

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

4-[4-((S)-SİTRONELLİLOKSİ)BENZOİLOKSİ]BENZOİK ASİD SIVI KRİSTALİNİN
TERMODİNAMİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ
İLE BELİRLENMESİ

İSMAİL EROL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI

DANIŞMAN
PROF. DR. ÖZLEM CANKURTARAN

İSTANBUL, 2015

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**4-[4-((S)-SİTRONELLİLOKSİ)BENZOİLOKSİ]BENZOİK ASİD SIVI KRİSTALİNİN
TERMODİNAMİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ
İLE BELİRLENMESİ**

İsmail EROL tarafından hazırlanan tez çalışması 02.02.2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ

Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL

İstanbul Teknik Üniversitesi

ÖNSÖZ

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

Yüksek lisans çalışmamda sağladığı maddi ve manevi destek için Türkiye Milli Kültür Vakfı'na ve bu çatı altında tanıştığım dostlarıma her türlü destekleri için teşekkür ederim.

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

Son olarak tezimi, yazım aşamasında kaybettiğim değerli eniştem Bilal KIRIMLI ve sevgili babaannem Fatma EROL'a ithaf ediyorum.

Ocak, 2015

İsmail EROL

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTIMA LİSTESİ	x
ŞEKİL LİSTESİ.....	xii
ÇİZELGE LİSTESİ	xiv
ÖZET.....	xv
ABSTRACT	xvii
BÖLÜM 1	
GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2	
SIVI KRİSTALLER.....	5
2.1 Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgi	5
2.2 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması.....	8
2.2.1 Liyotropik Sıvı Kristaller	8
2.2.2 Termotropik Sıvı Kristaller	8
2.2.2.1 Kalamitik (Çubuk Yapılı) Sıvı Kristaller.....	9
2.2.2.1.1 Termotropik Nematik Faz.....	10
2.2.2.1.2 Termotropik Smektik Faz	10
2.2.2.2 Diskotik (Disk Şekli) Sıvı Kristaller	10
2.2.2.2.1 Diskotik Kolumnar Faz.....	11
2.2.2.2.2 Diskotik Nematik Faz.....	11
2.3 Sıvı Kristal İnceleme Metodları	11
2.3.1 Polarizasyon Mikroskobu.....	11
2.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	12

BÖLÜM 3

KROMATOĞRAFİ.....	14
3.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi.....	14
3.2 Kromatografi Çeşitleri	14
3.2.1 Kolon Kromatografisi.....	15
3.2.2 Kağıt Kromatografisi	15
3.2.3 İnce Tabaka Kromatografisi	15
3.2.4 Gaz Kromatografisi (GK)	16
3.2.4.1 Gaz Kromatografi Cihazının Bileşenleri.....	16
3.2.4.1.1 Taşıyıcı Gaz Kaynağı	17
3.2.4.1.2 Numune Enjeksiyon Sistemi	17
3.2.4.1.3 Kolon ve Etüvler.....	18
3.2.4.1.4 Dedektörler	18
3.2.4.1.4.1 Alev İyonlaştırma Dedektörleri (FID).....	19
3.2.4.1.4.2 Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD).....	20
3.2.4.1.4.3 Termiyonik Dedektörler (TID)	21
3.2.4.1.4.4 Nitrojen-Fosfor Dedektörü (NPD)	22
3.2.4.1.4.5 Elektron Yakalama Dedektörü (ECD).....	23
3.2.4.1.4.6 Atomik Emisyon Dedektörü (AED)	24
3.2.4.1.4.7 Foto İyonizasyon Dedektörü (PID)	24
3.3 Ters Gaz Kromatografisi (TGK).....	25
3.3.1 TGK Metodu ile Termodinamik Etkileşimlerin Belirlenmesi.....	28
3.3.2 TGK Metodu ile Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi	31

BÖLÜM 4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
4.1 Kullanılan Kimyasallar	36
4.2 Kullanılan Cihazlar.....	36
4.2.1 Gaz Kromatografi Cihazı	36
4.2.1.1 Taşıyıcı Gaz	36
4.2.1.2 Örnek Girişi.....	37
4.2.1.3 Kolon	37
4.2.1.3.1 Sabit Fazın Hazırlanması.....	37
4.2.1.4 Dedektör.....	37
4.2.2 Polarizasyon Mikroskobu.....	38
4.2.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	38

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	39
5.1 Mezomorfik Özellikler	39
5.2 SBBA Sıvı Kristalinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK ile İncelenmesi.....	40
5.3 SBBA Sıvı Kristalinin Yüzey Özelliklerinin TGK ile İncelenmesi	52
5.4 Genel Sonuçlar	60

KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	69



SİMGE LİSTESİ

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

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

KISALTMA LİSTESİ

5CB	4-Siyano-4'-pentilbifenil
8OCB	Oktiloksi siyanobifenil
A	Aseton
AED	Atomik emisyon dedektörü
BET	Brunauer–Emmett–Teller
D	Dekan
DD	Dodekan
DKM	Diklorometan
DMPC	Dimirisoil fosfadilkolin
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EA	Etil asetat
EB	Etil benzen
ECD	Elektron yakalama dedektörü
FID	Alev iyonlaştırma dedektörü
GK	Gaz kromatografisi
Hk	Hekzan
Hp	Heptan
iBAI	izobutil alkol
iBAs	izobutil asetat
iPB	izopropil benzen
Iso	Izotropik sıvı fazı
K	Katı faz
KB	Klor benzen
Me	Metil grubu
MMA	Metil metakrilat
N	Nonan
N*	Nematik faz
nBAs	n-butil asetat
nBAI	n-butil alkol
nPB	n-propil benzen
NPD	Nitrojen-fosfor dedektörü
O	Oktan
PCL	Polikaprolakton
PDMS	Poli(dimetil siloksan)
PID	Foto iyonizasyon dedektörü

PK	Polikarbonat
PM	Polarizasyon mikroskobu
PMMA	Poli(metil metakrilat)
PVC	Poli(vinil klorür)
SBBA	4-[4-((S)-sitronelliloksi) benzoiloksi]benzoik asid
SDS	Sodyum dodesil sülfonat
SK	Sıvı kristal
SMA	Stearil metakrilat
SmC*	Simektik C fazı
StMA	Stiren metakrilat
T	Toluen
tBAI	tersiyerbutil alkol
tBAs	tersiyerbutil asetat
TCD	Termal iletkenlik dedektörü
TD	Tridekan
TGK	Ters gaz kromatografisi
TID	Termiyonik dedektör
TKM	Kloroform
THF	Trihidrofuran
UD	Undekan
UV	Mor ötesi bölge

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 1	Reinitzer'in ilk kez sıvı kristal davranışlarını gözlemlediği kolesteril esterleri (Donnio vd. [44])5
Şekil 2. 2	5CB sıvı kristalinin fazları ve fazlar arası geçiş (Dong ve Yang [47])7
Şekil 2. 3	Dikey n vektörü doğrultusunda yönlenen nematik faz (Lagerwall ve Scalia [48])7
Şekil 2. 4	Liyotropik sıvı kristaller için bazı tipik molekül yapıları a) anyonik yüzey aktif madde (YAM), b) non-iyonik YAM, c) katyonik YAM (Bushby vd. [49]).....8
Şekil 2. 5	Termotropik sıvı kristallerde moleküllerinin düzenlenmeleri (Bushby vd. [49]).....9
Şekil 2. 6	Kalamitik mesogenler için genel molekül yapısı (Donnio vd. [44])9
Şekil 2. 7	(a) Smektik A, (b) Smektik C ve (c) Smektik B fazlarının yandan ve üstten görünümü [44].....10
Şekil 2. 8	İlk sıvı kristalleri incelemede kullanılan Lehmann'a ait polarizasyon mikroskopunun şematik gösterimi (Chen [51]).....11
Şekil 2. 9	Isıtma bölgesi polarizasyon mikroskopunun şematik gösterimi (Donnio vd. [44])12
Şekil 2. 10	8OCB sıvı kristali için alınan faz diyagramlı DSC termogramı13
Şekil 3. 1	Gaz kromatografi cihazının şematik gösterimi (Mohammadi-Jam ve Waters [37])17
Şekil 3. 2	FID'in şematik gösterimi (Beşergil [97])19
Şekil 3. 3	TCD'nin şematik gösterimi (Beşergil [97])20
Şekil 3. 4	TID'in şematik gösterimi (Beşergil [97])22
Şekil 3. 5	NPD'nin şematik gösterimi (Beşergil [97])23
Şekil 3. 6	ECD'nin şematik gösterimi (Beşergil [97])24
Şekil 3. 7	AED'nin şematik gösterimi (Beşergil [97])24
Şekil 3. 8	PID'nin şematik gösterimi (Beşergil [97])25
Şekil 5. 1	Sıvı kristalin molekül yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları [98]39
Şekil 5. 2	SBBA sıvı kristalinin DSC termogramı.....40
Şekil 5. 3	SBBA sıvı kristalinin soğutma yönünde gözlenen polarizasyon mikroskopu mesofaz tekstürleri, (a) Nematik faz tekstürü, (b) Smektik C fazı tekstürü.....40
Şekil 5. 4	Çözücülerin SBBA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAs, (2) iBAs ve (3) tBAs43

Şekil 5. 5	Çözücülerin SBBA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAI, (2) iBAI ve (3) tBAI.....	46
Şekil 5. 6	SBBA üzerinde ($\ln V_g^0$) ile (1/T) değişimi (1) TD, (2) DD, (3) UD ve (4) D..	48
Şekil 5. 7	SBBA üzerinde ($\ln V_g^0$) ile (1/T) değişimi (1) EB, (2) KB, (3) nBAs ve (4) iBAs	48
Şekil 5. 8	35-60 °C (308-333 K) aralığında SBBA üzerinde apolar çözücülerin alıkonma diyagramı	52
Şekil 5. 9	35-60 °C (308-333 K) aralığında SBBA üzerinde polar çözücülerin alıkonma diyagramı.....	53
Şekil 5. 10	SBBA için farklı sıcaklıklarda $RT \ln V_N$ ile karbon sayısı değişimi	54
Şekil 5. 11	SBBA sıvı kristalinin 35 °C (308 K)'deki TGK datası	56
Şekil 5. 12	SBBA sıvı kristalinin 40 °C (313 K)'deki TGK datası	56
Şekil 5. 13	SBBA sıvı kristalinin 45 °C (318 K)'deki TGK datası	57
Şekil 5. 14	SBBA sıvı kristalinin 50 °C (323 K)'deki TGK datası	57
Şekil 5. 15	SBBA sıvı kristalinin 55 °C (328 K)'deki TGK datası	58
Şekil 5. 16	SBBA sıvı kristalinin 60 °C (333 K)'deki TGK datası	58
Şekil 5. 17	$-\Delta H_A^S / AN^*$ 'ın DN / AN^* 'a karşılık grafiği.....	60

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1	Tipik bazı gaz kromatografisi dedektör çeşitleri ve hassasiyet miktarları (Beşergil [97])18
Çizelge 3. 2	n-alkan çözücüler için $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri.....33
Çizelge 3. 3	Kullanılan çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, AN^* ve DN değerleri34
Çizelge 5. 1	n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)'in SBBA sıvı kristali üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^041
Çizelge 5. 2	n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri V_g^044
Çizelge 5. 3	Çalışılan çözücülerin SBBA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 ..47
Çizelge 5. 4	SBBA /Çözücü Sistemleri için χ_{12}^∞ değerleri49
Çizelge 5. 5	SBBA/Çözücü Sistemleri için χ_{12}^* değerleri.....49
Çizelge 5. 6	Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için \bar{X}_{12} değerleri50
Çizelge 5. 7	SBBA /Çözücü Sistemleri için Ω_1^∞ değerleri.....51
Çizelge 5. 8	Çalışılan çözücülerin hesaplanan $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden hesaplanan $\Delta\bar{H}_{VL}$ (kcal/mol) değerleri51
Çizelge 5. 9	SBBA sıvı kristalinin 35-60 °C aralığında Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\Delta G_{A[CH_2]}$, $\gamma_{L[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri54
Çizelge 5. 10	35-60 °C aralığındaki γ_S^D ve eğim değerleri.....55
Çizelge 5. 11	35-60 °C aralığında SBBA ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, $-\Delta G_A^S$ (kJ/mol)59
Çizelge 5. 12	SBBA'de polar çözücüler için bulunan $-\Delta H_A^S$ ve ΔS_A^S değerleri59

**4-[4-((S)-SİTRONELLİLOKSİ)BENZOİLOKSİ]BENZOİK ASİD SIVI KRİSTALİNİN
TERMODİNAMİK VE YÜZEY ÖZELLİKLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ
İLE BELİRLENMESİ**

İsmail EROL

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Bu çalışmada, ilk olarak ters gaz kromatografisi (TGK) metodu ile 35-220 °C sıcaklık aralığında n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs) izomerlerinin ve 35-190 °C sıcaklık aralığında ise n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) izomerlerinin alıkonma davranışları 4-[4-((S)-sitronelliloksi)benzoiloksi]benzoik asit (SBBA) sıvı kristali üzerinde incelendi. Çalışılan sıcaklıklarda alkol ve asetat izomerleri için sıvı kristalin seçiciliği test edildi.

