaklıklarda $RT \ln V_n$ ile karbon sayısı değişimi; 30 °C (1), 35 °C (2), 40 °C (3), 45 °C (4), 50 °C (5) ve 60 °C (6)

Lineer doğrunun eğimi bir metilen grubunun adsorbsiyon enerjisi ($\Delta G_{a(CH_2)}$)’ni vermektedir. Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan γ_s^d , γ_{CH_2} değerleri, hesaplanan $\Delta G_{a(CH_2)}$ değerleri ile birlikte Çizelge 5.9’de verilmiştir.

Çizelge 7. 5 OBABA sıvı kristalinin 30-55 °C aralığında Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\Delta G_{a(CH_2)}$, γ_{CH_2} ve γ_s^d değerleri

T(°C)	$\gamma_{CH_2}(mJ/m^2)$	$\Delta G_{a(CH_2)}(10^6 mJ/mol)$	$\gamma_s^d(mJ/m^2)$
30	35,02	-2,69	39,43
35	34,73	-2,65	38,65
40	34,44	-2,63	38,55

Çizelge 7. 5 OBABA sıvı kristalinin 30-55 °C aralığında Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\Delta G_{a(CH_2)}$, γ_{CH_2} ve γ_s^d değerleri devamı

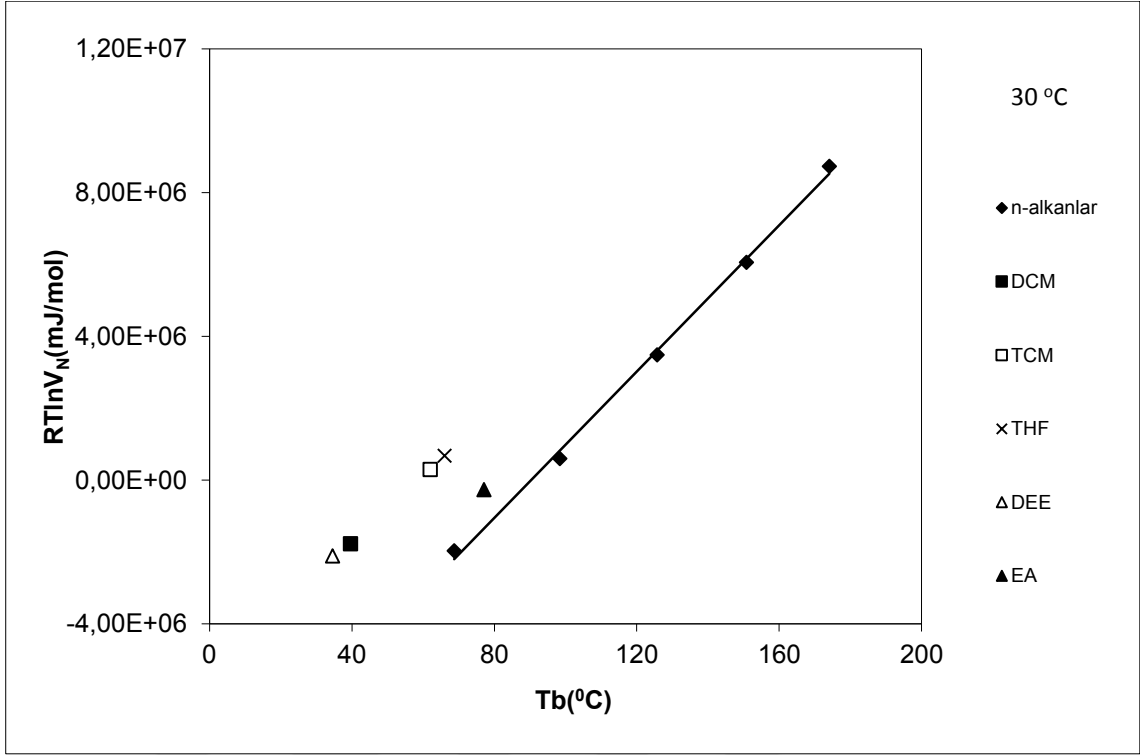
45	34,15	-2,62	38,55
50	33,86	-2,61	38,44
55	33,57	-2,57	37,51

Eşitlik 5.16'dan hesaplanan $RT \ln V_n$ değerlerine karşı $a(\gamma_i^d)^{0.5}$ grafikleri Şekil 7.9, 7.10, 7.11, 7.12, 7.13 ve 7.14'de verilmiştir. Çözücülerin $a(\gamma_i^d)^{0.5}$ değerleri literatürden bulunmuştur. Çalışılan sıcaklıklarda Schultz metoduna göre bulunan γ_s^d değerleri ise Çizelge 7.4'de gösterilmektedir.

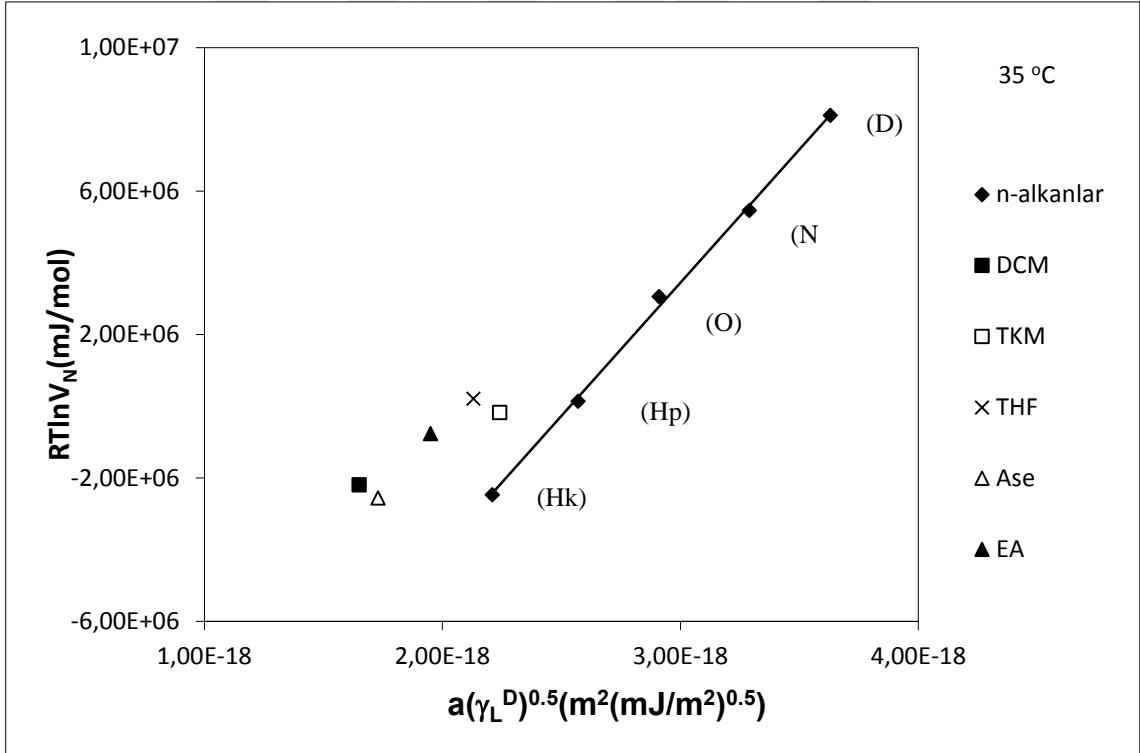
Çizelge 7. 6 30-55 °C aralığındaki γ_s^d ve eğim değerleri

T(°C)	Eğim($\times 10^{24}$)	γ_s^d (mJ/m ²)
30	7,54	39,23
35	7,43	38,12
40	7,39	37,70
45	7,36	37,39
50	7,32	36,96
55	7,20	35,78

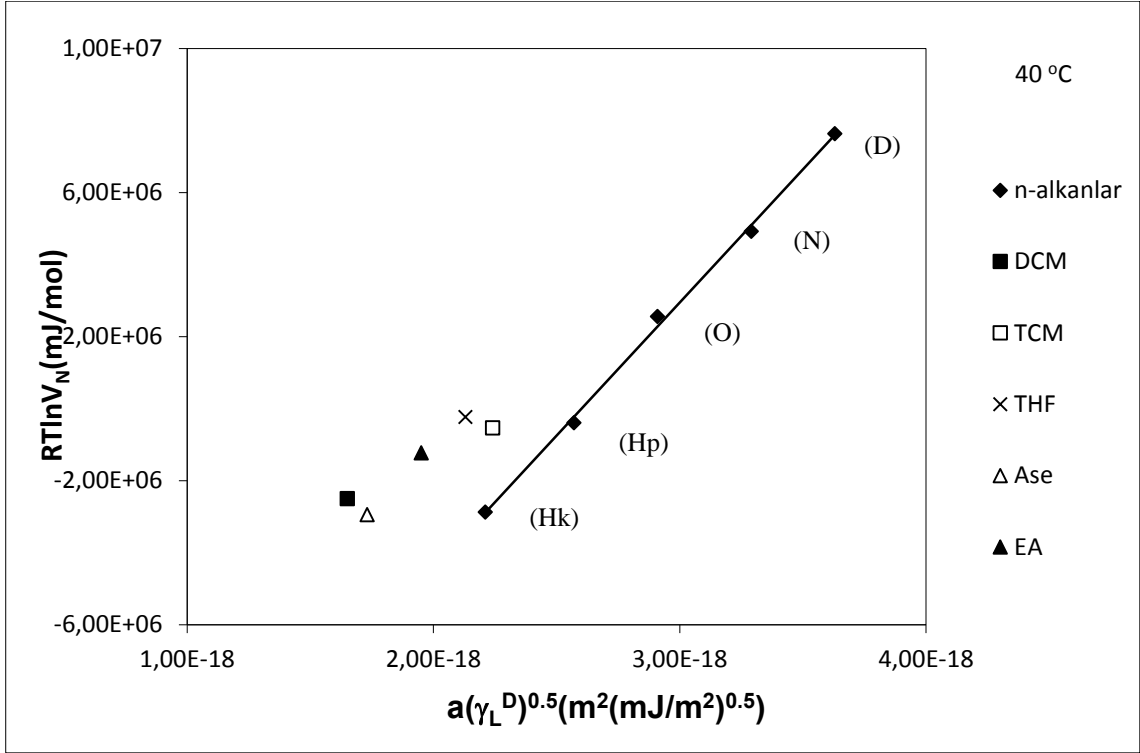
γ_s^d değerleri Dorris-Gray yaklaşımına göre 37,67 ile 39,43 mJ/m² aralığında değişirken Schultz yaklaşımına göre 35,78 ile 39,23 mJ/m² aralığında değişmektedir. Bu iki yöntemle göre de 30 ile 55 °C aralığında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