İkinci olarak tridekan (TD), dodekan (DD), undekan (UD), dekan (D), nBAs, iBAs, klor benzen (KB) ve etil benzen (EB) için spesifik alıkonma hacim değerlerinden yararlanılarak 195-220 °C sıcaklık aralığında; Flory-Huggins teorisi sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^{∞} , hal denklemi teorisi sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^* , etkin değişim enerji parametreleri \bar{X}_{12} , çözücünün sonsuz

seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısısı $\Delta\bar{H}_1^\infty$, çözücünün molar buharlaşma ısısı $\Delta\bar{H}_v$ ve çözücünün kısmi molar sorpsiyon ısısı $\Delta\bar{H}_s$ belirlenmiştir.

Son olarak TKG tekniği ile 35-60 °C sıcaklık aralığında apolar çözümler; hekzan (Hk), heptan (Hp), oktan (O), nonan (N), dekan (D) ve polar çözümler; dikloro metan (DKM), trikloro metan (TKM), tetrahidro furan (THF), etil asetat (EA) ve aseton (A) için adsorpsiyon termodinamik parametreleri, (serbest enerji, ΔG_A^S , entalpi, ΔH_A^S ve entropi, ΔS_A^S), sıvı kristalin dağıtıcı yüzey enerjileri, γ_s^D , asit, K_A ve baz sabitleri, K_D , hesaplandı.

Hesaplanan K_A ve K_D sabitlerine göre SBBA sıvı kristalinin yüzeyinin asidik yapıda olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Sıvı kristal, termodinamik etkileşim parametreleri, yüzey özellikleri, ters gaz kromatografisi.

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

İsmail EROL

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

In this study, firstly the retention behaviour of 4-[4-((S)-cytronellyloxy) benzoyloxy] benzoic acid (SBBA) for isomers n-butyl acetate, isobutyl acetate and tert-butyl acetate in the temperature range of 35-220 °C and in the temperature range of 35-190 °C n-butyl alcohol, isobutyl alcohol and tert-butyl alcohol were determined by inverse gas chromatography. Selectivity of SBBA liquid crystal for isomers of acetates and alcohols were tested at the studied temperature.

Secondly, by means of specific retention volumes; Flory-Huggins liquid crystal solvent interaction parameters χ_{12}^{∞} , hard-core liquid crystal solvent interaction parameters χ_{12}^* , effective exchange energy parameters \bar{X}_{12} , partial molar heat of mixing at infinite dilution of the solvent $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$, molar heat of vaporization of solvent $\Delta\bar{H}_v$, the partial molar heat of sorption of the solvent $\Delta\bar{H}_s$ were calculated for tridecane, dodecane, undecane, decane, n-butyl acetate, isobutyl acetate, chloro benzene and ethyl benzene between 195 °C and 220 °C.

Lastly, thermodynamic parameters of adsorption (free energy, ΔG_A^S ; enthalpy, ΔH_A^S and entropy, ΔS_A^S), dispersive components of the surface energies, γ_s^D and the acid K_A and base, K_D constants between 35 °C and 60 °C for nonpolar solvents such as

hexane, heptane, octane, nonane, decane and polar solvents such as tetrahydro furan, trichloro methane, dichloro methane, ethyl acetate, acetone were calculated. According to the calculated K_A and K_D parameters it was found that the surface of 4-[4-((S)-cytronellyloxy)benzoyloxy]benzoic acid has asidic character.

Key words: Liquid crystal, thermodynamic interaction parameters, surface properties, inverse gas chromatography.



1.1 Literatür Özeti

Gaz kromatografisi (GK), kromatografi kolonuna analiz etmek için enjekte edilen maddenin, durucu faz olarak kullanılan özellikleri bilinen maddeyle etkileşimlerinin incelenerek, enjekte edilen maddenin karakterizasyonunu sağlayan kromatografik yöntemlerden biridir. Durucu (sabit) faz ve hareketli (mobil) faz olmak üzere temel iki bileşenden oluşur.

GK yöntemi ile sıvıların ve gazların analizi yapılabilmektedir. Karışımdaki bileşiklerin birbirinden ayrılabilmesi için inert bir taşıyıcı gaz atmosferinde maddeler buharlaştırılmaktadır. Buharlaştırılan örnek kolon içerisinde ilerlerken bir dağılıma uğramakta veya saf madde ise belirli bir süre kolon içerisinde tutulmaktadır. Bu dağılım ve kolon içerisinde tutulma süresi maddenin sabit faz içerisinde veya yüzeyinde farklı sürelerde etkileşimde bulunmasından kaynaklanır.

Ters gaz kromatografisi (TGK) ile GK'nin çalışma prensipleri aynıdır. İki yöntem arasındaki farklılık yüksek molekül ağırlıklı maddelerin bozulmadan buhar fazına geçmelerinin mümkün olmamasıdır. Bu nedenle bu maddeler sabit faz olarak kullanılarak yeni bir metod geliştirilmiştir (Kiselev ve Yashin [1]).

TGK, çözünürlük, termodinamik etkileşim parametreleri, difüzyon kinetiği, BET yüzey alanı, adezyon ve kohezyon özellikleri, camsı geçiş sıcaklığı, yüzey enerji heterojenliği, asit-baz özellikleri, malzeme yüzeylerinin polar fonksiyonelliği, katı yüzeylerde organik adsorbatların karakterizasyonu, adsorpsiyon izotermi gibi çok sayıda önemli fizikokimyasal özellikler hakkında bilgi vermektedir [1], [2], [3], [4].

1960'lı yıllarda yapılan çalışmalara ait makaleler incelendiğinde, katı yüzeylerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde TGK'nın uygulamaları gözlenmektedir [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11].

Yine 1960'lı yılların sonunda Smidsrod ve Guillet tarafından yapılan çalışmada TGK, sadece karışımların bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılmayan, bunun yanında yüzey özellikleri gibi parametrelerin hesaplanmasına yardım eden, güçlü "vazgeçilemez analitik enstrüman" olarak tanımlamışlardır (Smidsrod ve Guillet [7]).

1970'li yıllarla beraber TGK, polimer, kopolimer ve bunların karışımlarının yüzey ve bulk(yığın) özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaya başlanmıştır. Bu yıllardaki çalışmalar; Guillet'in polimerleri sabit faz olarak kullanarak sistemin nasıl olması gerektiğini açıkladığı makalesiyle başlar (Guillet [12]).

Yapılan diğer çalışmalar; çeşitli polimer yüzeylerinin farklı çözücüler ile etkileşmesinin incelenmesi, yüzeyi fonksiyonlandırılan polimerlerin medikal uygulamalar için incelenmesi, polikaprolakton (PCL) ve poli(vinil klorür) (PVC)'ün karışabilirliğinin incelenmesi, olefin kopolimerleri ve poliolefin tozlarının kristallik derecelerinin belirlenmesi, poli(metil metakrilat) (PMMA) ve PVC'nin karışabilirliğinin incelenmesi, Tg sıcaklığı yakınlarında polimerlerin çözücü ile etkileşimlerinin incelenmesi ve polimerlerin oksidasyon ile bozunmaları gibi araştırmaları kapsamaktadır [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19]. 1970'li yıllarda yapılan çalışmaların sayısı, bizlere TGK yönteminin kullanımının arttığını göstermektedir. TGK yönteminin popülerliği sağlayan özellikler, basit, hızlı ve doğruluğunun yüksekliği olarak sıralanabilir.

1980'li yıllara gelindiğinde yöntemin kullanımının bir çok alana yayıldığı ve buna paralel olarak yapılan çalışmaların sayısının giderek daha da arttığı gözlenmektedir. Polimer, kopolimer ve polimer karışımları üzerinde yapılan çalışmalara: Metil Metakrilat (MMA)-Stearil Metakrilat (SMA) kopolimerleri karakterizasyonu, Stiren- Metakrilat (StMA) kopolimerlerinin termodinamik özelliklerinin belirlenmesi, Poli(dimetil siloksan) (PDMS)-Polikarbonat (PK) kopolimerleri ve karışımlarının incelenmesi verilebilir [20], [21], [22].

Gıda alanında TGK, bisküvi ve kraker gibi iki farklı ürün üzerine sıcaklık ve bileşimin nem sorpsiyonuna etkisinin incelenmesinde kullanılmıştır (Helen ve Gilbert [23]). Çeşitli

organik maddeler ile yüzeyleri modifiye edilen silikaların, tozların ve cam elyaflarının yüzey özelliklerinin incelenmesi de TGK ile başarıyla gerçekleştirilmiştir [24], [25], [26]. TGK'nın en genel ve en çok kullanımı polimerler üzerinde yapılan çalışmalarda görülmektedir [27], [28], [29], [30], [31], [32].

Sıvı kristaller (SK) de TGK kullanılarak analiz edilebilirler. Bu alanda gerçekleştirilen çalışmalara öncülük eden çalışma, düşük molekül ağırlıklı SK'lerin faz geçişlerinin incelendiği makaledir (Price ve Shillcock [33]). SK'in kopolimer ile termodinamik etkileşim parametreleri belirlenmiştir (Çoşkun vd. [34]). Bu çalışmada çözücünden bağımsız SK-polimer etkileşim parametreleri hesaplanmıştır (Çoşkun vd. [34]). SK'lerin TGK ile incelendiği bir diğer çalışmada, SK ile polisiloksan arasındaki etkileşimleri hesaplamak amacıyla, düşük molekül ağırlıklı heksiloksisyanobifenil SK ve düz zincirli poli dimetil siloksan TGK ile karakterize edilmiş ve geçiş sıcaklıklarının yanında Flory-Huggins etkileşim parametreleri de hesaplanmıştır (Shillcock ve Price [35]). Price ve arkadaşları bir seri SK sistemi için aktivite katsayıları, farklı çözücüler için çözelti entalpileri ve entropileri, Flory-Huggins etkileşim parametreleri ve camsı geçiş sıcaklıkları gibi farklı karakteristik parametreleri TGK yöntemiyle belirlemiştir (Price vd. [36]). Price ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmayla ayrıca, alıkonma verilerindeki çok küçük bir değişikliğin yüksek doğrulukla gözleneceğini göstermişlerdir [36], [37]. Son yıllarda sıvı kristallerin yüzey özellikleri de TGK metoduyla belirlenmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda ve özellikle grubumuzdaki araştırmalarda sıvı kristaller için alıkonma diyagramlarından faz geçiş sıcaklıkları belirlenmekte, bu sıcaklıkların üstünde sıvı kristal-çözücü etkileşimleri hakkında, düşük sıcaklıklarda ise sıvı kristalin yüzey özellikleri hakkında bilgiler elde edilebilmektedir [38], [39], [40], [41].

Bu çalışmada öncelikle 4-[4-((S)-sitronelliloksi)benzoiloksi]benzoik asit (SBBA) sıvı kristalinin termodinamik ve yüzey özelliklerinin TGK metodu ile incelenmesi amaçlanmıştır.

SBBA sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları TGK metodu ile belirlenmiş, Polarizasyon Mikroskobu (PM) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ile bulunan sonuçlar

birbirleriyle karşılaştırılmıştır. Ayrıca SBBA sıvı kristalinin izomerleri ayırma gücü yine TGK metoduyla test edilmiştir.

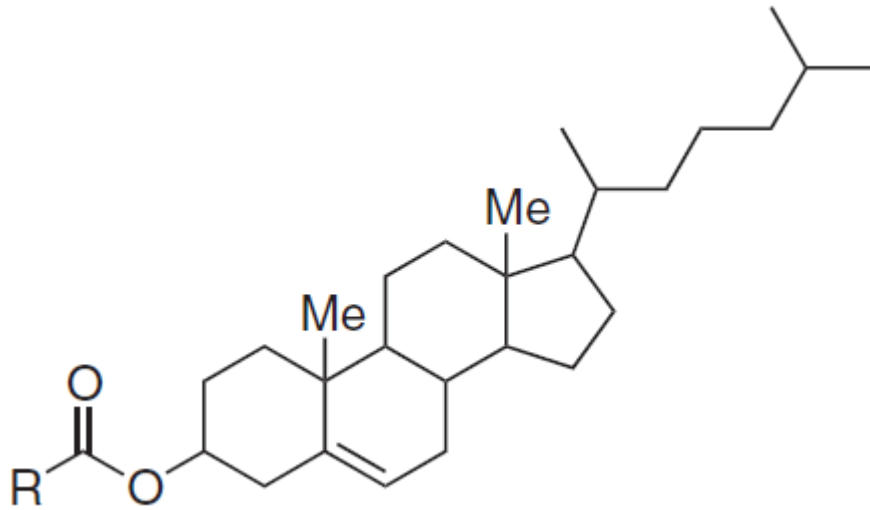
1.3 Hipotez

TGK, sıvı kristaller gibi birçok sistemin fizikokimyasal özelliklerini geniş bir alanda araştırmak için kullanılmaktadır. Ölçümler sonsuz seyreltiklikte yapıldığından kullanılan çözücü miktarı diğer metotlara göre çok az olmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar doğru koşullar altında kaydedilen ölçümlerin termodinamik denge bilgilerini tam olarak verebildiğini göstermiştir. TGK yöntemiyle, alıkonma hacminin ölçülmesi, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ve onların çözücünün yapısına, sıcaklığına bağlılığı konusunda sağlıklı bilgiler verir.

Bu çalışmada; üç farklı metodla SBBA sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları belirlenecek ve hangi metodun daha iyi sonuç verdiği araştırılacaktır. Son zamanlarda TGK metoduyla sıvı kristallerin izomerleri ayırma gücü hakkında çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmada da TGK metoduyla SBBA sıvı kristalinin çalışılan sıcaklıklarda; izomerleri ayırma güçlerinin yeterliliği, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ve yüzey parametrelerini belirlemede kullanılan teorilerin uygulanabilirliği tartışılacaktır.

2.1 Sıvı Kristaller Hakkında Genel Bilgi

Prag Alman Üniversitesi, Bitki Fizyolojisi Enstitüsü'nde botanist olarak çalışan Friederich Reinitzer, 3 Mayıs 1888'de sunduğu makalesinde kolesteril asetat ve kolesteril benzoat'ın erimesi sırasında gözlemlediği renkli ve ilginç olayı tanımlamıştır. Kolesteril benzoat'ın çift erime davranışı sergilediğini, bunun kristallerin 145,5 °C de bulanık sıvıya geçiş, 178,5 °C de ise bulanıklığın kaybolması şeklinde gerçekleştiğini bildirmiştir. Kolesteril asetat için de benzer davranışın gerçekleştiğini gözlemlemiştir [42], [43].



Şekil 2. 1 Reinitzer'in ilk kez sıvı kristal davranışlarını gözlemlediği kolesteril esterleri (Donnio vd. [44])

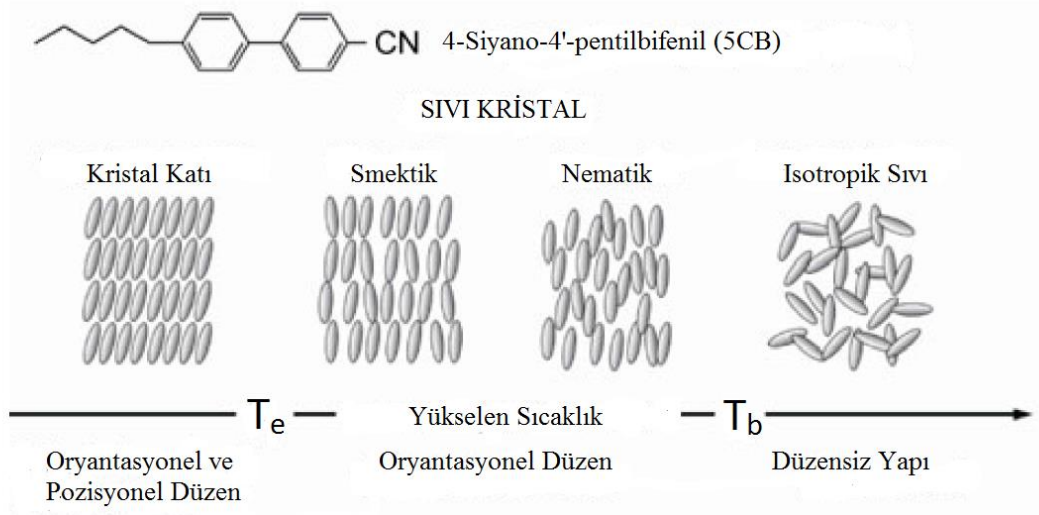
Reinitzer makalesinde, erimiş kolesteril sistemlerindeki şüpheli renkli durumu kendisinde önce gözlemleyen bilim adamlarından da bahsetmiştir (Reinitzer [43]). Kolesteril klorit de gözlemlenen mor renkleri Rusya'dan Planar, Fransa'dan ise

Raymann'ın; kolesteril amin de ise mavimsi-mor renkleri Almanya'dan Lobisch'in gözlemlediğinden bahsetmiştir (Reinitzer [43]). Reinitzer, Aachen Politeknik Üniversitesi'nde polarizasyon mikroskopunu dizayn eden ve geliştiren Alman fizikçi Otto Lehmann'ın çalışmalarını takip etmekteydi. Lehmann'ın kendisine kolesteril esterlerinin optik davranışlarının incelenmesinde yardımcı olabileceğini düşünmüştür (Demus vd. [42]).

Reinitzer, Mart 1888 de Lehmann'a ulaşmış, bu görüşme Reinitzer'in maddelerinin homojen olduğunun ispatlanmasını sağlamıştır. 1889'da Karlsruhe Üniversitesinde bulunduğu sıralarda "Akışkan Kristaller" başlığıyla Fiziksel Kimya Dergisi'ne gönderdiği makalesinde Lehmann şöyle yazmıştı: "Fizikçiler için oldukça ilgi çekici olarak, kristaller yumuşak bir halde de var olabilirler, ki bu dikkate değer ölçüdedir, neredeyse sıvı olarak isimlendirilebilir" (Lehmann [45]). Belirgin olarak, bu sıvı kristal teriminin ilk kullanımı olarak nitelendirilebilir (Demus vd. [42]).

Yukarıda bahsedilen gelişmeler göz önüne alındığında, sıvı kristallerin 14 Mart 1888'de Reinitzer tarafından keşfedildiğini söyleyebiliriz (Demus vd. [42]).

Moleküllerin ve atomların hareketliliğine bağlı olarak, doğada maddeler katı, sıvı ve gaz halinde bulunurlar. Ancak bazı maddeler ısıtıldığında katı halden sıvı hale geçiş tek aşamalı değildir. Bunun yerine katıların faz düzenine sahip ve sıvı akışkanların kısmi yönelimsel ve yerleşim düzenlerine sahip bir veya daha fazla ara faz veya bir diğer ifade ile mesofaz gözlenir. Mesofaz Yunanca ara faz anlamına gelmektedir. Hem katı madde hem de sıvı madde özelliklerine sahip maddeler ise sıvı kristal olarak adlandırılır. Şekil 2.2'de sentezlenen ilk sıvı kristal moleküllerinden 4-Siyano-4'-pentilbifenil (5CB) için; kristal yapı, sıvı kristal ve sıvı maddelerin geçişleri ve düzenlenme şekilleri gösterilmektedir [44], [46].



Şekil 2. 2 5CB sıvı kristalinin fazları ve fazlar arası geçiş (Dong ve Yang [47])

Katı fazlarda yani kusursuz kristallerde gözlenen düzen parametresi bire eşitken, kendine özgü düzeni olmayan sıvılarda böyle bir parametreden bahsedilemez. Ancak sıvı kristal fazda, moleküller katılarda olduğu gibi bir kafes içerisinde sınırlanmamalarına rağmen molekül eksenleri direktör n olarak adlandırılan ortak bir eksen doğrultusunda yönelirler. Bu yönelimler anisotropi olarak bilinir ve elektrik ve manyetik alanda düzenlenme, çift kırınım, elastikiyet, iletkenlik, viskozite gibi anisotropik özelliklerin sergilenmesini sağlarlar [44], [46].

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



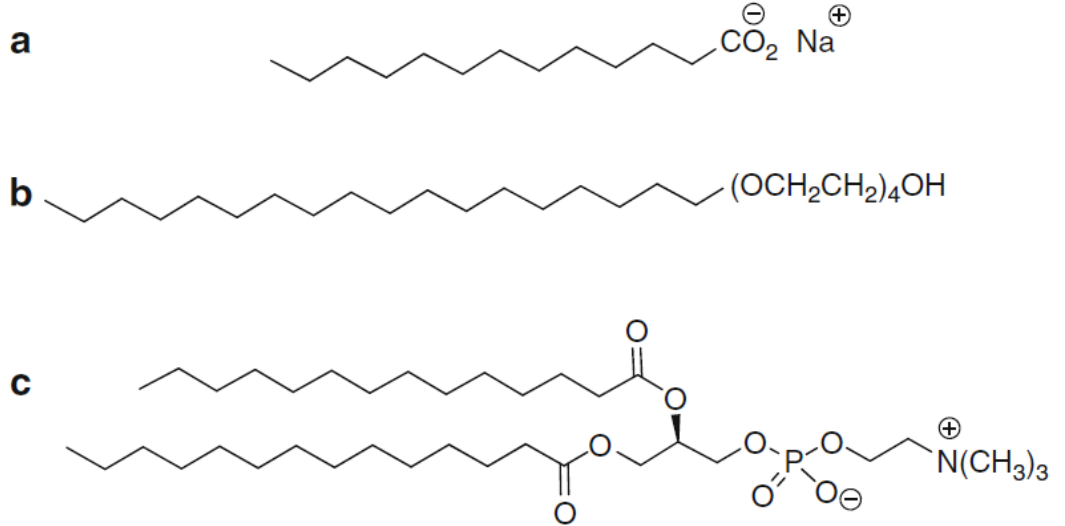
Şekil 2. 3 Dikey n vektörü doğrultusunda yönelen nematik faz (Lagerwall ve Scalia [48])

2.2 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller mesofaz oluşturma şekillerine göre iki gruba ayrılırlar: termotropik sıvı kristaller ve liyotropik sıvı kristaller. Termotropik sıvı kristaller de katı fazdan sıvı faza geçişteki mesofazlar sıcaklık ve basınç etkisiyle oluşur. Liyotropik sıvı kristaller de ise katı fazdan sıvı faza geçişteki arafazlar çözücü etkisiyle oluşur [44], [46].

2.2.1 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller çözücü ve amfifilik molekül olmak üzere iki bileşenden oluşurlar. Amfifilik moleküller, lipofilik/hidrofilik ve lipofobik/hidrofobik olmak üzere iki kısımdırlar. Hidrofilik polar baş grup su ile etkileşirken, ona takılı bulunan hidrofobik kuyruklar ise bir araya gelerek kümelenirler. Ortaya çıkan bu yapı "misel" olarak adlandırılır. Sabunların suyla etkileşmesi liyotropik sıvı kristallere örnek olarak verilebilir (Donnio vd. [44]).