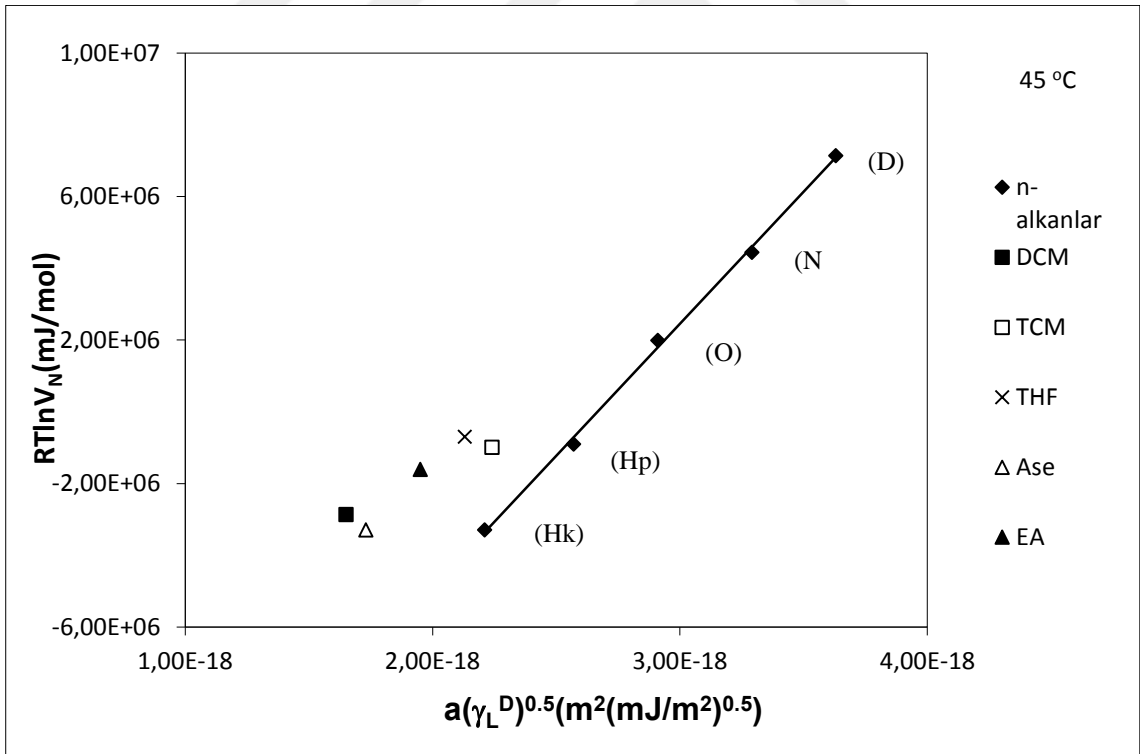
Şekil 7. 9 OBABA sıvı kristalinin 30 °C'deki TGK datası



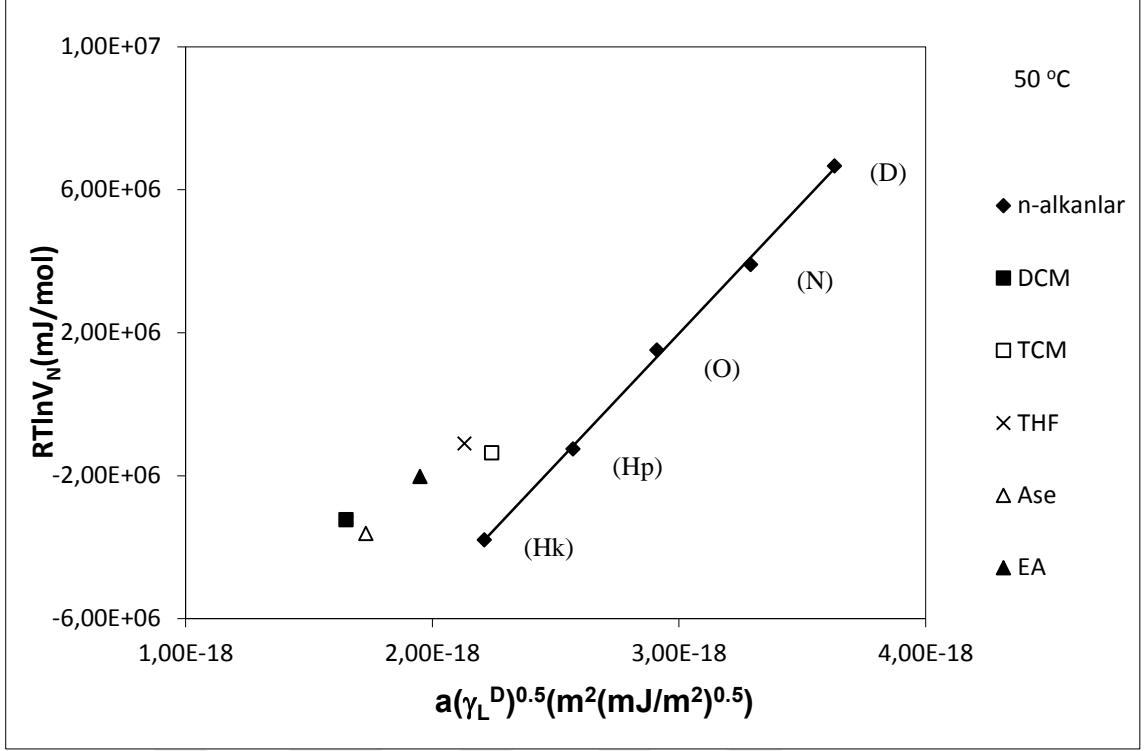
Şekil 7. 10 OBABA sıvı kristalinin 35 °C'deki TGK datası



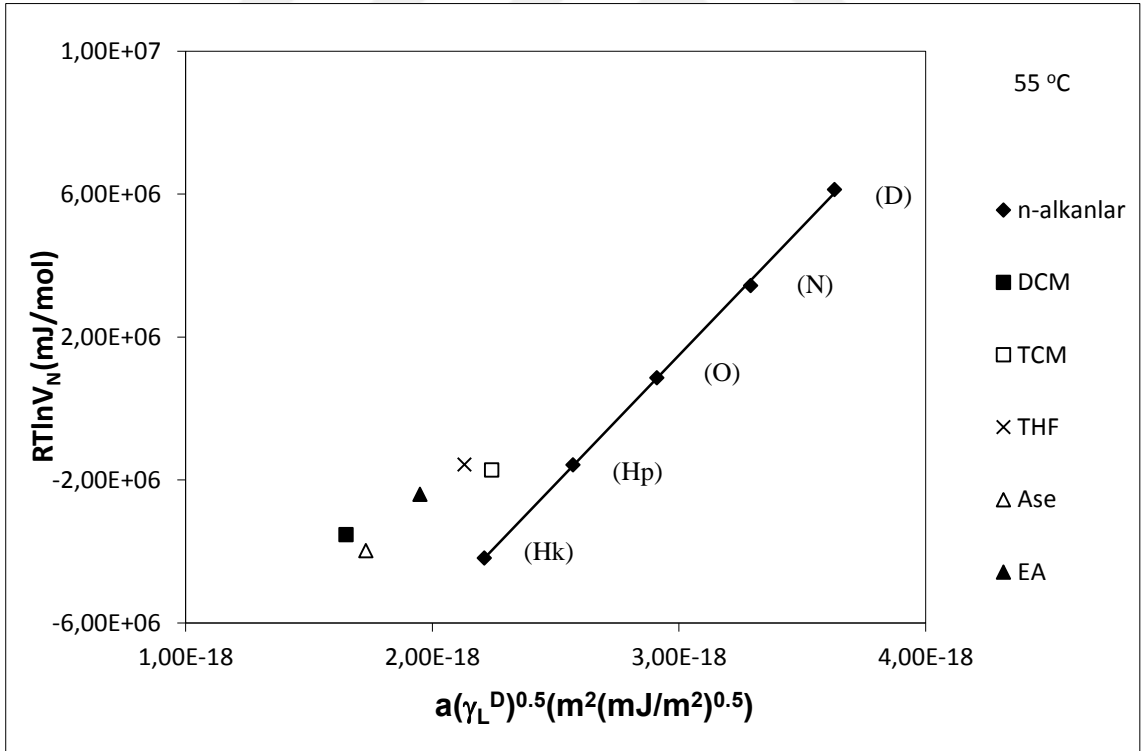
Şekil 7. 11 OBABA sıvı kristalinin 40 °C'deki TGK datası



Şekil 7. 12 OBABA sıvı kristalinin 45 °C'deki TGK datası



Şekil 7. 13 OBABA sıvı kristalinin 50 °C'deki TGK datası



Şekil 7. 14 OBABA sıvı kristalinin 55 °C'deki TGK datası

Çalışılan sıcaklıklar için OBABA ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, ΔG_a^S , Çizelge 7.5'de verilmiştir.

Çizelge 7. 7 30-55 °C aralığında OBABA ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, ΔG_a^s (kJ/mol)

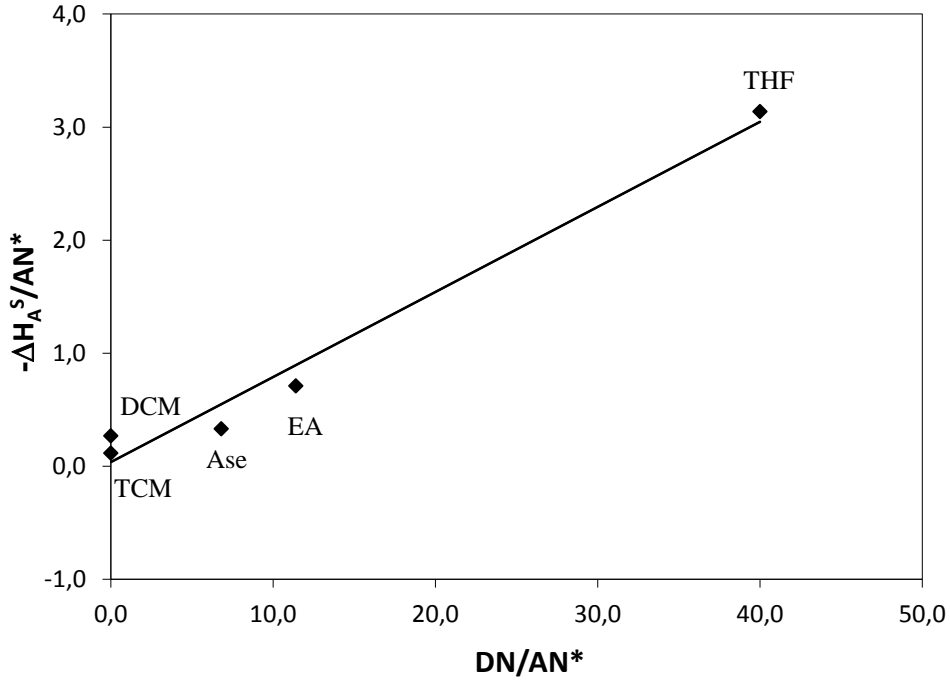
T(°C)	DCM	TCM	THF	EA	Ase
30	4,44	2,06	3,26	3,68	3,49
35	4,40	2,04	3,24	3,60	3,44
40	4,54	2,14	3,25	3,58	3,50
45	4,62	2,15	3,26	3,66	3,61
50	4,67	2,22	3,29	3,68	3,70
55	4,37	1,87	2,82	3,30	3,34

OBABA'de polar çözücüler için bulunan adsorbsiyon entalpileri, $-\Delta H_a^s$ ve adsorbsiyon entropileri, ΔS_a^s , Çizelge 7.6'da verilmiştir.

Çizelge 7. 8 OBABA'de polar çözücüler için bulunan $-\Delta H_a^s$ ve ΔS_a^s değerleri

Çözücüler	$-\Delta H_a^s$ (kJ/mol)	$\Delta S_a^s \cdot 10^3$ (kJ/molK)
DCM	3,42	1,33
TCM	2,62	2,42
THF	6,68	2,15
Ase	3,23	1,87
EA	6,28	1,86

ΔH_a^s değeri, çözücü ve OBABA yüzeyi arasındaki etkileşimi derecesini belirtir. Buna göre çözücülerin yüzeydeki etkileşimleri TCM < Ase < DCM < EA < THF şeklinde yazılabilir. K_a ve K_b değerleri 5.19 eşitliğine göre hesaplanmıştır. $-\Delta H_a^s/AN^*$ değerine karşılık DN/AN^* değeriyle çizilen Şekil 5.15'deki grafiğin eğiminden K_a değeri 0,077 olarak, kesim noktasından K_b değeri 0,064 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak OBABA sıvı kristalinin yüzeyinin asidik özellik gösterdiği belirlenmiştir.



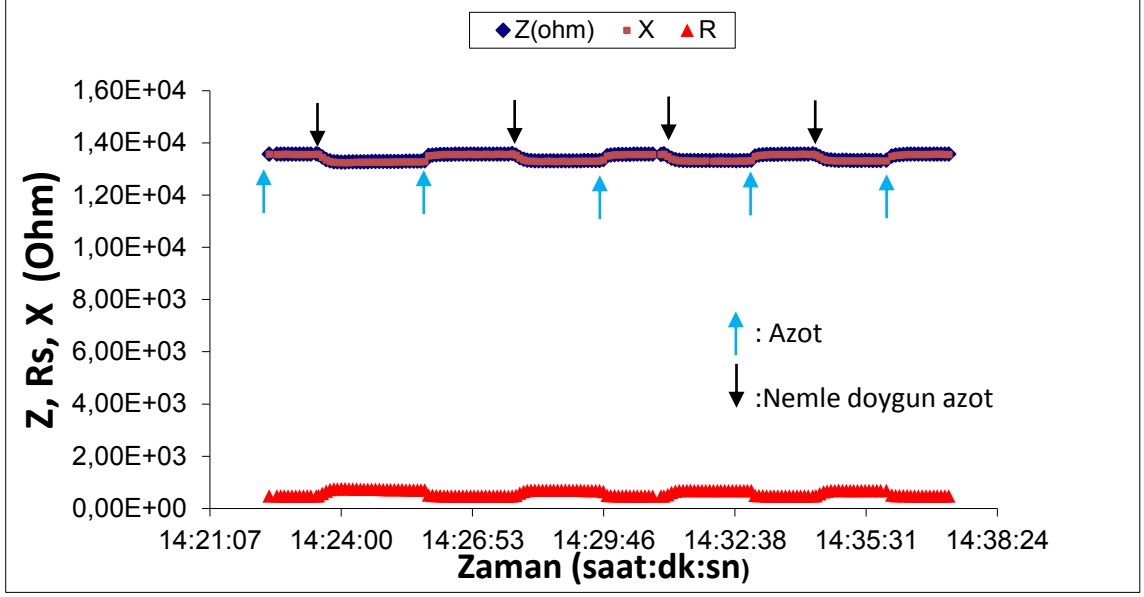
Şekil 7. 15 – $-\Delta H_A^S / AN^*$ 'ın DN / AN^* 'a karşılık grafiği

7.4 LC/PMMA Filmlerinin Elektriksel Özellikleri ve Neme Karşı Cevapları

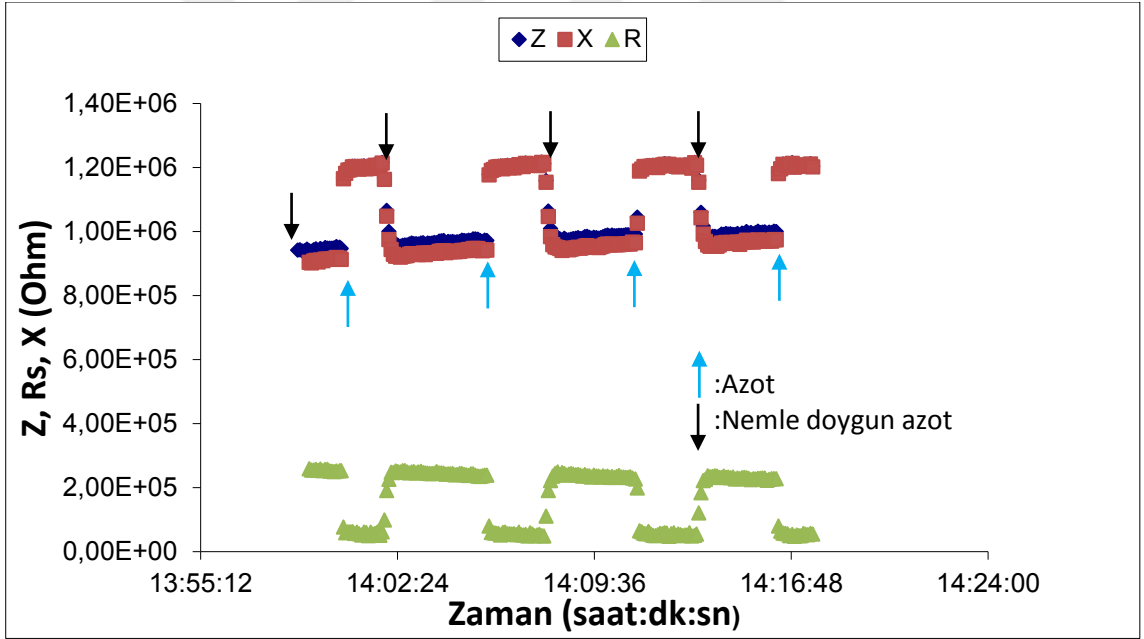
LC/PMMA esaslı film ile PMMA esaslı filmlerin neme karşı cevapları üzerinde 0,5 V sabit potansiyel farkı altında uygulanan ac frekansının etkisi incelendi. Şekil 7.16 ve 7.17'de PMMA esaslı E1 filminin Şekil 7.18 ve 7.19'da LC/PMMA esaslı E3 filminin suyla doyurulmuş azot atmosferi ve azot atmosferi arasında sırasıyla 100 kHz ve 1 kHz ac frekansında empedans, direnç ve reaktans değerlerindeki değişim görülmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi her iki frekansta da nem varlığında empedans ve empedansın kapasitif reaktans bileşeninde azalma olurken direnç değerinde bir artış olmaktadır. Frekans düştükçe azot atmosferi altındaki başlangıç empedans, direnç ve reaktans değerleri artmasına rağmen nemli ortamda polar su moleküllerinin filmle etkileşmesi düşük frekanslarda daha kolay olmakta ve başlangıç değerine göre bağıl olarak daha büyük bir değişiklik olmaktadır [75]. Su moleküllerinin elektrik alanı etkilemesi nedeniyle, filmde elektrik alan yönünde yönlendirilmiş mevcut yüklerin yönlendirilmesi değişmekte, bunun sonucu olarak direnç değerinde artış, buna karşın filme oranla daha yüksek dielektrik sabitine sahip su moleküllerinin sorbsiyonuyla filmin kapasitif reaktansında azalma (kapasitansta artış) olmaktadır. Bu nedenle su gibi polar

bileşiklere karşı bu filmin düşük frekanslarda daha duyarlı olduğu söylenebilir. Şekil 7.16-7.19'dan görüldüğü gibi gerek azot atmosferi gerekse nemli ortamda empedansın büyüklüğünü belirleyen asıl parametre kapasitif reaktanstır. Bu bakımdan bu sensör kapasitif tipte bir sensör olarak değerlendirilebilir. Literatürdeki benzer dielektrik malzemelerden oluşan sensörlerin kapasitif sensör olarak tanımlandığı bilinmektedir. Çalışmada hazırlanan LC/PMMA oranı ve kaplama kalınlığı farklı olan E4 filmi de benzer davranışı göstermektedir. Şekil 7.20'de E4 filmi için aynı ortamda 1 kHz'de gerçekleştirilen ölçüm görülmektedir.

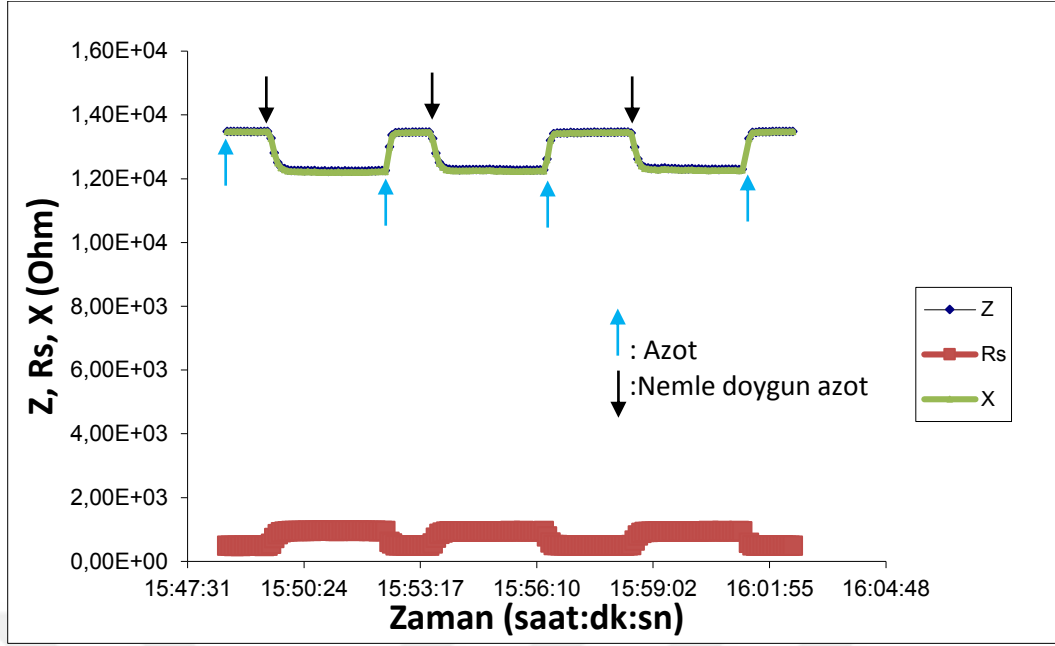
Şekil 7.21 ve 7.22'de E1 ve E3 filmleri için azot atmosferi altında ve 10 mL su içeren kapta statik doygun nemli ortamda kaydedilen empedans spektrumları görülmektedir. Bu ölçümler 0,5 V sabit potansiyel farkı altında 100 kHz-10 Hz ac frekansı aralığında yapılmıştır. Özellikle azot atmosferi altındaki ölçümlerde 10 Hz gibi düşük frekanslarda ölçülen elektriksel parametreler aletin ölçüm aralığı sınırlarında olduğundan çok kararlı olmamış, bu nedenle grafiklerde gösterilmemiştir. Şekillerden görüldüğü gibi, bu farklı ortamlardaki empedans ve empedansın direnç ve kapasitif reaktans değerleri düşük frekanslarda birbirinden daha da farklı olmaktadır. Frekans arttıkça azot ve nemli ortamlar arasında bu parametrelerdeki değişim azalmaktadır. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi PMMA ve LC/PMMA filmleri neme karşı benzer cevaplar vermektedir. İkisi için de empedansı belirleyen asıl parametre kapasitif reaktans değeridir. Neme karşı cevaplarında PMMA esaslı filmin direnç bileşeninde LC/PMMA filmine oranla daha büyük bir değişim gözlenmektedir. Bu sonuçlar, PMMA'nın hidrofilik O donör gruplara, LC molekülünün hem O donör gruba hem de -COOH gruplarına sahip olduğu dikkate alındığında beklenen bir durumdur. Neme karşı cevabın tersinir olması, suyla etkileşimin fiziksel kuvvetlerle gerçekleştiğine işaret etmektedir.