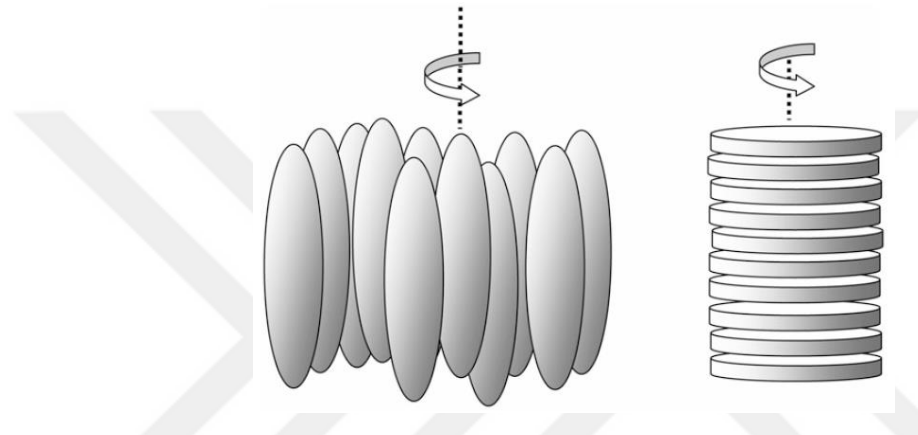
Şekil 2. 4 Liyotropik sıvı kristaller için bazı tipik molekül yapıları a) anyonik yüzey aktif madde (YAM), b) non-iyonik YAM, c) katyonik YAM (Bushby vd. [49])

2.2.2 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristallerde arafaz ısı etkisiyle gözlemlenir. Sıvı kristallerdeki faz dönüşümleri; katı fazdan ara faza geçiş "erime noktası", ara fazdan sıvıya geçiş ise "berraklaşma noktası" olarak adlandırılır. Mesofazın oluşumuna göre termotropik sıvı kristaller enansiyotropik ve monotropik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Sadece sıvı haldeki

maddenin soğutulmasıyla mesofaz elde edilebiliyorsa, termodinamik yönden kararsız bu yapı “monotropik” olarak isimlendirilir. Mesofaz oluşumu, hem ısıtma hem de soğutma ile gözleniyorsa bu kez “enansiyotropik” sıvı kristal olarak değerlendirilir [44], [46].

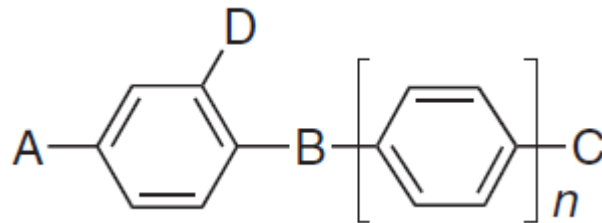
Molekül geometrilerine göre termotropik sıvı kristaller diskotik (disk şekilli) ve kalamitik (çubuk yapı) olmak üzere iki farklı yapıdadırlar. Şekil 2.5’te termotropik SK’lerin çubuk yapıli moleküllerin tabakalar şeklinde, disk yapıli moleküllerin kolon şeklinde yapılar oluşturmaları gösterilmektedir.



Şekil 2. 5 Termotropik sıvı kristallerde moleküllerinin düzenlenmeleri (Bushby vd. [49])

2.2.2.1 Kalamitik (Çubuk Yapılı) Sıvı Kristaller

Kalamitik sıvı kristaller, çubuksu molekül geometrisine sahiptirler. Bu molekül geometrisi, iki veya daha fazla aromatik halka (çekirdek yapı) ve bu halkaya bağlı esnek yan zincirlerin doğası nedeniyle oluşur [44], [50].



Şekil 2. 6 Kalamitik mesogenler için genel molekül yapısı (Donnio vd. [44])

Şekil 2.6’da A ve C yan zincirleri, B bağlantı gruplarını, D ise yan grupları ifade etmektedir. Çekirdek yapının uzunluğu erime sıcaklığının artmasına sebep olmaktadır.

Kalamitik sıvı kristaller nematik faz ve simektik faz gösterirler.

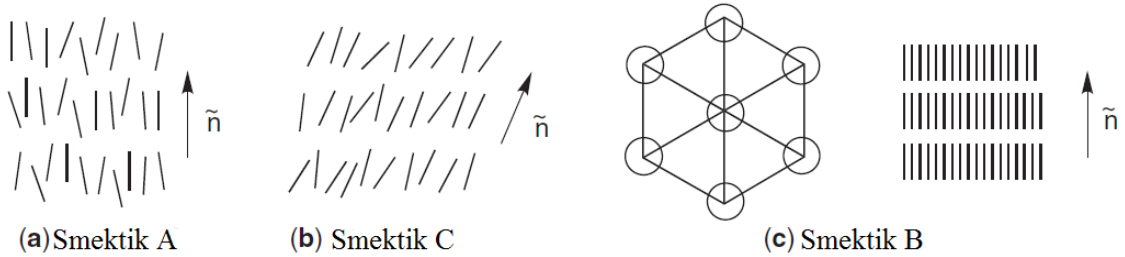
2.2.2.1.1 Termotropik Nematik Faz

Kalamitik sıvı kristallerin en az düzenli yapısıdır ve bundan dolayı sıvıya en yakın form olarak nitelendirilir. Ayrıca isotropik sıvıya benzerliğinden dolayı en akışkan yapıda bulunur. En basit yapıya sahip sıvı kristal faz olarak bilinmektedir [44], [50].

2.2.2.1.2 Termotropik Smektik Faz

Termotropik nematik faz ile karşılaştırıldığında, daha düzenli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Nematik faz sadece yönelimsel düzen gösterirken, smektik fazda hem yönelimsel hem de pozisyonel düzen gözlemlenir. Yine nematik faz ile kıyas edildiğinde, katı faza daha yakın özelliklere sahiptir [44], [46].

Smektik A, B ve C olarak üç farklı smektik faz bulunmaktadır. A'da direktör "n" boyunca yönelme söz konusudur. Smektik C fazı ise, bir θ açısıyla direktörün eğim kazanması sonucu gözlenir. Smektik B'de ise smektik A'dan farklı olarak moleküller tabakalar içerisinde altıgenler oluşturacak şekilde düzenlenmişlerdir. Dolayısıyla smektik B, smektik A'ya oranla daha düzenlidir [44], [46].



Şekil 2. 7 (a) Smektik A, (b) Smektik C ve (c) Smektik B fazlarının yandan ve üstten görünümü [44]

2.2.2.2 Diskotik (Disk Şekilli) Sıvı Kristaller

Disk şekilli sıvı kristaller, disk yapısını oluşturacak bir aromatik çekirdek ve çekirdeği çevrelemiş esnek alifatik yan zincirlerden oluşurlar. Kalamitik sıvı kristallerde olduğu gibi disk şekilli sıvı kristallerde de çekirdek yapısı ve zincir uzunluğu fiziksel özelliklerin değişmesine yol açar [44], [46].

Disk şekilli sıvı kristaller, kolumnar ve nematik faz olarak ikiye ayrılırlar.

2.2.2.2.1 Diskotik Kolumnar Faz

Disk şeklindeki moleküllerin farklı simetride hegzagonal, dikdörtgenel gibi üst üste yığılmalarıyla kolumnar faz oluşur (Donnio vd. [44]).

2.2.2.2.2 Diskotik Nematik Faz

Çubuk şekilli sıvı kristallerde gözlenen nematik faz ile benzerlik göstermektedir. Diskotik kolumnar faz ile karşılaştırıldığında daha az düzene sahiptir (Donnio vd. [44]).

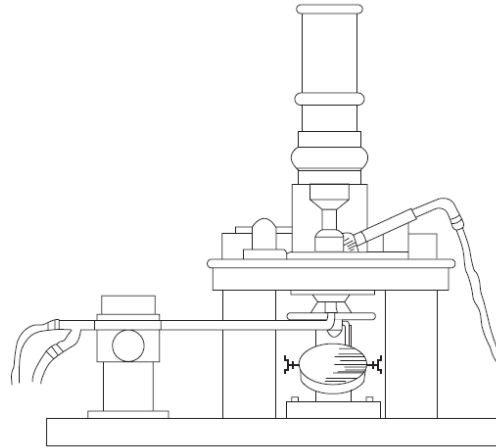
2.3 Sıvı Kristal İnceleme Metodları

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

2.3.1 Polarizasyon Mikroskobu

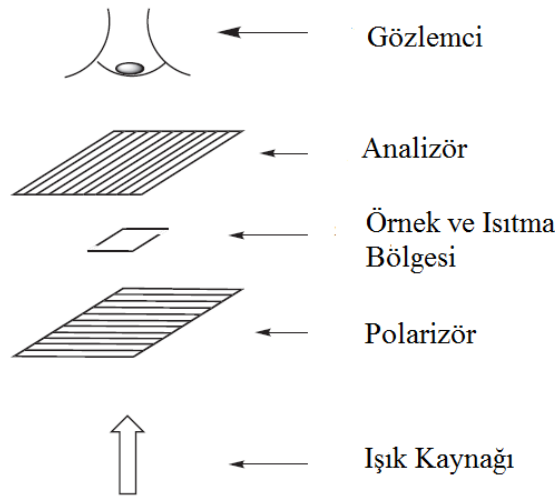
Polarizasyon mikroskobu Otto Lehmann tarafından icat edilmiş ve geliştirilmiş, Reinitzer tarafından keşfedilen hem sıvı hem de katı özelliklerini bir arada gösteren sıvı kristalleri incelemek amacıyla kullanılmıştır.

Şekil 2.8'de tarihte ilk sıvı kristal yapılarının incelenmesinde kullanılan PM'un şematik gösterimi verilmiştir. Özgün sıvı kristal motifleri tekstür olarak adlandırılır. PM sıvı kristallerin tekstürlerinin incelenmesinde kullanılır.



Şekil 2. 8 İlk sıvı kristalleri incelemede kullanılan Lehmann'a ait polarizasyon mikroskobunun şematik gösterimi (Chen [51])

Şekil 2.9'da görüldüğü gibi PM; analizör, örnek bölgesi, polarizör ve ışık kaynağı olmak üzere dört ana bileşenden oluşmaktadır.

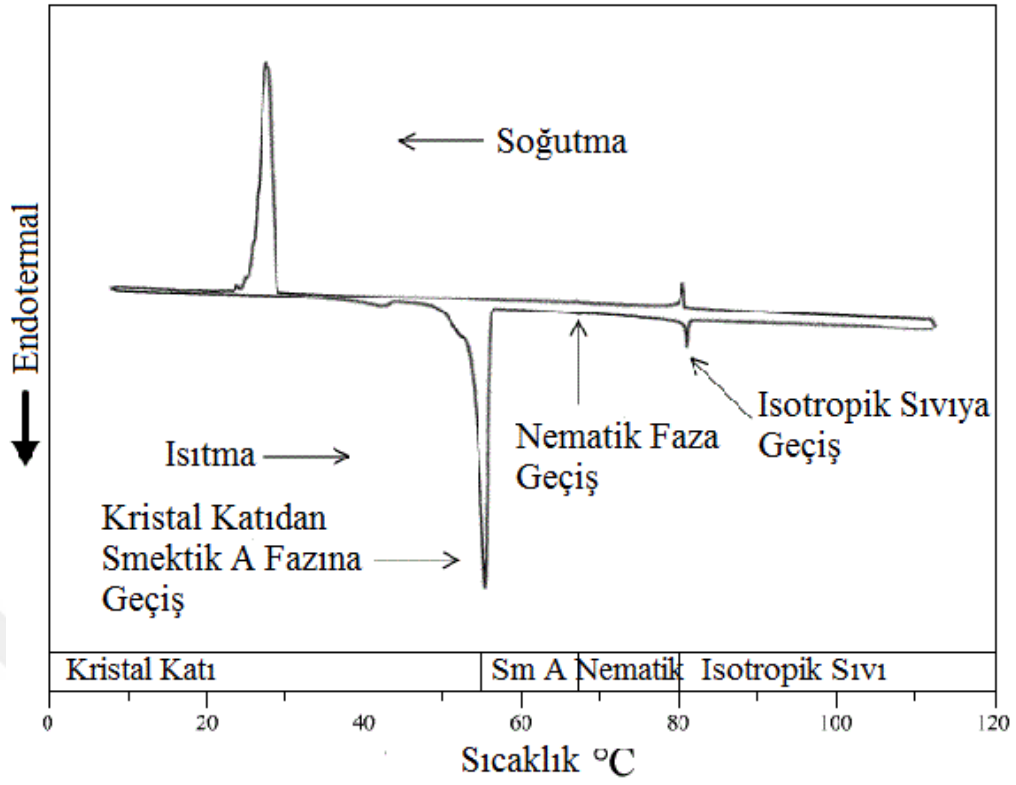


Şekil 2. 9 Isıtma bölgeli polarizasyon mikroskopunun şematik gösterimi (Donnio vd. [44])

2.3.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC sıvı kristallerin özellikle faz değişim sıcaklıklarının tayininde kullanılır. Çalışma prensibi; numunenin ısıtılması, soğutulması veya sabit sıcaklıkta tutulması sırasında soğurulan veya salıverilen enerji miktarının ölçülmesidir. Aynı şartlardaki numune ve referans maddeden akışı arasındaki farka dayalı termal bir yöntem olarak da ifade edilebilir.