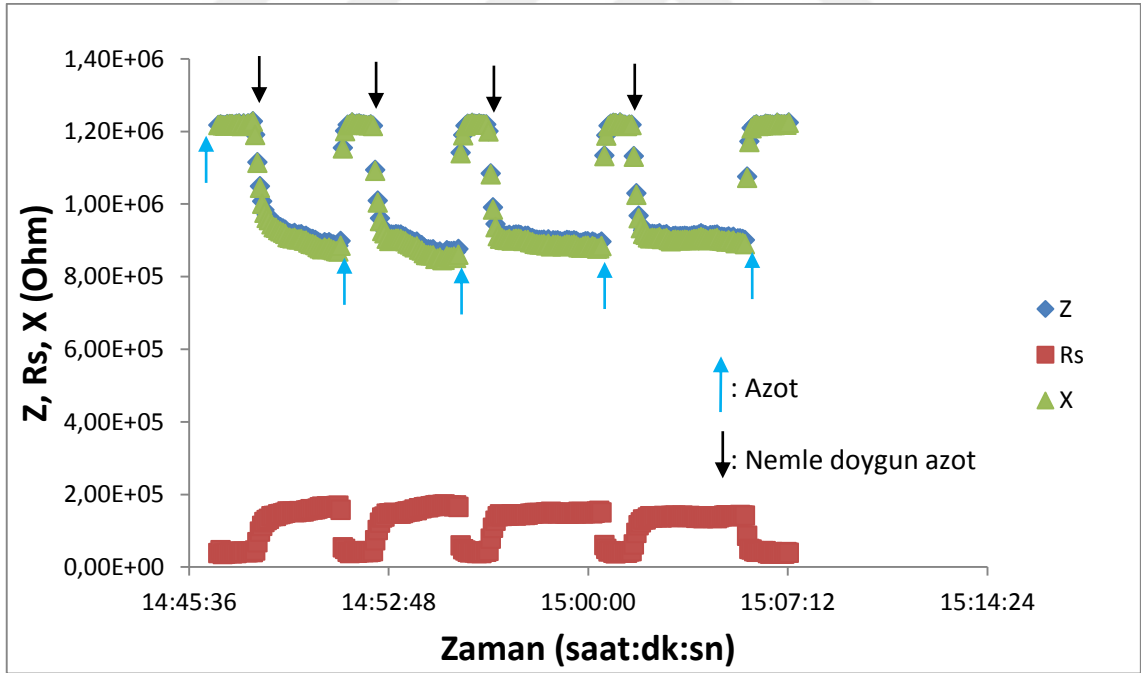
Şekil 7. 16 E1 filminin empedans, direnç ve kapasitifreaktans değerlerinin azot ve nemle doygun azot atmosferine maruz bırakılması durumundaki değişimi. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, a. c. frekansı: 100 kHz.



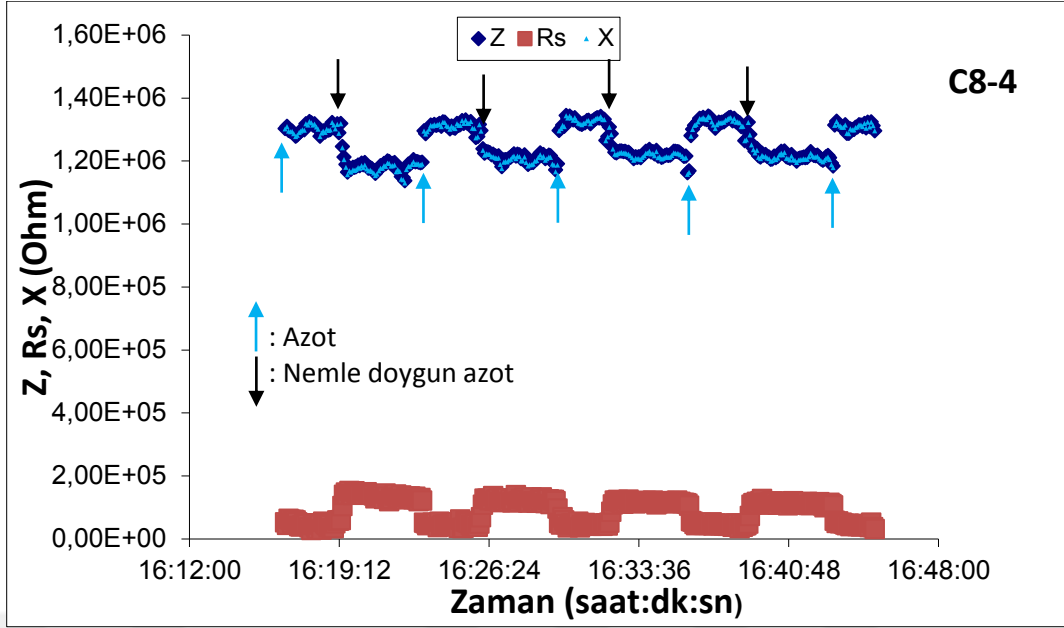
Şekil 7. 17 E1 filminin empedans, direnç ve kapasitifreaktans değerlerinin azot ve nemle doygun azot atmosferine maruz bırakılması durumundaki değişimi. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, a. c. frekansı: 1 kHz.



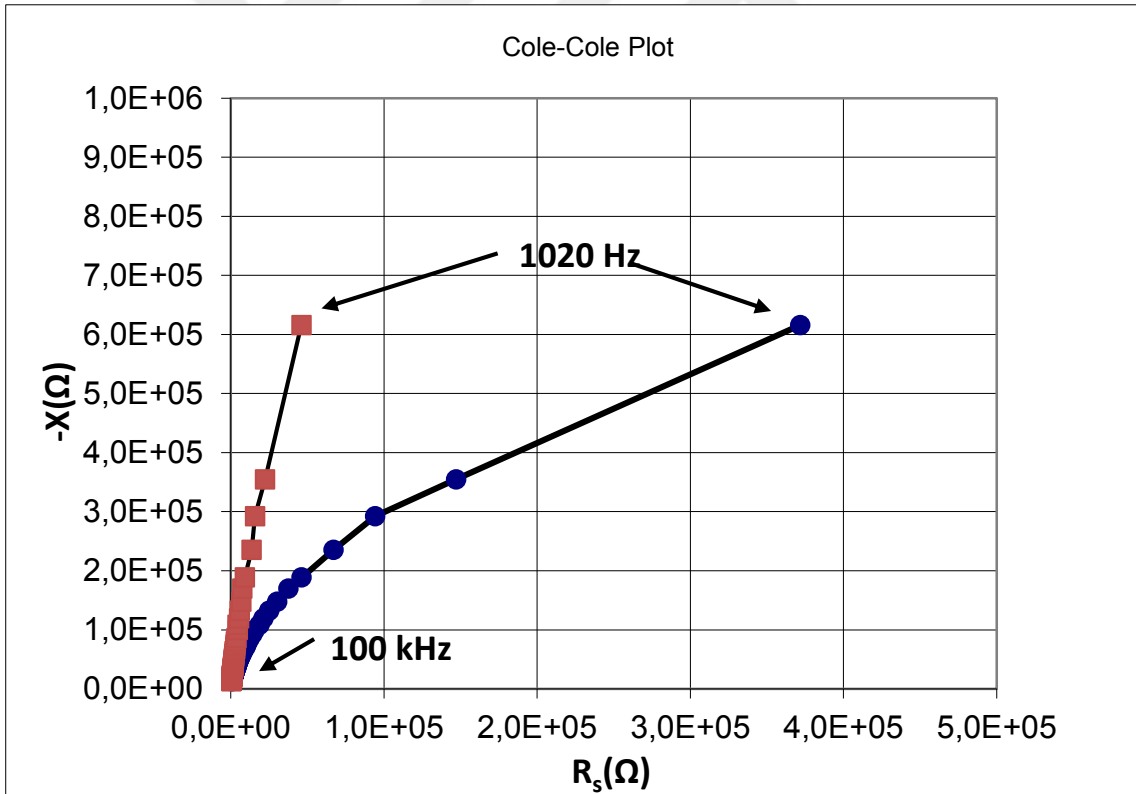
Şekil 7. 18 E3 filminin empedans, direnç ve kapasitifreaktans değerlerinin azot ve nemle doymuş azot atmosferine maruz bırakılması durumundaki değişimi. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, a. c. frekansı: 100 kHz.



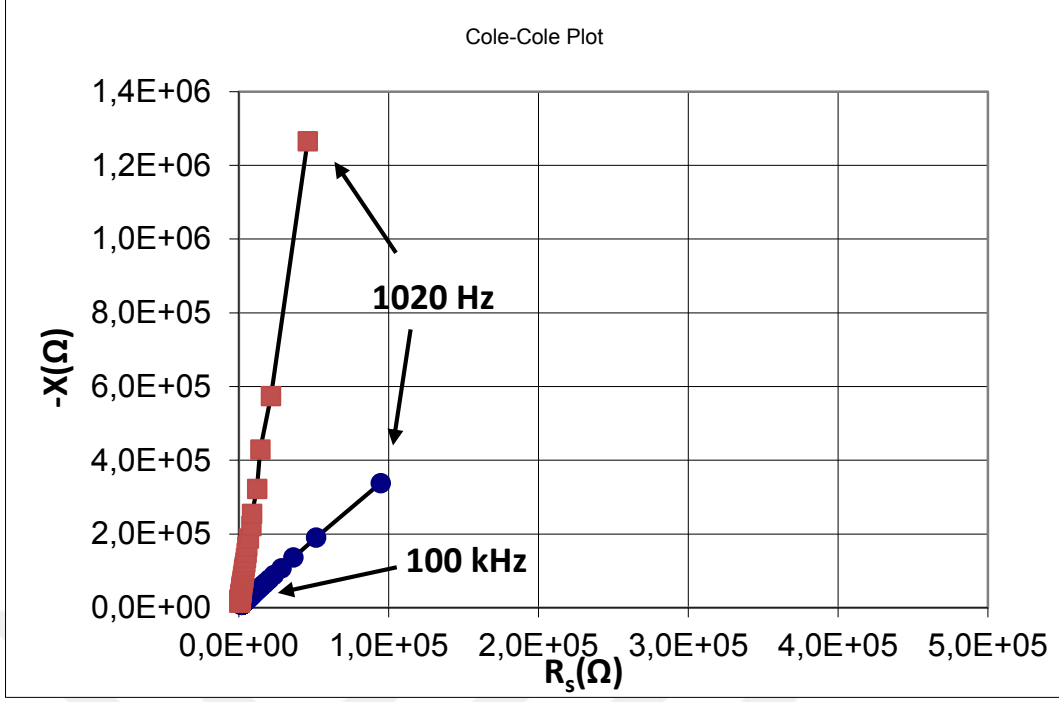
Şekil 7. 19 E3 filminin empedans, direnç ve kapasitifreaktans değerlerinin azot ve nemle doymuş azot atmosferine maruz bırakılması durumundaki değişimi. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, a. c. frekansı: 1 kHz.



Şekil 7. 20 E4 filminin empedans, direnç ve kapasitifreaktans değerlerinin azot ve nemle doygun azot atmosferine maruz bırakılması durumundaki değişimi. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, a. c. frekansı: 1 kHz.



Şekil 7. 21 E1 filmi için azot atmosferi ve 10 ml su içeren statik nemli ortamda kaydedilen empedans spektrumları. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V.

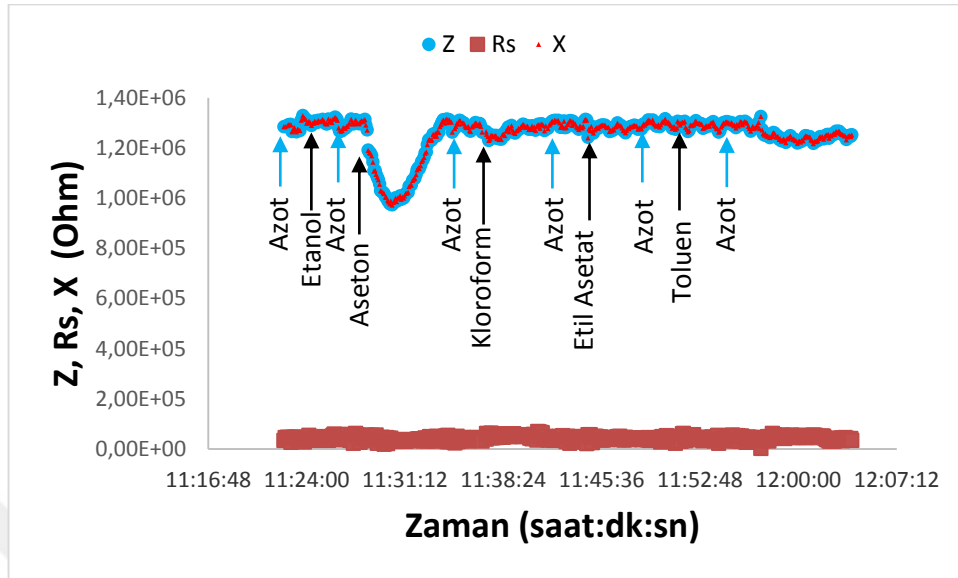


Şekil 7. 22 E3 filmi için azot atmosferi ve 10 mL su içeren statik nemli ortamda kaydedilen empedans spektrumları. Uygulanan potansiyel farkı: 0.5 V

7.5 LC/PMMA Filmlerinin Çözücü Buharlarına Karşı Cevapları

LC/PMMA esaslı filmin nemli ortamlarda amonyak ve diğer uçucu amin buharlarına karşı seçicilik ve duyarlık davranışlarının incelenmesi amaçlandığından, çeşitli sınıflardan uçucu kimyasal bileşiklere karşı davranışlarının da incelenmesi önem taşımaktadır. Bu amaçla, alkol, keton, ester, klorlu hidrokarbon ve aromatik sınıftan bileşikler olarak etanol, aseton, etil asetat, kloroform ve toluen seçilerek bu filmlerin cevapları ölçülmüştür. Şekil 7.23'de LC/PMMA (E3) esaslı filmin saf çözücü buharıyla doymun azot atmosferi altındaki cevapları görülmektedir. Etanol buharı altında önce empedans ve kapasitif reaktans değerinde ani bir düşme olmuş, ancak bu değerler daha sonra dengeye gelerek hemen hemen azot atmosferi altındaki değerlere ulaşmıştır. Diğer çözücü buharlarına karşı da empedans ve reaktans değerlerinde önemli bir değişim olmamıştır. Direnç değerinde ise etanol de dahil olmak üzere önemli bir değişim gözlenmemiştir. Şekilde görüldüğü gibi nemle doymun azot atmosferi altında empedans ve reaktans değerlerinde çözücü buharlarına kıyasla daha büyük düzenli bir değişim olmaktadır. Bu sonuç, LC/PMMA filminin incelenen çözücülere kıyasla suya karşı seçici olarak cevap verdiğini göstermektedir. Suyun diğer çözücülere göre çok

daha yüksek dielektrik sabitine sahip olduğu göz önüne alındığında suyun sorbsiyonu sonucu filmin kapasitansında daha büyük bir değişim olması beklenen bir sonuçtur.



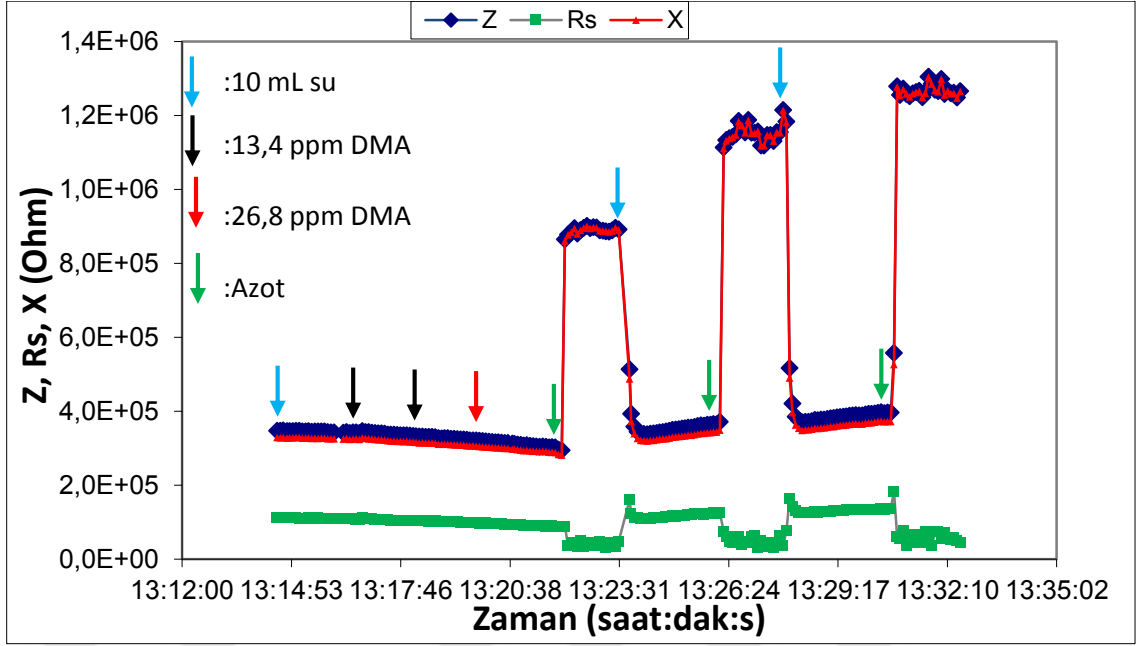
Şekil 7.23 LC/PMMA filminin (E3) çözücü buharıyla doymun azot atmosferi altında empedans, direnç ve reaktans değerlerindeki değişim. Uygulanan potansiyel farkı: 0,5 V, a. c. frekansı: 1 kHz.

7.6 LC/PMMA Filmlerinin Amonyak ve Amin Buharlarına Karşı Cevapları

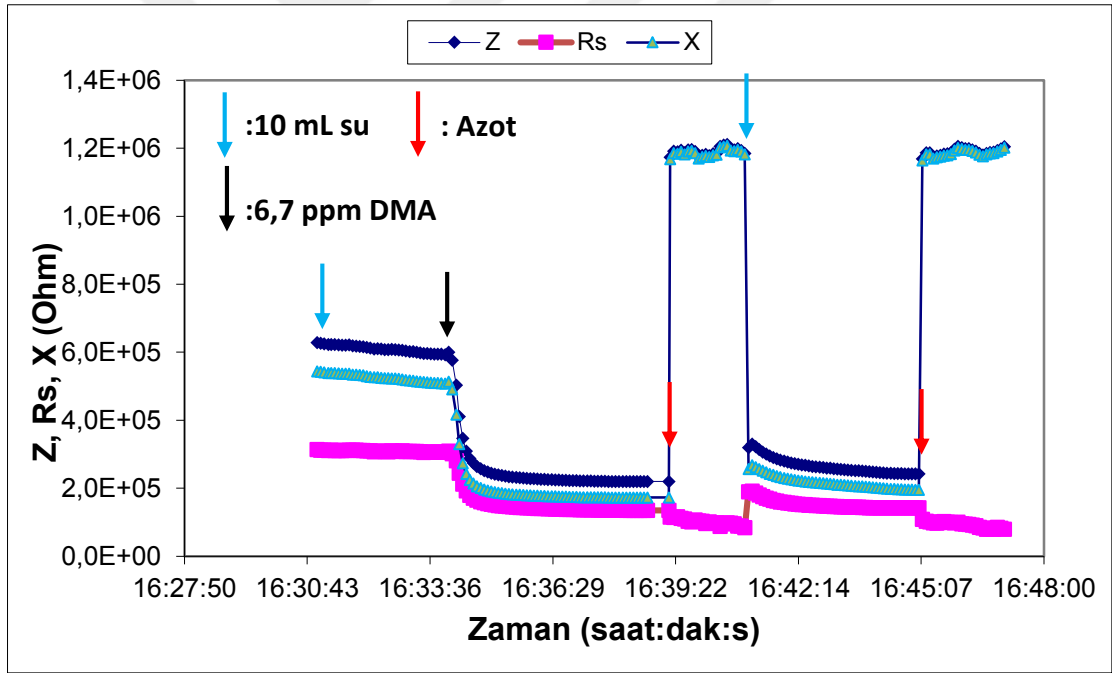
Et, balık gibi gerçek örneklerde amonyak ve uçucu aminlerin tayini genellikle nemli ortamlarda yapılmak durumundadır. Bu nedenle, hazırlanan filmlerin bu bileşiklere karşı cevabı doymun nemli ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Daha önceki bölümlerde açıklandığı gibi, statik doymun nemli ortamda bu filmlerin cevabı bilindiğinden amonyak ve amin buharları 10 mL su içeren kaba bunların seyreltik çözeltilerinin belli hacimlerde ilave edilmesiyle elde edilmiştir. Bu durumda, statik nemli ortama kıyasla ölçülen elektriksel parametrelerde meydana gelen değişimler ölçülmüştür.

LC molekülünün bu bileşiklerin algılanmasında duyarlık ve tekrarlanabilirlik bakımından katkısını incelemek amacıyla PMMA esaslı filmi de incelenmiştir. Karşılaştırma yapmak amacıyla DMA seçilmiştir. Şekil 7.24'de PMMA filminin ardışık olarak 10 mL su içeren ortamda, bu ortama belli hacimlerde %1'lik DMA ilaveleri ve daha sonra ikişer kez azot ve nemle doymun azot atmosferine maruz bırakılması durumunda elektriksel parametrelerde meydana gelen değişimler görülmektedir. 10 mL su varlığında filmin empedans değeri yaklaşık 340 kohm'dur. İki kez 20 μ L ve bir kez 40 μ L olmak üzere

toplam $80\mu\text{L}$ %1'lik DMA ilavesinde empedans değeri önemsiz olarak sayılabilecek derecede yaklaşık 300 kohm'a düşmektedir. Daha sonra birkaç kez azot ve nemli azot atmosferi altında bırakıldığında filmin empedans değeri bu ortamlardaki başlangıç değerlerine dönmektedir. Bu sonuçlar PMMA filmin DMA'ya karşı çok duyarlı olmadığını ve zayıf bir baz olarak filmde bir miktar sorbsiyona uğrayarak empedans ve diğer elektriksel parametrelerde küçük bir değişikliğe neden olsa bile, bu etkileşimin zayıf olduğunu, kolaylıkla rejenere olabildiğini göstermektedir. Buna karşın Şekil 7.25'deki gibi LC/PMMA filminin (E3) DMA'ya karşı çok daha duyarlı olduğu, 10 mL su içeren ortamdaki empedans değerinin yaklaşık 600 kohm'dan 10 mL %1'lik DMA ilavesinde 220 kohm'a düştüğü görülmüştür. Daha sonra azot atmosferinde bırakıldığında Şekil 7.25'de görüldüğü gibi hızla bu ortamdaki başlangıç empedans düzeyine döndüğü, ancak tekrar 10 mL su içeren ortamda bırakıldığında, bu ortamdaki başlangıç değerine dönemediği saptanmıştır. Bu sonuç, DMA'nin normal koşullarda rejenere edilemeyecek şekilde filmde sorbsiyona uğradığını göstermektedir. Amonyak ve diğer uçucu aminler de benzer sonuçlar vermiştir. Buna göre, amonyak ve amin bileşiklerinin LC molekülündeki karboksilik asit gruplarıyla amonyum ve amin tuzları oluşturduğu ve azot gazı ile bu tuzların rejenere edilemeyeceği anlaşılmaktadır. Filmin elektriksel parametrelerinin tekrar başlangıç değerlerine dönebilmesi LC molekülünün asidik formuna dönüştürülmesiyle mümkündür. Bu amaç için amonyak ve aminlerle yapılan ölçüm sonunda film 1 M HCl çözeltisiyle birkaç dakika ve daha sonra suyla başlangıç değerlerine dönene kadar yıkanmıştır.