DSC faz geçiş sıcaklıklarının yanında, termodinamik özelliklerin belirlenmesi, saflık kontrolü gibi farklı amaçlarla da kullanılabilir.



Şekil 2. 10 8OCB sıvı kristali için alınan faz diyagramlı DSC termogramı

Şekil 2.10'da Case Western Reserve Üniversitesi Fizik Bölümü'nden Dr. Charles Rosenblatt tarafından sentezlenen 8 OCB (oktiloksi siyanobifenil) maddesinin faz diyagramlı DSC termogramı verilmiştir.

Termogram incelendiğinde, 55 °C de katı fazdan smektik A fazına geçiş, 67 °C de zar zor seçilen smektik A → nematik faz geçişi görülmektedir. Son olarak 80 °C de nematik fazdan sıvı faza geçiş gözlenmektedir. Termogramdan da anlaşılacağı gibi, sentezlenen moleküllerin sıvı kristal olup olmadıkları DSC termogramları çekilerek kolayca anlaşılmaktadır.

KROMATOGRAFI

3.1 Kromatografi Hakkında Genel Bilgi

Kromatografi, karışımı oluşturan bileşenlerin, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin farklılıklarından yararlanılarak birbirlerinden ayrılmasıdır. Bileşenlerin birbirinden ayrılması, bir destek üzerinde hareketsiz duran faz ile sabit faz üzerinden akan hareketli faz içerisindeki bileşenlerin göç etme hızlarının birbirinden farklı olmasıyla gerçekleştirilir. Tswett, Varşova'da yapmış olduğu sunumda ilk kez kromatografiden bahsetmiş ve bilim dünyasında canlı bir tartışmaya sebep olmuştur. Dolayısıyla 1903 yılı, kromatografinin keşfediliş yılı olarak kabul edilmiştir. Tswett'in araştırmaları bitkilerdeki klorofil üzerine yoğunlaşmış, başlarda renkli madde ayırmalarında kullanılmasından ötürü, Latince'deki renkli madde manasına gelen kromatografi adı tercih edilmiştir [52], [53].

3.2 Kromatografi Çeşitleri

Gerçekleştirilen çalışmanın şekline göre kromatografi çeşitleri bulunmaktadır. Bunlar;

- a) Kolon kromatografisi
 - b) Kağıt kromatografisi
 - c) İnce tabaka kromatografisi
 - d) Gaz kromatografisi
- yöntemleridir.

3.2.1 Kolon Kromatografisi

Bu kromatografi çeşidinde, bileşenlerine ayrılmak istenen karışım uygun bir çözücü yardımıyla çözülerek adsorban madde ile doldurulmuş kolondan geçirilmesi, sonuçta bileşenlerin adsorban üzerindeki seçilimli adsorpsiyonlarına bağlı olarak farklı bölgelerde farklı sürelerde kalmalarıyla ayrılmaları amaçlanır. Kolona saf çözücü ilave edilerek, çözücünün kolon içerisinde ilerlemesiyle farklı bölgelerdeki farklı bileşenler çözülür kolonunun aşağı kısımlarında tekrar adsorplanır, bu süreç maddeler kolondan ayrılana kadar devam eder. Organik madde sentez laboratuvarlarında en sık kullanılan etkin ayırma yöntemlerinden biridir (Skoog vd. [54]).

3.2.2 Kağıt Kromatografisi

Bu kromatografi çeşidinde, sabit faz olarak nemlendirilmiş kağıt kullanılmaktadır. Birbirlerinden ayrılması amaçlanan bileşenleri içeren madde karışımı, sabit faz olarak kullanılacak kağıt üzerine çizilen bir çizgiye belirli uzaklıkta bir ya da birkaç damla şeklinde damlatılır. Sonrasında ayrılacak maddeleri içeren kağıt silindirik bir kabın içerisine yerleştirilir. Çözücü ve sabit faz ile bileşenlerin farklı dağılımları sonucu farklı hızlarda yürüme meydana gelir. 10-16 saat sonrasında kağıt, kaptan çıkarılarak çözücünün eriştiği sınır kağıt üzerinde işaretlenir ve kurutma yapılır (Skoog vd. [54]).

Eğer bileşenler renkli ise kağıt üzerinde adsorplandıkları bölgeler leke şeklinde, eğer bileşenler renksiz ise renklendirmek için farklı maddeler ilave edilerek görünür hale getirilerek gözlenir. Lekelerin merkez noktalarından başlangıç çizgisine uzaklıklar ölçülerek hesaplar yapılır. Günümüzde kağıt kromatografisinin yerini ince kağıt kromatografisi almıştır (Skoog vd. [54]).

3.2.3 İnce Tabaka Kromatografisi

İnce kağıt kromatografisinde sabit faz olarak silikajel, alüminyum oksit, alüminyum silikat ve selüloz gibi maddeler veya bu maddelerin karışımları kullanılır. Sabit faz, bahsedilen bileşenlerden bir karışım oluşturularak bir cam yüzeyine özel aparatlar kullanılarak sürülür. Kalınlığı yaklaşık 0,5 mm'dir. Yöntemin çalışma prensibi, kağıt

kromatografisinde olduğu gibidir. Bu yöntem de organik sentez laboratuvarlarında sıklıkla tercih edilen ayırma yöntemlerinden birisidir (Skoog vd. [54]).

3.2.4 Gaz Kromatografisi (GK)

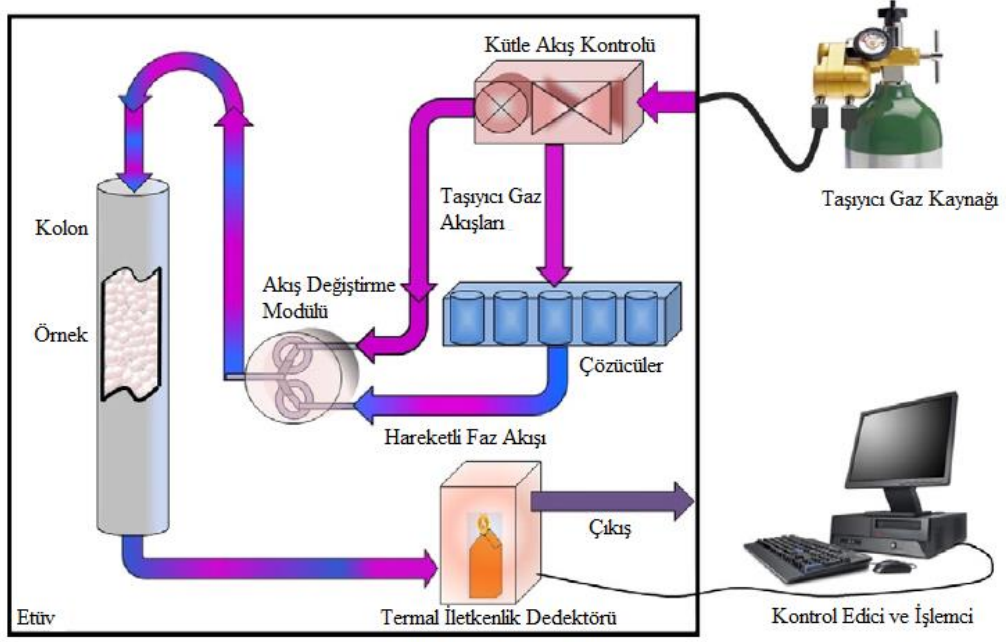
Gaz kromatografisi tekniği, analiz edilecek numunenin buharlaştırılması ve analizin gerçekleşeceği kolona enjekte edilmesine dayanır. Hareketli faz olarak kullanılan inert gaz yardımıyla madde kolon içinde taşınır ve analiz gerçekleştirilir. Gaz kromatografisindeki hareketli fazın, diğer kromatografi türlerinde kullanılan hareketli fazdan farklı olmasının sebebi, analit molekülleriyle bir etkileşiminin olmaması, sadece kolon içerisine analitin taşıma görevinde bulunmasıdır. Gaz – katı ve gaz – sıvı kromatografisi olmak üzere iki çeşidi bulunmaktadır (Skoog vd. [54]).

Gaz – katı kromatografisinde; sabit faz olarak seçilen katı maddenin üzerinde analitlerin yapılarından dolayı farklı miktarda fiziksel adsorpsiyonları sonucu tutulması esası geçerlidir. Ancak bu gaz kromatografi çeşidinin bazı eksiklikleri vardır. Örneğin; polar moleküller kısmi tutulmaya uğramalarından ve adsorpsiyonlarının doğrusal olmaması sonucu ayrılma tepelerinin kuyruk oluşturduğundan uygulama açısından kısıtlanır. Bundan dolayı, gaz – katı kromatografisi bazı düşük moleköl ağırlıklı gaz türlerinin ayrılması gibi uygulamalar dışında pek yaygınlaşmamıştır (Skoog vd. [54]).

Gaz – sıvı kromatografisi ise; inert katı madde yüzeyinde tutuklanan sıvı faz içerisinde analitin dağılması esasına dayanan bir yöntemdir. Gaz – sıvı kromatografisi kavramı ilk kez 1941’de aynı zamanda sıvı – sıvı dağılma kromatografisini geliştiren iki genç bilim insanı A. J. P. Martin ve R. L. M. Syngé tarafından literatüre kazandırılmıştır. Kromatografi konusundaki çalışmaları, Martin ve Syngé ikilisine 1952 yılında Nobel Kimya Ödülünü kazandırmıştır (Skoog vd. [54]).

3.2.4.1 Gaz Kromatografi Cihazının Bileşenleri

Şekil 3.1’de tipik bir gaz kromatografi cihazının temel bileşenleri gösterilmektedir. Yukarıdaki şekilde yer alan bazı bileşenlerin tanımları aşağıda yapılmaktadır.



Şekil 3. 1 Gaz kromatografi cihazının şematik gösterimi (Mohammadi-Jam ve Waters [37])

3.2.4.1.1 Taşıyıcı Gaz Kaynağı

Taşıyıcı gaz olarak, kimyasal inert olan helyum, argon, azot gibi gazlar kullanılır. Kullanılacak gazın seçimi, kullanılacak dedektör tipine bağlı olarak yapılır. Basınç ayarlayıcılar, göstergeler ve akış ölçerler gaz kaynağında ve gazın akış hızında yapılacak değişiklikleri gözlemlemeye yarayan diğer araçlardır. Bunlara ek olarak taşıyıcı gaz sisteminde moleküler elek kullanılarak safsızlıkları önlenir (Skoog vd. [54]).

3.2.4.1.2 Numune Enjeksiyon Sistemi

Kolonun verimliliğinin yüksek olması için, numunenin uygun hacimde ve hızlı sisteme enjekte edilmesi gerekmektedir. Hacimce fazla numunenin, sisteme yavaş enjekte edilmesi bant genişlemesine neden olur, ayrılma iyi olarak gerçekleşmez ki bu istenmeyen bir durumdur. Sisteme enjekte edilecek numune hacmi 20 μ L ile birkaç yüz nanolitre arasında değişmektedir. Buharlaştırıcı bölme numune bir septum içerisinden geçirilerek mümkün olduğunca hızlı olarak gönderilir (Skoog vd. [54]).

3.2.4.1.3 Kolon ve Etüvler

Gaz kromatografisinde dolgulu ve açık olmak üzere iki tip kolon kullanılır. Bu kolonlar borusal veya kılcal olabilmektedir. Yaygın olarak kullanılmaya başlanmasından bu yana gaz kromatografisinde sıklıkla dolgulu kolonlar tercih edilmiştir (Skoog vd. [54]).

Kolonların uzunluğu 2 m'den kısa ile 50 m'den uzun olabilmektedir. Paslanmaz çelik, cam veya teflon kolonlar kullanım bulmaktadır. Sıcaklığın sabit tutulması için kullanılan etüve değişik uzunluklardaki kolonları sığdırabilmek amacıyla, kolonlar sarmal olarak bobin haline getirilirler (Skoog vd. [54]).