Şekil 7. 24 PMMA filminin (E1) DMA'ya karşı cevabı



Şekil 7. 25 LC/PMMA (E3) filminin DMA'ya karşı cevabı

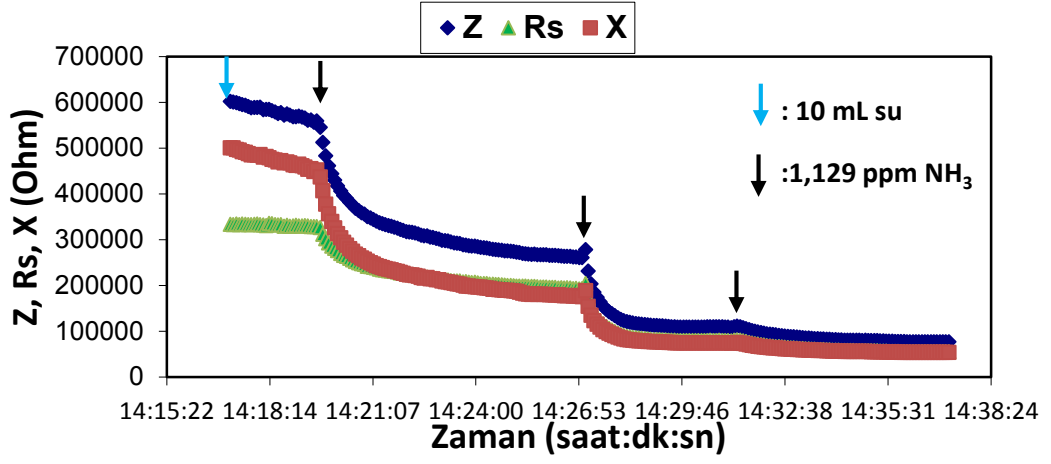
LC/PMMA esaslı filmler arasından E3 seçilerek amonyak ve amin çözeltilerinin farklı derişimlerine karşı verdiği cevaplar incelenmiştir. Şekil 7.26'de 10 mL suya ardışık olarak 1.229 ppm artacak şekilde NH_3 çözeltisi ilavelerindeki Z, R_s ve X değerlerindeki değişim görölmektedir. Şekil 7.27'de, çözeltideki NH_3 derişimi ile dengedeki Z, R_s ve X değerleri arasında çizilen ölçü eğrisi görölmektedir. Bu ölçü eğrilerinden göröldüğü gibi

denge Z, R_s ve X değerleriyle NH_3 derişimi arasında 2. Derece denklemlerle ifade edilebilen ilişkiler kurulabilmektedir. Yaklaşık 3.4 ppm NH_3 ilavesinden sonra Z, R_s ve X değerlerindeki azalmanın yavaşladığı ve bu derişime kadar Şekil 7.28'teki gibi log Z, log R_s ve log X değerleriyle derişim arasında doğrusal ilişkilerin kurulabildiği gürmektedir.

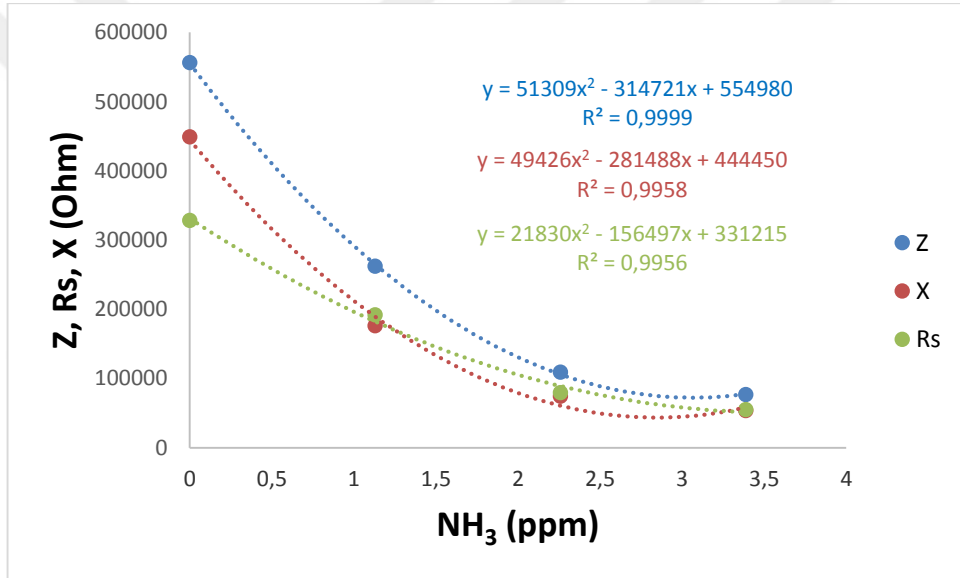
Şekil 7.29, 7.30 ve 7.31'de NH_3 ile yapılan çalışmadaki koşullarda 6.7 ppm DMA ilaveleri durumunda elde edilen cevaplar ve bunlara karşı gelen ölçü eğrileri verilmiştir. Gürüldüğü gibi DMA'ya karşı elde edilen cevaplar NH_3 için elde edilen cevap karakteristikleriyle benzerdir. Yaklaşık 40 ppm DMA derişimine kadar log Z, log R_s ve log X değerleriyle derişim arasında doğrusal ilişkilerin kurulabildiği gürmektedir.

Filmlerin suya ve sulu ortama amonyak ve DMA ilavelerindeki cevapları karşılaştırıldığında, suya cevaplarından farklı olarak amonyak ve DMA ilavelerinde R_s değerlerinin Şekil 7.26 - 7.31'de gürüldüğü gibi düştüğü gürmektedir. Bu durum, filmde iyonik türlerin oluştuğunu ve iletkenliğe katkıda bulunduğunu göstermektedir. LC molekülünde tam iyonlaşmaya uğramayan $-COOH$ grubunun amonyak ve DMA varlığında tam iyonlaşabilen amonyum ve amin tuzlarına dönüşmesi ve iyonik iletkenliğin artmasına neden olması beklenen bir durumdur. Şekil 7.32'de azot, 10 ml su, 3.4 ppm NH_3 ve 40,2 ppm DMA varlığında kaydedilen empedans spektrumlarından da gürüldüğü gibi, amonyak ve DMA varlığında düşük frekanslardaki R_s değerleri 10 mL sudaki R_s değerinden daha düşüktür. Özellikle DMA için düşük frekans bölgesindeki faz açısının 45^0 'ye çok yakın olması, difüzyon kontrollü ve iyonik taşınmaya işaret eden Warburg empedansının ortaya çıktığına göstermektedir.

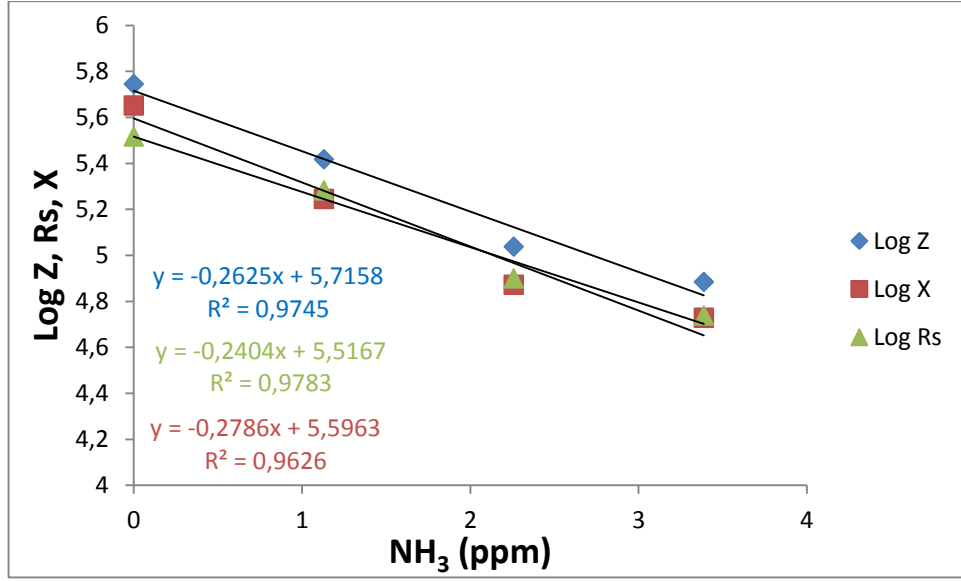
NH_3 ve DMA'ya karşı denge cevaplarına 5-6 dakika içinde ulaşılmaktadır. Bu süreye çözeltilerin ortama ilave edilmesi ve sıvı-buhar dengesinin oluşması için geçen süre de dahildir. Ölçümlerin statik koşullarda gerçekleştiği de göz önüne alındığında bu cevap sürelerinin makul düzeyde olduğu söylenebilir. Sonuçlar, sulu çözeltide birkaç ppm düzeyinde olan NH_3 ve DMA'nin duyarlı bir Şekilde tayin edilebileceğini göstermektedir.



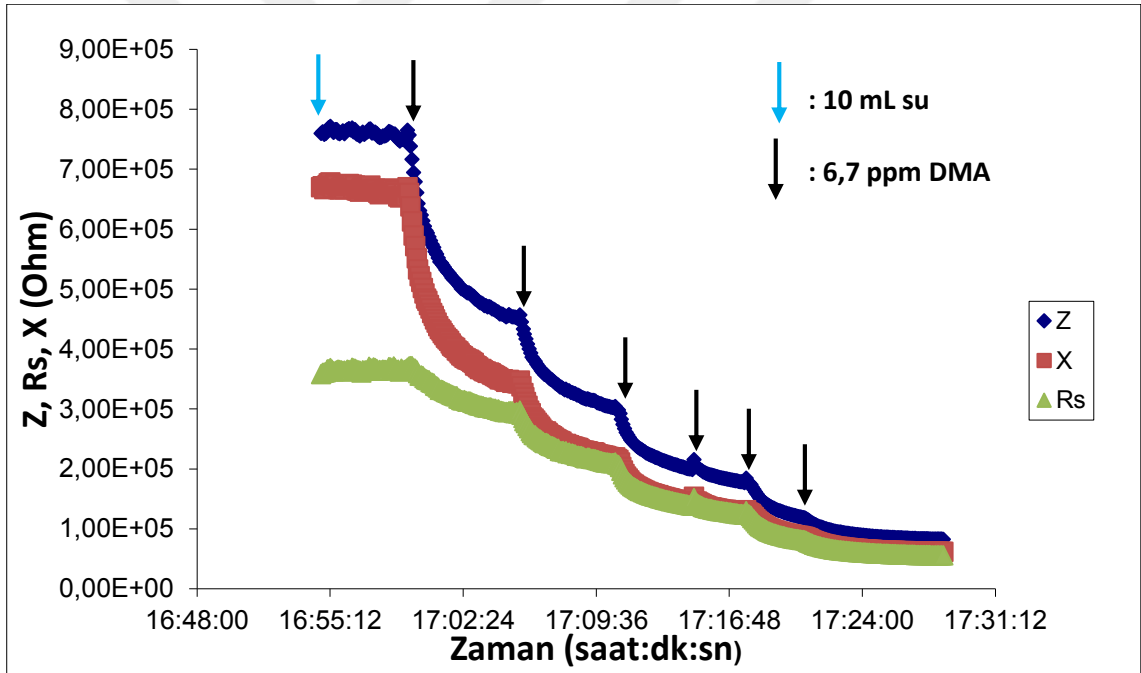
Şekil 7. 26 E3 elektrodunun 1,229 ppm NH_3 ilavelerinde Z, R_s ve X değerlerindeki değişim



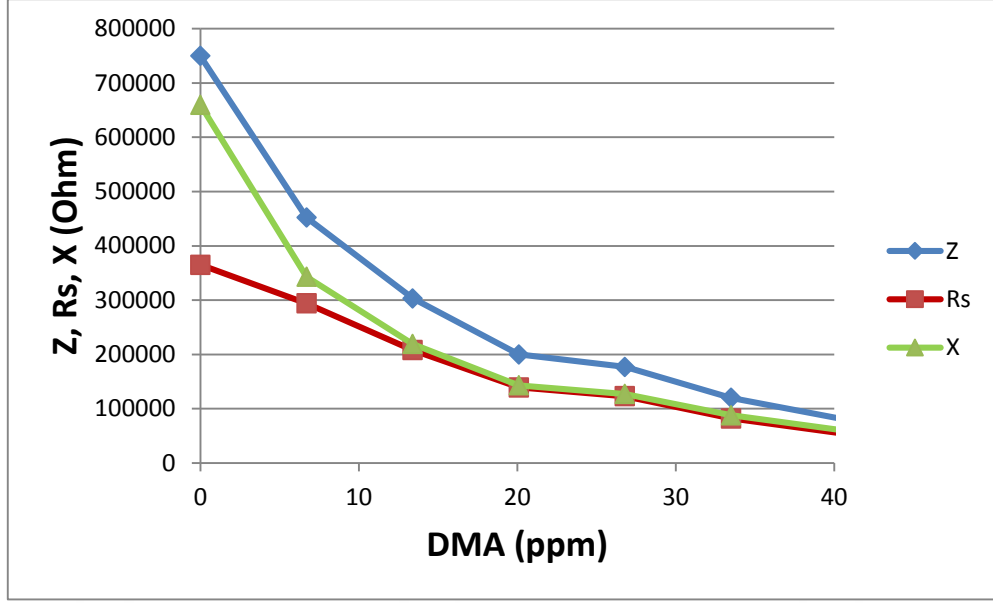
Şekil 7. 27 E3 elektrodu için 1,229 ppm NH_3 ilaveleri durumundaki ölçü eğrileri