Kolon sıcaklığı, çalışmaların tekrarlanabilirliğinin gerektiği durumlarda oldukça önemli bir değişkendir ve derecenin onda biri oranında kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, etüvün termostatla sıcaklık kontrolü yapılmaktadır. Optimum kolon sıcaklığı, istenilen ayrılma derecesine ve numunenin kaynama noktasına göre ayarlanmaktadır. Genel olarak optimum sıcaklık numunenin kaynama noktasına eşit veya birkaç derece üzerinde olacak şekilde, yaklaşık olarak 2-30 dakika aralığında ayrılma sağlanmaktadır. Bazı numuneler geniş aralıkta kaynama noktasına sahip olduklarından, bu gibi numunelerde sıcaklık programlaması uygulanarak; yani ayrılma sırasında sıcaklığın arttırımı basamaklı veya sürekli olarak yapılmasıyla ayrılmaları sağlanır (Skoog vd. [54]).

3.2.4.1.4 Dedektörler

Gaz kromatografisi çalışmalarında birçok farklı dedektör kullanılmaktadır. Çizelge 3.1'de gaz kromatografi çalışmalarında yaygın olarak kullanılan dedektör çeşitleri ve bu dedektörlerin çalışma hassasiyetleri verilmiştir (Skoog vd. [54]).

Çizelge 3. 1 Tipik bazı gaz kromatografisi dedektör çeşitleri ve hassasiyet miktarları (Beşergil [97])

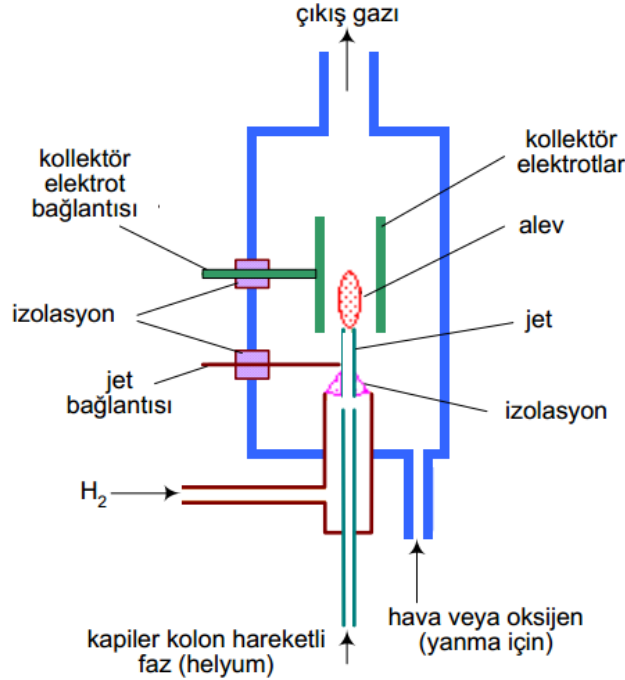
Dedektör Tipi	Çalışma Alanı	Hassasiyet
Termal İletkenlik Dedektörü (TCD)	Genel	500 pg/ml
Alev İyonizasyon Dedektörü (FID)	Hidrokarbonlar	1 pg/s
Nitrojen Fosfor Dedektörü (NPD)	N ve P içeren örnekler	10^{-11} - 10^{-12} (g/ml)

Çizelge 3.1 Tipik bazı gaz kromatografisi dedektör çeşitleri ve hassasiyet miktarları (devamı) (Beşergil [97])

Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)	Halojenli hidrokarbonlar	5 fg/s
Atomik Emisyon Dedektörü (AED)	Element seçici	1 fg
Foto İyonizasyon Dedektörü (PID)	Gaz ve Buhar Bileşikleri	0.002-0.2 µg/L

3.2.4.1.4.1 Alev İyonlaştırma Dedektörleri (FID)

Gaz kromatografisinde en yaygın biçimde kullanılan ve en genel uygulama alanına sahip olan dedektör çeşididir. Kolondan gelen karışım bir alev başlığı yardımıyla hidrojen ve hava ile karıştırılır, elektriksel bir kıvılcım yardımıyla ateşlenir. Organik bileşiklerin yakılmasıyla alevde elektrik iletkenliği oluşturan iyonların ve elektronların üretildiği bilinmektedir. Oluşan iyonlar toplayıcı elektrot üzerinde toplanarak oluşturdukları akım ($\sim 10^{-12}$ A) yüksek empedanslı bir yükselticiye gönderilerek ölçüm yapılır (Skoog vd. [54]). Şekil 3.2’de FID dedektörlerinin genel bir şematik gösterimi yer almaktadır.



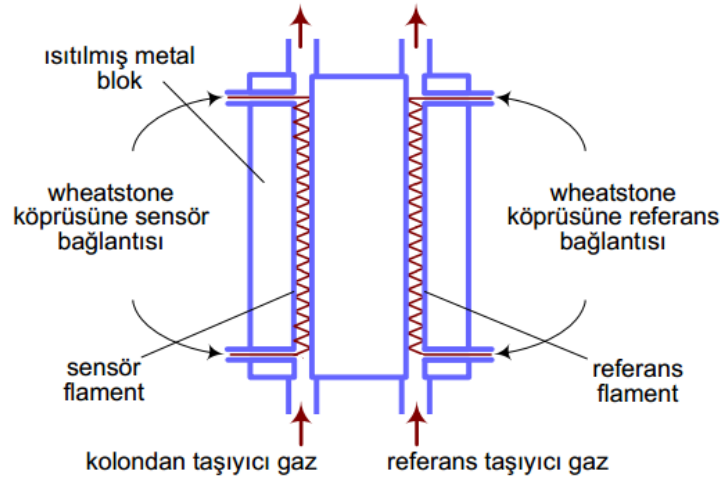
Şekil 3. 2 FID'in şematik gösterimi (Beşergil [97])

Karbonil, alkol, hakojenler ve amin gibi fonksiyonel gruplara sahip bileşikler alevle çok az veya hiç iyon oluşturmazlar. Yanmayan gazlara (H₂O, CO₂ ve SO₂ gibi) duyarsız olması; su, azot veya kükürt ile kirlenmiş olmasına rağmen organik numune analizinde, dedektör analize devam eder, bu sebeple en genel ve en uygun dedektörlerden birisi olarak kabul edilir. Yine kullanım kolaylığı ve kolay bozulmaması en büyük avantajlarıdır. En büyük dezavantajı ise numuneyi yok etmesidir (Skoog vd. [54]).

3.2.4.1.4.2 Termal İletkenlik Dedektörleri (TCD)

Bir diğer ismi katarometre olan termal iletkenlik dedektörü gaz kromatografisi çalışmalarında ilk kullanılan dedektör çeşitlerinden biri olduğu bilinmektedir. Analiz sırasında akan gaz içerisinde bulunan analit moleküllerinden kaynaklanan ısıl iletkenlik değişimlerini baz alır. Bu dedektör tipinde, duyarlı bölüm elektrikle ısıtılan ince bir platin, altın, tungsten tel veya yarı iletken bir termistördür ve sabit elektrik gücünde sıcaklığı çevresindeki gazın termal iletkenliğine bağlıdır (Skoog vd. [54]).

Şekil 3.3'te TCD dedektör çeşitlerinin genel bir şematik gösterimi bulunmaktadır.



Şekil 3. 3 TCD'nin şematik gösterimi (Beşergil [97])

Kromatografi uygulamalarında sıklıkla iki dedektör beraber kullanılmaktadır. Bunlardan birincisi taşıyıcı gazı incelerken, diğeri taşıyıcı gaz ve numune karışımını inceler. Bu sistem enjeksiyon odasının ilerisinde bulunan gaz akış yoluna ve kolonun çıkışına dedektörlerin yerleştirilmesiyle kurulur. Bu sayede taşıyıcı gazın termal iletkenliği

sinyallerden çıkarıldığından, elektrik gücü, basınç ve akış hızı gibi parametrelerden gelecek etkiler en aza indirgenmiş olur (Skoog vd. [54]).

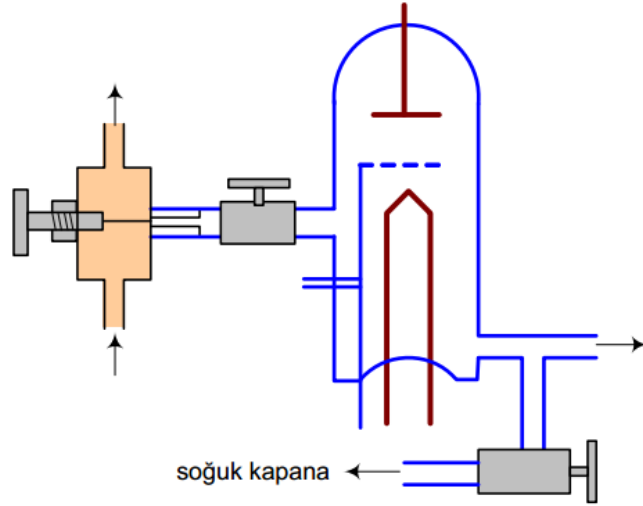
İkili dedektör kullanılan sistemlerde dirençlerin karşılaştırılmasında Wheatstone köprüsü kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Hidrojen ve helyum gazlarının termal iletkenlikleri diğer taşıyıcı gazlar ile karşılaştırıldığında altı – on kat arası değişen değerlerde fazla oldukları bilinmektedir. Analiz edilen organik maddelerin miktarları çok az olsa dahi, taşıyıcı gazın ısı iletkenliğinde azalma ve dedektörde ısınma gözlenmektedir. Bunların önüne geçebilmek amacıyla termal iletkenlik dedektörleriyle analiz yapılırken taşıyıcı gaz olarak hidrojen veya helyum gazı tercih edilmelidir (Skoog vd. [54]).

Avantajları; basitliği, geniş aralıkta analiz kabiliyeti, organik ve anorganik molekül türlerine duyarlılığı ve en önemlisi numuneyi yok etmemesi olarak sayılabilir. Dezavantajı olarak ise düşük duyarlılığı söylenebilir. Kılcal kolon kullanılan analizlerde sarf edilen numune miktarı çok az olduğundan termal iletkenlik dedektörleri düşük duyarlılıkları nedeniyle tercih edilmezler (Skoog vd. [54]).

3.2.4.1.4.3 Termiyonik Dedektörler (TID)

Bir filamentin ısıtılmasıyla elektronlar üretilir ve bu elektronların uygun bir potansiyel uygulanarak hızlandırılmasıyla ilerledikleri yol üzerindeki gaz moleküllerini iyonlaştırabilmektedir. Termiyonik dedektörler bu mantık üzere çalışırlar. Azot ve fosfor içeren bileşiklere karşı seçicilik göstermektedirler. Duyarlılıkları alev iyonlaştırma dedektörü ile karşılaştırıldığında azot içeren bileşiklere seçicilikleri 50 kat, fosfor içeren bileşiklere seçicilikleri ise 500 kat daha hassastır. Fosforlu pestisitlerin analizinde, termiyonik dedektörler sıklıkla tercih edilirler (Skoog vd. [54]).

Şekil 3.4'te TID dedektörlerinin genel cihaz şeması gösterilmektedir.



Şekil 3. 4 TID'in şematik gösterimi (Beşergil [97])

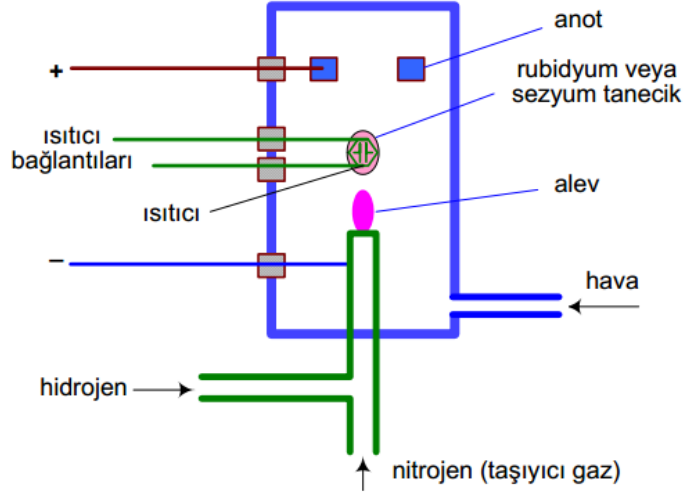
3.2.4.1.4.4 Nitrojen-Fosfor Dedektörü (NPD)

Azot-fosfor dedektörü, 10-12 g/mL fosfor ve 10-11 g/mL azot ölçümü yapabilecek hassasiyette, FID'e benzeyen ancak çalışma prensibiyle FID'den ayrılan özel seçici bir dedektör çeşididir (Beşergil [97]).

Fosforlu pestisitlerin tayininde oldukça sık kullanım bulmaktadır. FID'den farklılığı olarak rubidyum veya sezyum klorür (alkali klorürler) taneciktir. Taneciğin bulunduğu kısımda H₂ ve N₂ gazlarının karışımı sağlanmaktadır (Beşergil [97]).

Nitrojen-fosfor dedektörlerine ait genel şematik gösterim Şekil 3.5'te verilmiştir.

Hem azot hem de fosfor analiz edilmek istendiğinde, kullanılan hidrojen gazı akımı oldukça düşük tutulur. Dedektörün sadece fosfor seçici olması isteniyorsa hidrojen gazı akımı artırılır (Beşergil [97]).



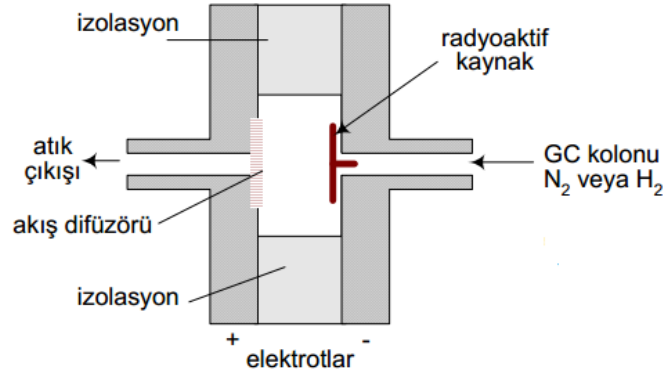
Şekil 3. 5 NPD'nin şematik gösterimi (Beşergil [97])

3.2.4.1.4.5 Elektron Yakalama Dedektörü (ECD)

Kolon içerisinden gelen akım bir beta vericiden geçirilerek, taşıyıcı gazın (genellikle azot gazı kullanılır) iyonlaşmasını ve elektron açığa çıkarması sağlanır. Eğer ortamda herhangi bir organik madde yoksa sabit bir akım oluşur. Eğer ortamda organik madde varsa, taşıyıcı gazın iyonlaşarak oluşturduğu elektron, organik madde tarafından alınacağından akım ilk duruma göre daha düşük olur, akım farkı ölçülerek sinyal oluşturulur (Beşergil [97]).

FID kadar hassasiyeti mevcuttur. Aminler, alkoller ve hidrokarbonları düşük hassasiyeti peroksitler, nitro grupları ve halojenli bileşiklere karşı yüksek hassasiyet gösterir (Beşergil [97]).

ECD dedektörlerinin şematik gösterimi Şekil 3.6'da verilmiştir.



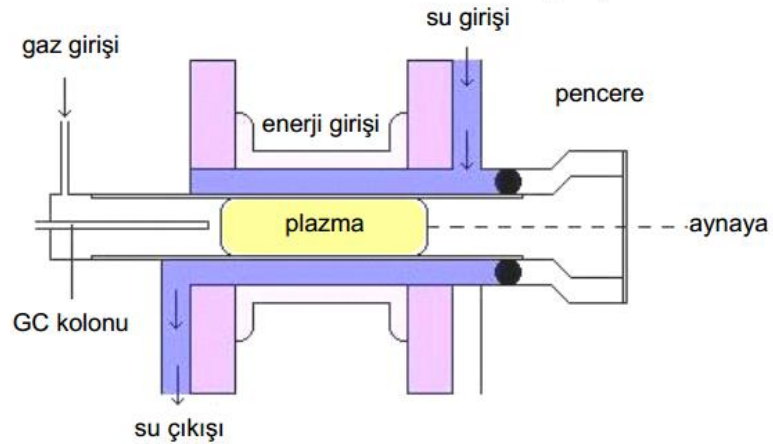
Şekil 3. 6 ECD'nin şematik gösterimi (Beşergil [97])

3.2.4.1.4.6 Atomik Emisyon Dedektörü (AED)

Kısmen iyonlaşmış plazma kullanılması, AED'nin FID'den farklılaşmasını sağlar. Element seçici dedektörlerdir. Plazma kullanılarak örneğin tüm elementlerinin iyonlaştırılması esasına dayanır (Beşergil [97]).

Kolondan gelen akımı plazma bölgesine ileten kısım, mikrodalga odacığı ve soğutma sistemi olmak üzere üç temel bileşenden oluşmaktadır (Beşergil [97]).

AED dedektörlerinin genel cihaz şeması Şekil 3.7'de verildiği gibidir.



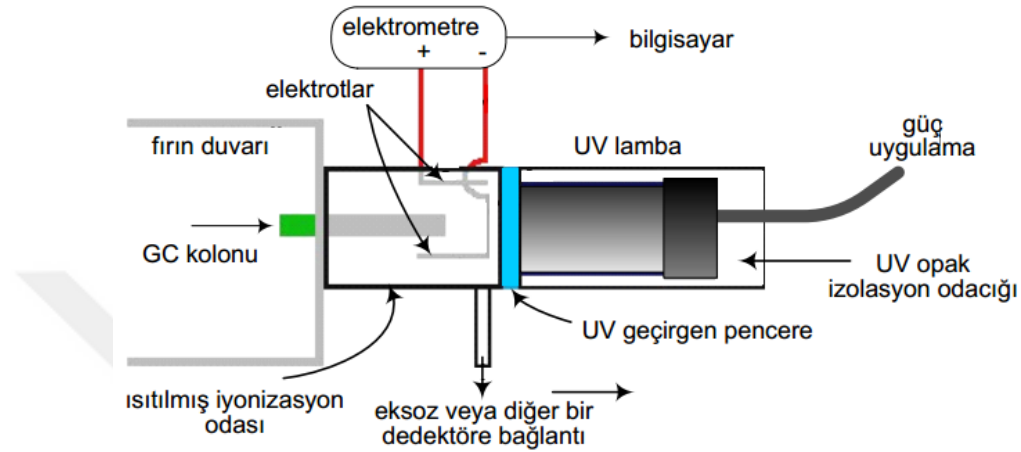
Şekil 3. 7 AED'nin şematik gösterimi (Beşergil [97])

3.2.4.1.4.7 Foto İyonizasyon Dedektörü (PID)

Bu tip dedektörler, yüksek enerjiye sahip fotonların moleküllere gönderilmesiyle pozitif yüklü iyonların oluşturulması mantığıyla çalışırlar. Genellikle UV (mor ötesi) ışık

kullanılarak iyonlaştırma sağlanır. Kolondan gelen moleküller yüksek enerjili fotonlar yardımıyla bombardımana uğrattılır, UV ışığın absorplanmasıyla pozitif yüklü iyonlar oluşur. Oluşturulan iyonlar bir elektrotta toplanır, oluşan akım yükseltilerek okuyucuya gönderilir (Beşergil [97]).

PID dedektörlerinin cihaz şemaları Şekil 3.8’de verildiği gibidir.



Şekil 3. 8 PID'nin şematik gösterimi (Beşergil [97])

3.3 Ters Gaz Kromatografisi (TGK)

TGK, GK ya benzer olarak fırın, kolon, çözücü haznesi, dedektör ve akış kontrol denetleyecisi ve kontrol edici ve işlemci olarak bilgisayardan oluşmaktadır. Ancak kolon olarak GK'dan oldukça farklıdır. TGK çalışmalarında cam tüp, paslanmaz çelik, bakır ve teflon kolonlar kullanılmıştır [55], [56], [57], [58], [59]. TGK'nın GK'den temel farklılığı mobil ve sabit fazların türüdür. GK'da özellikleri bilinen maddeler sabit faz olarak kullanılırken, TGK'da özellikleri araştırılacak olan malzemeler kolona sabit faz olarak yerleştirilir. TGK'da sabit faz, kristal toz, amorf bileşik, lifli bileşik ya da viskoz sıvı olabilmektedir. Özel bir numune hazırlama metodunun kullanılmayışı, TGK'nın en önemli avantajı olarak sayılabilir. Diğer yüzey enerji analiz metodlarıyla karşılaştırıldığında çok az miktarda çözücü kullanılmaktadır (Stapley vd. [60]). Bu yüzden yarı katılarda dahil olmak üzere, katı formlarının pek çok çeşidi kolaylıkla, hızlı ve etkili bir şekilde TGK yöntemiyle karakterize edilebilmektedir (Mohammadi-Jam ve Waters [37]).

TGK tekniğinde sabit fazın özelliklerini araştırmak maksadıyla, iyi karakterize edilmiş bir gaz veya uçucu bileşiğin buharı inert taşıyıcı gaz yardımıyla sabit faz üzerinden geçirilir. Uçucu bileşik çözücü molekül olarak isimlendirilir. Polarite, asidite, moleküler alan ve elektron donör/akseptör sayıları gibi farklı karakterdeki farklı çözücüler kullanılmaktadır. Özellikleri iyi bilinen bu çözücü molekülleri ile sabit faz arasındaki etkileşimlerle belirlenen alıkonma süreleri analiz edilerek, sabit fazın analizi yapılır. Çözücü kolon içerisinde sabit akış hızında yüksek saflıkta inert gazlar kullanılarak taşınır. En sık kullanılan gazlar; helyum, argon ve azot gazıdır. TGK analizlerinde, sabit faz yüzeyinde çözücü moleküllerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon dengelerinin kurulduğu farzedilir. Bu denge puls tekniği veya frontal mod ile sağlanır [37], [61].

Puls tekniğinde, belirli hacimdeki kolona enjekte edilerek, taşıyıcı inert gaz yardımıyla analiz edilen malzeme ile temas etmesi sağlanır. Puls tekniği, adsorpsiyon dengesine çabuk ulaşan sistemler için uygundur, ancak bazen dengeye ulaşmak uzun sürebilir, bu gibi durumlarda frontal mod kullanılır. Frontal modda, çözücü kolona denge kurulana kadar gönderilir. Daha uzun deney zamanı gerektiğinden elde edilen pik oldukça geniş olmaktadır. Puls tekniğinde alıkonma değeri, pik maksimumu okunarak; frontal modda ise alıkonma değeri pikin dönüm noktası göz önünde bulundurularak belirlenir [37], [62].

GK'nde olduğu gibi mobil faz ile sabit faz arasındaki etkileşimler, mobil faz olarak kullanılan çözücünün kolondan geçmesiyle gerçekleşir. Bu etkileşimlerin büyüklüğü ve özellikleri mobil fazın hızını etkiler ve devamında alıkonma süresinde farklılıklar gözlenir. Örnek olarak, alıkonma hacmi, kolon içerisindeki örnek üzerinde çözücü moleküllerinin adsorpsiyonunun niteliğinin ve miktarının bir ölçüsüdür (Mohammadi-Jam ve Waters [37]).

GK'nde analiz edilecek belirli bir hacimdeki gaz veya sıvı haldeki karışım, özellikleri bilinen bir malzeme ile kaplanmış oldukça uzun kolon içerisine gönderilir. Karışımdaki bileşenlerin sabit faz ile etkileşimlerinin farklılığı kolondan geçerken ayrılmalarına sebep olur. Ancak TGK'da her enjeksiyonda sadece bir çözücünün alıkonma davranışı, numunenin yerleştirildiği; GK'ya göre kısa kolon içerisinde incelenir (Mohammadi-Jam ve Waters [37]).

Seçicilik ve duyarlılık dedektör seçiminde öne çıkan iki önemli faktördür. TCD, karışımdaki farklı termal iletkenlik değerlerine sahip bileşenlerin termal iletkenlik farkları esasına dayalı olarak çalışır. Çok çeşitli malzemelerin analizinde kullanılabilir. FID ise organik moleküllerin konsantrasyonunu; iyonlarının oluşması ve parçalanması yoluyla ölçer. Pek çok hidrokarbon için yüksek hassasiyete sahip olduğu halde, su FID ile detekte edilemez. Farklı dedeksiyon metodlarının avantajlarını bir arada kullanabilmek amacıyla TGK, birden fazla sayıda dedektörden oluşacak şekilde tasarlanır. Literatürde TCD ve FID birlikte kullanılarak yapılan çalışmalara rastlanmaktadır (Newell vd. [63]). Yine çok bileşenli çözeltilerin analizinde bu iki dedektör beraber kullanılmıştır [37], [64].