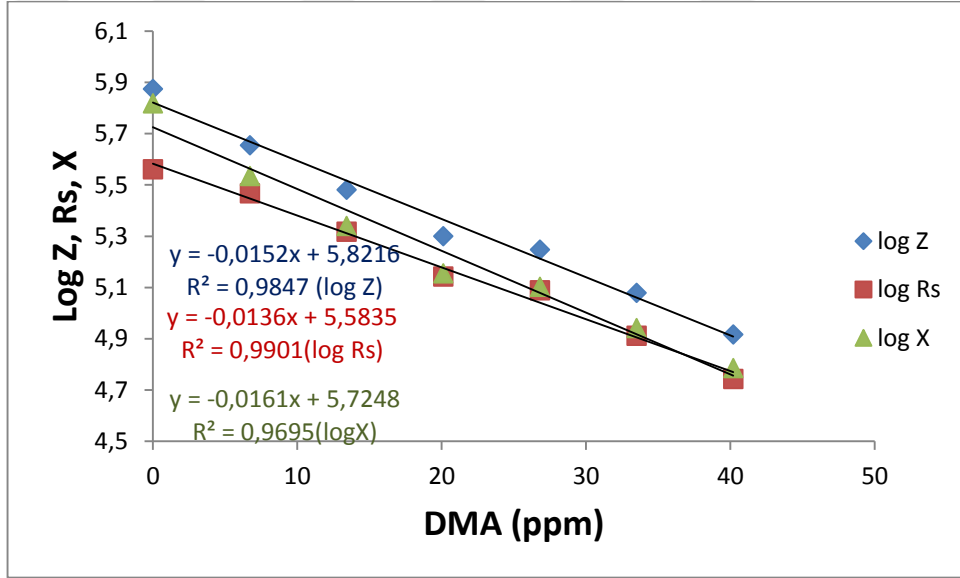
Şekil 7. 28 E3 elektrodu için 1,229 ppm NH₃ ilaveleri durumunda log Z, log R_s ve log X değerleriyle elde edilen ölçü eğrileri



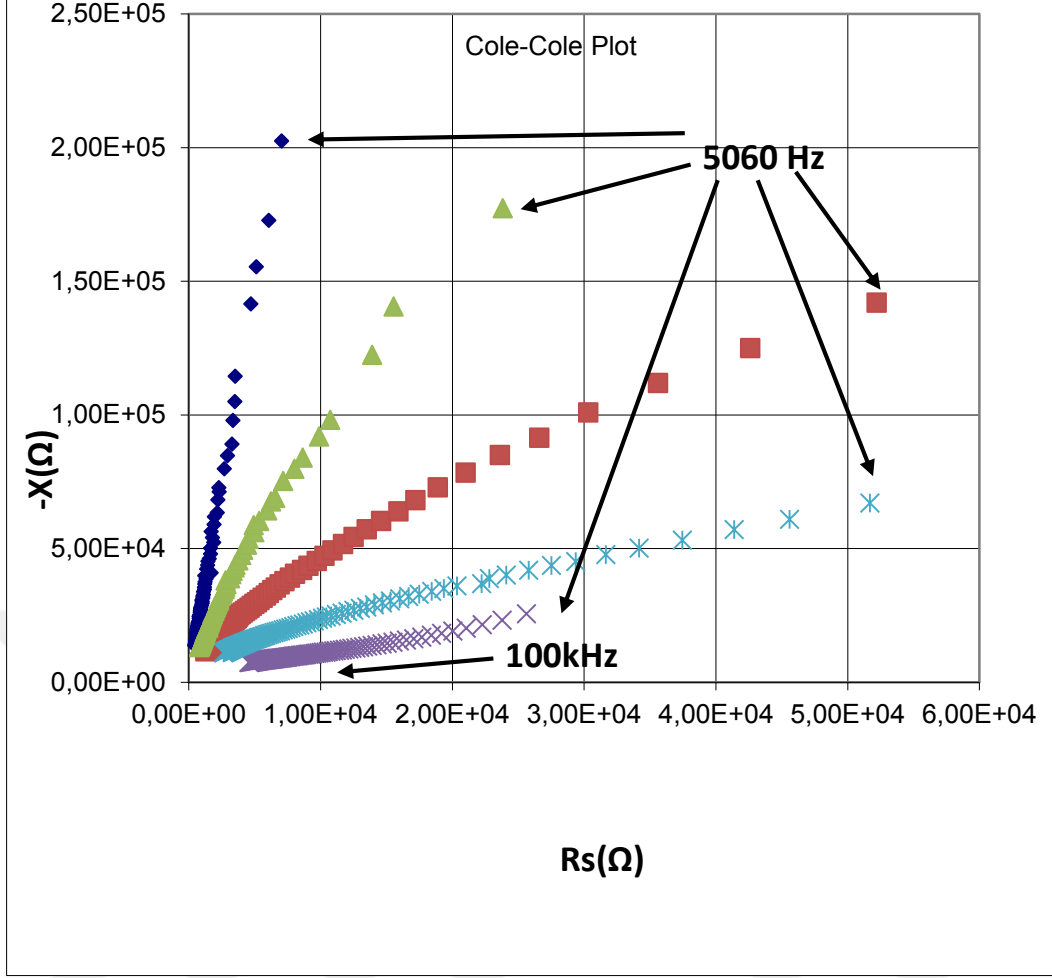
Şekil 7. 29 E3 elektrodunun 6,7 ppm DMA ilavelerinde Z, R_s ve X değerlerindeki değişim



Şekil 7. 30 E3 elektrodu için 6,7 ppm DMA ilaveleri durumundaki ölçü eğrileri



Şekil 7. 31 E3 elektrodu için 6,7 ppm DMA ilaveleri durumunda log Z, log Rs ve log X değerleriyle elde edilen ölçü eğrileri



Şekil 7. 32 E3 elektrodunun azot (lacivert) nemli azot(gri) 10 mL su(turuncu) 3,4 ppm Amonyak (mavi) ve 40,2 ppm dma (sarı) ortamındaki empedans spektrumları.

7.7 Genel Sonuçlar

- Sıvı kristal katkılı PMMA filmlerinin organik çözücü buharlarına karşı duyarlı olmadığı, ancak neme karşı oldukça yüksek sensör cevabı verdiği saptanmıştır.
- Doygun nemli ortamlarda sıvı kristal katkılı PMMA filmlerinin amonyak ve DMA buharlarına karşı çok duyarlı olduğu ve birkaç ppm seviyesinde olsalar dahi saptanabilecekleri belirlenmiştir.
- OBABA LC'nin faz geçiş sıcaklıkları PM, DSC ve TGK yöntemleriyle belirlendi.
- OBABA LC'i, çalışılan sıcaklık aralığında alkol ve asetat izomerlerini ayırabildiği görüldü.

- Dorris-Gray ve Schultz-Lavielle yaklaşımlarına göre, γ_s^d parametrelerinin birbiriyle uyumlu olduğu gözlemlendi.
- OBABA LC yüzeyinin asidik karaktere sahip olduğu belirlendi.



KAYNAKLAR

- [1] Li, D. ve Xia, Y., (2004). "Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel", *Adv. Mater.*, 16: 1151–1170.
- [2] Zhang, C.L. ve Yu, S.H., (2014). "Nanoparticles meet electrospinning: recent advances and future prospects", *Chem. Soc. Rev.*, 43: 4423–4448.
- [3] Yetisen, A.K., Qu, H., Manbachi, A., Butt, H., Dokmeci, M.R., Hinstroza, J.P., Skorobogatiy, M., Khademhosseini, A. ve Yun, S.H., (2016). "Nanotechnology in Textiles", *ACS Nano*, 10: 3042–3068.
- [4] Gao, L., Zhang, Y., Malyarchuk, V., Jia, L., Jang, K.I., ChadWebb, R., Fu, H., Shi, Y., Zhou, G., Shi, L., Shah, D., Huang, X., Xu, B., Yu, C., Huang, Y. ve Rogers, J.A., (2014). "Epidermal Photonic Devices for Quantitative Imaging of Temperature and Thermal Transport Characteristics of the Skin", *Nat. Commun.*, 5: 4938.
- [5] Kawamoto, H., (2006). "The History of Liquid-crystal Displays", *Proc. IEEE*, 90: 460–500.
- [6] Gupta, J.K., Sivakumar, S., Caruso, F. ve Abbott, N.L., (2009). "Size-dependent Ordering of Liquid Crystals Observed in Polymeric Capsules with Micrometer and Smaller Diameters", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48: 1652–1655.
- [7] Poziomek, E.J., Novak, T.J. ve Mackay, R.A., (1974). "Use of Liquid Crystals as Vapor Detectors", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 27: 175–185.
- [8] Wang, J., Jákli, A. ve West, J.L., (2015). "Airbrush Formation of Liquid Crystal/Polymer Fibers", *ChemPhysChem.*, 16: 1839–1841.
- [9] Wang, J., Jákli, A. ve West, J.L., (2016). "Morphology Tuning of Electrospun Liquid Crystal/Polymer Fibers", *ChemPhysChem.*, 17: 3080–3085.
- [10] Mulder, D.J., Schenning, A.P.H.J., ve Bastiaansen, C.W.M., (2014). "Chiral-Nematic Liquid Crystals as one Dimensional Photonic Materials in Optical Sensors", *J. Mater. Chem.*, 2: 6695–6705.

- [11] Kek, K.J., Zhen, L.J.J., Otono, Y. Ve Ishihara, S., (2017). Chemical Gas Sensors using Chiral Nematic Liquid Crystals and its Application, J. SID
- [12] Otono, Y., Kek, K.J., Jia, J., Lee, Z., Ishihara, S. ve Nakano, Y., (2016). "Chemical Gas Sensors using Chiral Nematic Liquid Crystals", SID Symp. Dig. Tech. Pap, pp. 1021–1024.
- [13] Shah, R.R. ve Abbott, N.L, (2001). "Principles for Measurement of Chemical Exposure based Onrecognition-driven Anchoring Transitions in Liquid Crystals", Science, 293: 1296–1299.
- [14] Sridharamurthy, S.S., Cadwell, K.D., Abbott, N.L. ve Jiang, H., (2008). "A Microstructure for the Detection of Vapor-phase Analytes based on Orientational Transitions of Liquid Crystals", Smart Mater, 17: 12001.
- [15] Cadwell, K.D., Alf, M.E. ve Abbott, N.L., (2006). "Infrared Spectroscopy of Competitive Interactions between Liquid Crystals, Metal Salts, and Dimethyl Methylphosphonate at Surfaces", J. Phys. Chem. B, 110: 26081–26088.
- [16] Niu, X., Zhong, Y., Chen, R., Wang, F. ve Luo, D., (2017). "Highly Sensitive and Selective Liquid Crystal Optisensor for Detection of Ammonia", Opt. Express, 25: 13549–13556.
- [17] Kinsinger, M.L., Sun, B., Abbott, N.L. ve Lynn, D.M., (2007). "Reversible Control of Ordering Transitions at Aqueous/Liquid Crystal Interfaces using Functional Amphiphilic Polymers", Advanced Materials, 19: 4208–4212.
- [18] Bi, X.Y., Hartono, D. Ve Yang, K.L.,(2009). "Real-time Liquid Crystal pH Sensor for Monitoring Enzymatic Activities of Penicillinase", Advanced Functional Materials, 19: 3760–3765 .
- [19] Marcos, C., Pena, J.M.S., Torres, J.C. ve Santos, J.I., (2012). "Sensors", 12: 3204–3214.
- [20] Herzer, N., Guneyusu, H., Davies, D.J.D., Yildirim, D., Vaccaro, A.R., Broer, D.J., Bastiaansen, C.W.M. ve Schenning, A.P.H.J., (2012). "J. Am. Chem. Soc", 134: 7608–7611.
- [21] Chanishvili, A., Chilaya, G., Petriashvili, G., Barberi, R., Bartolino, R. ve De Santo, M.P., (2005). "Mol. Cryst. Liq. Cryst.", 434: 353–366.
- [22] Sen, A., Kupcho, K.A., Grinwald, B.A., Vantreeck, H.J ve Acharya, B.R., (2013). " Liquid Crystal-Based Sensors for Selective and Quantitative Detection of Nitrogen Dioxide", Sensors Actuators B Chem., 178: 222–227.
- [23] Reyes, C.G, Sharma, A. ve Lagerwall, J.P.F., (2016). "Non-electronic Gas

Sensors from Electrospun Mats of Liquid Crystal Core Fibres for Detecting Volatile Organic Compounds at Room Temperature”, *Liq. Cryst.*, 43: 1986–2001.

- [24] Kiselev, A.V., (1967). “Adsorbents in Gas Chromatography. In: Giddings JC, Keller RA (eds) *Advances in Chromatography*”, Marcel Dekker Co., 4: 113–196.
- [25] Saint, F.C ve Papirer, E., (1982). “Gas Solid Chromatography: a Method of Measuring Surface Free Energy Characteristics of Short Glass Fibers. 2. Through Retention Volumes Measured near Zero Surface Coverage”, *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 21: 666–669.
- [26] Belgacem, MN., Blayo, A. ve Gandini A., (1996). “Surface Characterization of Polysaccharides, Lignins, Printing ink Pigments, and ink Fillers by Inverse Gas Chromatography”, *J Colloid Interface Sci*, 182: 431–436.
- [27] Belgacem, MN. ve Gandini, A., (1999). “IGC as a Tool to Characterize Dispersive and Acid-base Properties of the Surface of Fibers and Powders. In: Pfefferkorn E (ed) *Interfacial Phenomenain Chromatography*”, Marcel Dekker, New York, pp 41–124.
- [28] Santos, J.M.R.C.A., Guthrie, J.T., (2005). “Analysis of Interactions in Multicomponent Polymeric Systems: the key-role of inverse gas chromatography”, *Mat Sci Eng*, 50: 79–107
- [29] 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.
- [30] Ocak, H., Şakar, D., Çakar, F., Cankurtaran, Ö., Bilgin-Eran, B. ve Karaman, F., (2008). “Use of Inverse Gas Chromatography for the Physicochemical Characterisation of a New Synthesised Liquid Crystal: (S)-5-(2-methylbutoxy)-2-[[4-dodecyloxyphenyl]imino]methyl]phenol”, *Liquid Crystal*, 35: 1351-1358.
- [31] Schultz, J. ve Lavielle, L., (1989). “Interfacial properties of carbonfiber epoxy matrix composites”, *Inverse gas chromatography characterization of polymers and other materials, ACS symposium series*, 391: 185–202
- [32] Kamdem, D.P. ve Riedl, B., (1992). “Inverse Gas Chromatography of Lignocellulosic Fibers Coated with a Thermosetting Polymer:use of Peak Maximum and Conder and Young Methods”, *J Colloid Interface Sci*, 150: 507–516
- [33] Saint, F.C ve Papirer, E., (1983). “Gas-solid Chromatography: a Quick Method of Estimating Surface Free Energy Variations Induced by the Treatment of Short Glass Fibers”, *J Colloid Interface Sci*, 91: 69–75

- [34] Mukhopadhyay, P., Schreiber, H.P., (1995). "Aspects of Acid-base Interactions and use of Inverse Gas Chromatography", *ColloidSurf A*, 100: 47–71
- [35] Riedl, B. ve Kamdem, D.P., (1992). "Estimation of the Dispersive Component of Surface Energy of Polymer Grafted Lignocellulosic Fibers with Inverse Gas Chromatography", *J Adhes Sci Technol*, 6: 1053–1067
- [36] Shen, W., Sheng, Y.J. ve Parker, I.H., (1999). "Comparison of the Surface Energetics Data of Eucalypt Fibers and Some Polymers Obtained by Contact Angle and Inverse Gas Chromatography Methods", *J Adhes Sci Technol*, 13: 887–901
- [37] Walinder, M.E.P. ve Gardner, D.J. (2002). "Acid-base Characterization of Wood and Selected Thermoplastics", *J Adhes Sci Technol*, 16: 1625–1649
- [38] Kohl, D., (2001) "*J. Phys. D. Appl. Phys*", 34: 125-149.
- [39] Ding, X. ve Yang, K.L, (2012) "*Sensors and Actuators B*", 173: 607-613.
- [40] Çakar, F., Ocak, H., Öztürk, E., Mutlu-Yaniç, S., Kaya, D., San, N., Cankurtaran, Ö., Bilgin-Eran, B. ve Karaman, F., (2014). "Investigation of Thermodynamic and Surface Characterisation of 4-[4-(2-ethylhexyloxy)benzoyloxy]benzoic acid Thermotropic Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography", *Liquid Crystals*, 41: 1323-1331.
- [41] Lehmann, O., (1889). "Über fließende Krystalle, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*", 4: 462.
- [42] Biyosi, H.K. ve Kumar, S., (2011). "Chem. Soc." 40: 306-19
- [43] Collings, P.J. ve Hird, M., (2001). *Introduction to Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London.
- [44] Andrienko, D., (2018). *Introduction to Liquid Crystals*, Max Plank Institute for Polymer Research, Germany.
- [45] Link, D.R., Natale, G., Shao, R., MacLennan, J.E., Clark, N.A., Körblova, E. ve Walba, D.M., (1997). "Science", 278: 1924–1927
- [46] Kerry, J., O'grady, M. ve Hogan, S. (2006). "Past, Current and Potential Utilisation of Active and Intelligent Packaging Systems for Meat Andmuscle-based Products", A review. *Meat Sci.*, 74: 113–130.
- [47] Yalamanchili, S., (2011). "Comparison of Standard Impedance Spectroscopy Response to Aqueous Metal Ions using Plain vs. Surface Derivatized Gold Interdigitated Electrodes", *Master's Theses and Doctoral Dissertations*. 353. Department of Chemistry Eastern Michigan University.

- [48] Hamann, C. H., Hamnett, A. ve Vielstich, W., (2007). "Electrochemistry, Wiley-VCH, Weinheim,".
- [49] Eggins, B.R., (2002). "Chemical Sensors and Biosensors, John Wiley & Sons, Inc." New York.
- [50] Shah, R.R. ve Abbott, N.L., (2001). "Science", 293: 1296–1299.
- [51] Amundson, K., van Blaaderen, A. ve Wiltzius, P., (1997). "Morphology and Electro-optic Properties of Polymer-dispersed Liquid-crystal Films," Phys. Rev., 55: 1646–1654.
- [52] Wang, X., Engel, J. ve Liu, C., (2003). "Liquid Crystal Polymer (LCP) for MEMS: Processes and Applications", J Micromech Microeng, 13: 628–633.
- [53] Krishan, K., (2012). "Composite Materials", Department of Materials Science and Engineering University of Alabama, 73-79.
- [54] Harris, D.C., (2004). "Exploring Chemical Analysis", 3rd ed, WH Freeman & Co
- [55] Sherman, J., Fried, B. ve Dekker M., (1991). "Handbook of Thin-Layer Chromatography", New York.
- [56] Donald, P.L., Lampman, G.M., Kritz, G.S. ve Randall G., (2006). "Engel Introduction to Organic Laboratory Techniques", Thomson Brooks/Cole, 797–817.
- [57] Lehotay, S.J. ve Hajslova, J., (2002), "Application of Gas Chromatography in Food Analysis", Trac Trends Anal. Chem., 21: 686–697.
- [58] Krawczyk, W., (1999). "Zastosowanie Chromatografii Gazowej w Kryminalistyce; Wydawnictwo" CLK KGP: Warszawa.
- [59] Adahchour, M., Beens, J., Vreuls, R.J.J. ve Brinkman, U.A., (2006). "Th. Recent Developments in Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography", II. Modulation and Detection. TrAC Trends Anal. Chem. 25: 540–553.
- [60] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Crouch, S.R., (1998). Enstrümental Analiz, Altıncı Baskı, Bilim Yayınları, Ankara.
- [61] Grob, K., (1993). "Split and Splitless Injection in Capillary Gas Chromatography: With Some Remarks on PTV Injection", Hüthig Buch Verlag: Heidelberg.
- [62] Smith, H.A. ve Thomas, C.O., (1959) "A Simple Katharometer Design", J. Chem. Educ., 36: 527

- [63] Carlsson, H., Robertsson, G. ve Colmsjo, A., (2001). "Anal. Chem." ,73: 5698–5703.
- [64] Gorecki, T., Harynuk, J. ve Pani, O., (2004). "The Evolution of Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography", J. Sep. Sci., 27: 359–379.
- [65] Santos, J.M.R.C.A., Gil, M.H., Portugal, A. ve Guthrie, J.T., (2001). "Characterisation of the Surface of a Cellulosic Multi-purpose Office Paper by Inverse Gas Chromatography", Cellulose, 8: 217-224.
- [66] 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.
- [67] Gurnagul, N. ve Gray, D.G., (1987). "Surface-adsorption at Low Coverage of Normal-alkanes on Bleached Kraft Papers using Gas-chromatography", Can J Chem., 65: 1935–1939.
- [68] Fowkes, F.M., (1964). "Attractive forces at interfaces", Ind Eng Chem., 56:40.
- [69] Schultz, J., Lavielle, L. ve Martin, C., (1987). "The Role of the Interface in Carbon Fibre-epoxy Composites", J Adhesion, 23:45–60.
- [70] Dorris, G.M. ve Gray, D.G., (1980). "Adsorption of n-alkanes at Zero Surface Coverage on Cellulose Paper and Wood Fibres", J Colloid Interface Sci, 77:353–362.
- [71] Goss, K.U., (1997). "Considerations about the Adsorption of Organic Molecules from the Gas Phase to Surfaces: Implications for Inverse Gas Chromatography and the Prediction of Adsorption Coefficients", J Colloid Interface Sci, 190: 241–249.
- [72] Chtourou, H., Riedl, B. ve Kokta, B.V., (1995). "Surface Characterizations of Modified Polyethylene Pulp and Wood Pulps Fibres using XPS and Inverse Gas Chromatography", J Adhes Sci Technol, 9: 551–574.
- [73] Gutmann, V., (1978). "The donor-acceptor approach to Molecular Interactions", Plenum Press, New York.
- [74] Riddle F.L. ve Fowkes, F.M., (1990). "Spectral Shifts in Acid-base Chemistry. 1. Van der Waals Contributions to Acceptor Numbers", J Am Chem Soc, 112: 3259–3264.
- [75] Zor, Ş.D. ve Cankurtaran, H. (2017) "Int. J. Electrochem", 12: 2272.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Emir ÖZTÜRK
Doğum Tarihi ve Yeri : 17.01.1992/ Üsküdar
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : emirr.ozturkk@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2016
Lise	Fen Bilimleri	Çağrıbey Anadolu Lisesi	2010

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2014	Organik Kimya A.Ş	Stajyer

YAYINLARI

Bildiri

1. OZTURK, E.,CANKURTARAN, H. ÇAKAR, F., OCAK, H. ve BİLGİN, E.,B., (2018). “ Poli(metil metakrilat)/Sıvı Kristal Esaslı Polimer Kompozitlerinin Sensör Özelliklerinin İncelenmesi”. Uluslararası Katılımlı VII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi, 09-12 Eylül, Eskişehir.