TGK analizleri iki kromatografik koşulda gerçekleştirilebilir: sonsuz seyreltiklikte ve sınırlı konsantrasyonda. Sonsuz seyreltiklik sıfır yüzey kaplama olarak da isimlendirilir, katı formdaki partiküllerin ısı sorpsiyonları ve yüzey enerjilerinin incelenmesi için oldukça uygundur (Thielmann vd. [65]). Sonsuz seyreltiklikte gerçekleştirilen analizlerde, sisteme çok az miktarda çözücü gönderilerek sonsuz seyreltiklikte çalışma ortamı sağlanır. Çözücü moleküllerinin bir diğer ifadeyle adsorbatların miktarı az olduğundan, etkileşimlerin sadece yüzeydeki yüksek enerjili alanlarda gerçekleştiği, düşük enerjili bölgelerdeki etkileşimlerin ise ihmal edilebilir olduğu kabul edilir. Yüksek hassasiyetli TGK dedektörleri (yaklaşık olarak 10^{-9} mol e kadar çalışma imkanı sunarlar) deneylerin sonsuz seyreltiklikte yapılabilmesine olanak tanımaktadırlar (Sen [66]). TGK'nın bu modu, termodinamik parametrelerin belirlenmesinde mükemmel bir metod olarak TGK deneylerinin çoğunda bu şartlar altında çalışma tercih edilmektedir [62], [67], [68]. İdeal şartlarda çözücü-çözücü etkileşimleri hesaba katılmadığından Henry Kanunu geçerlidir (Mukhopadhyay ve Schreiber [67]). Bu yüzden, lineer adsorpsiyon isotermi ve simetrik kromatografik pikin elde edilmesi beklenir [62], [63], [64], [65], [66], [67], [68], [69]. Örneğin; alkanların, sabit faz ile etkileşimleri sonucu simetrik piklerin kromatografik diyagramı elde edilir (Papirer vd. [26]). Bu metotta ölçülen değer, net alıkonma süresidir, yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni, yüzeylerin asit veya baz özellikleri, yüzey polarlığı, aktivite katsayıları, Flory-Huggins termodinamik etkileşim parametreleri, adsorpsiyon serbest enerjileri ve yüzey heterojenitesi, yüzey aktivitesi ve adsorpsiyon entropileri gibi fizikokimyasal

özelliklerin bulunmasını sağlar [24], [37], [70], [71], [72], [73], [74], [75], [76], [77], [78], [79], [80], [81], [82].

Adsorpsiyon izotermelerinin klasik volumetrik analizlerle analiz edilemeyeceği durumlarda sınırlı konsantrasyon TGK yöntemi makul ve uygun olmaktadır (Jagiello vd. [83]). Adsorbatın sınırlı konsantrasyonu, kromatografik sisteme yüksek miktarda çözücü moleküllerinin gönderilmesiyle sağlanır. Gönderilen çözücü molekülleri, yüzeyin tüm bölgeleriyle etkileşime girer ve sonsuz seyreltik TGK'da elde edilen bilgileri tamamlayıcı veri sağlar (Tijburg vd. [84]). Katıların yüzey enerji heterojenitesini hesap edilirken karşılaşılabilecek güçlüklerle başedebilmek için uygulanabilir (Balard [85]). Sınırlı konsantrasyon TGK'si malzemelerin, adsorpsiyon entalpi ve entropileri, yüzey alanı ve porozitesi gibi özelliklerini hesaplama amacıyla kullanılır [24], [37], [65].

Diğer volumetrik ve gravimetrik metodlarla karşılaştırıldığında, geniş sıcaklık aralığında çalışabilme imkanı sunduğundan dolayı TGK üstün gelmektedir (Sen [66]). Yine katı yüzeylerin enerjilerini belirlemede kullanılan diğer teknikler ile karşılaştırıldığında, hem yüksek hemde düşük çözücü buhar basınçlarında TGK hızlı, etkin ve yüksek doğrulukta sonuç vermektedir [37], [86].

3.3.1 TGK Metodu ile Termodinamik Etkileşimlerin 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 [7], [87], [88], [89].

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

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

TGK yönteminde yüksek molekül ağırlıklı bileşikler durucu faz olarak kullanılır ve özellikleri bilinen ve standart bileşik olarak adlandırılan maddeler buhar haline geçirilerek taşıyıcı gaz yardımıyla kolonun içine sevk edilir. TGK yönteminden elde edilen spesifik alıkonma hacminin V_g^0 logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) arasında grafik çizilirse elde edilen grafik alıkonma diagramı olarak bilinir. Sıvı kristalin, bu sıcaklık aralığında, bir faz değişimi söz konusu değilse alıkonma diagramı düz bir çizgi şeklindedir.

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

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

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

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

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

χ 'ın konsantrasyona oldukça bağımlı olduğu bazı sistemler için χ 'ın gerçek tanımı terk edilmekte ve χ 'ın v_2 ile ilişkisi olan yeni bağıntılar türetilmektedir. Flory-Huggins teorisi çalışılan malzemelerin birçok özelliğini belirlenmesi için anlaşılabilir ve açık bir model olma özelliğini hala korumaktadır. Son zamanlarda önerilen ve kantitatif açıdan daha başarılı olan teoriler bu model kadar basit değildirler.

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

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

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

Spesifik alıkonma hacminin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerden, eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında sistem dengeye ulaşmış olduğu düşünülebilir. Bu yüzden bu doğrusal eğrilerinin eğiminden çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları hesaplanabilir.

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

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

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

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

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

Burada M_1 , çözücünün molekül ağırlığıdır.

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

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

bağıntısı ile bulunabilir.

3.3.2 TGK Metodu ile Yüzey Özelliklerinin Belirlenmesi

TGK yöntemi son zamanlarda sıvı kristallerin termodinamik ve yüzey özelliklerinin belirlenmesinde de kullanılmaya başlamıştır. 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 olan alıkonma hacmi V_N yardımıyla hesaplanabilir.

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

Bu eşitlikte, Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi; t_R , çözücü için alıkonma zamanı; t_A , hava için alıkonma zamanı; T , taşıyıcı gazın akış hızının ölçüldüğü sıcaklık; T_f , termometreden okunan ortam sıcaklığı; J , basınç düzeltme faktörüdür [2], [90].

Yüzey karakterinin belirlenmesinde sıklıkla dağıtıcı yüzey özelliklerini ve/veya asit-baz özelliklerini tanımlayan parametreler kullanılır. Serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni γ_S^D ve spesifik etkileşim parametreleri, sıvı kristal yüzey özelliklerini sayısal olarak ifade edebilmek için elektron alıcı veya elektron verici olarak tanımlanır.

Serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni, materyallerin yüzeylerinde oluşan apolar etkileşimler ve diğer içeriklerin belirlenmesinde çok önemli bir parametredir. Yüzey karakteristiğinin önemli etkileri maddenin yapıştırıcı özelliği, kaplama yeteneği, geçirgenliği, aşındırıcı özelliğidir. Absorplanan ve absorplayıcı sisteminde moleküller arası etkileşimler dağıtıcı ve spesifik olabilir (Kiselev [91]).

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

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

eşitliği yazılabilir.

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

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

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

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

Yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni Dorris-Gray ve Fowkes metotlarıyla tanımlanmaktadır [92], [93]. n-Alkanlar için, zincirdeki C sayısı arttıkça adsorbsiyon enerjisi artar. Dorris ve Gray'e göre, artış miktarı $\Delta G_{A[CH_2]}$, bir metilen grubunun adsorbsiyon enerjisine karşılık gelir:

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

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

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

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

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

$$\gamma_{L[CH_2]} = 35.6 + 0.058(293.2 - T) \quad (3.15)$$

bulunur.

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

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

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

Burada T , kolon sıcaklığı; K , sabittir.

Böylece verilen eşitlikler eşitlenirse, Fowkes tarafından önerilen hesaplama aşağıdaki gibidir (Kamdem [94]).

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

Burada a , çözücünün absorplayıcı molekül üzerinde işgal ettiği bölge; γ_S^D , çözücünün serbest yüzey enerjisinin dağılıma bileşeni; K'' , sabittir. n-Alkan serileri için, $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{0.5}$ grafiklerinden elde edilen lineer doğrunun eğimi bize $2N(\gamma_S^D)^{0.5}$ değerini verir. Apolar çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri literatürden alınmıştır [67], [93], [94]. Bu çalışmada kullanılan $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri Çizelge 3.2'de verilmiştir.

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

Çözücüler	$a(x10^{-10} m^2)$	$\gamma_L^D (mJ / m^2)$	$a(\gamma_L^D)^{0.5} (m^2 (mJ / m^2)^{0.5})$
n-Hekzan	51,5	18,4	$2,21 \times 10^{-18}$
n-Heptan	57,0	20,3	$2,57 \times 10^{-18}$
n-Oktan	62,8	21,3	$2,90 \times 10^{-18}$
n-Nonan	69,0	22,7	$3,28 \times 10^{-18}$
n-Dekan	75,0	23,4	$3,63 \times 10^{-18}$

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

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

$V_{N,n}$, polar çözücünün çalışılan sıcaklıktaki net alıkonma hacmi; $V_{N,ref}$, apolar çözücünün lineer denkleminden polar çözücünün $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri konularak hesaplanan net alıkonma hacmidir [95], [96].

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

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

Çözücüler	$a(x10^{-10} m^2)$	$\gamma_L^D (mJ / m^2)$	$a(\gamma_L^D)^{0.5}$ ($m^2 (mJ/m^2)^{0.5}$)	AN^* (kJ/mol)	DN (kJ/mol)
DKM	31,5	27,6	$1,65 \times 10^{-18}$	16,4	0,0
TKM	44,0	25,9	$2,24 \times 10^{-18}$	22,7	0,0
THF	45,0	22,5	$2,13 \times 10^{-18}$	2,1	84,0
EA	48,0	19,6	$2,13 \times 10^{-18}$	6,3	71,8
A	42,5	16,5	$1,73 \times 10^{-18}$	10,5	71,4

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

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

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

Entalpinin spesifik etkileşimi, incelenmiş yüzey ve çözünen arasındaki hem yüzeyin hem de incelenen molekülün asit-baz özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

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

K_A ve K_D parametreleri incelenen yüzeyin elektron alıcı veya elektron verici gibi davranabilme yeteneğini tanımlar. AN^* ve DN sırasıyla çözünen için Guttman'ın elektron alıcı ve verici sayısını tanımlar.

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



DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Bu çalışmada kullanılan çözücüler; Merck'ten tedarik edilen hekzan (Hk), heptan (Hp), tetrahidrofuran (THF), triklorometan (TKM), diklorometan (DKM), n-oktan (O), n-nonan (N), n-dekan (D), tridekan (TD), dodekan (DD), undekan (UD), etil asetat (EA), n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs), ter-butil asetat (tBAs), n-propil benzen (nPB), izopropil benzen (iPB), etil benzen (EB), klor benzen (KB), aseton (A) ve toluen (T)'dir.

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

Bu çalışmada durucu faz olarak; 4-[4-((S)-sitroneliloksi)benzoiloksi]benzoik asit (SBBA) sıvı kristali kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Cihazlar

4.2.1 Gaz Kromatografi Cihazı

Bu çalışmada Hewlett-Packard 6890 N Model, gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır. Bir gaz kromatografi cihazı genel olarak taşıyıcı gaz, örnek giriş (enjeksiyon) kısmı, kolon ve dedektör olmak üzere dört ana kısımdan oluşur.

4.2.1.1 Taşıyıcı Gaz

Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak Ucar Union Carbide marka helyum gazı kullanılmıştır. Habaş marka helyum tüpü üzerine Hewlett Packard marka manometre başlığı takılarak

kullanılmıştır. Taşıyıcı gazın debisi deneysel olarak taşıyıcı gazın akış hızının 6 mL/dak'nın altında olduğu durumlarda, akış hızı ile alıkonma hacminin değişmediği saptandığından, taşıyıcı gazın akış hızı 3-4 mL/dak arasında tutulmuştur.

4.2.1.2 Örnek Girişi

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

4.2.1.3 Kolon

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

4.2.1.3.1 Sabit Fazın Hazırlanması

Fazla miktardaki durucu faz, destek katısının tanecikleri arasında toplanarak kolonun verimli çalışmasını engellemektedir. Bu nedenle durucu fazın miktarı, destek katısı üzerinde bir film tabakası oluşturacak şekilde ayarlanır. Durucu fazın miktarı ağırlıkça destek katısının %30'unu geçtiği zaman verimlilik hızla düşer.

Bu çalışmada durucu faz SBBA 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 sıvı kristal kaplanmıştır. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılmış diğer ucundan huni yardımıyla ve titreşim uygulayarak üzeri sıvı kristal 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 ~%4,95 oranında SBBA kaplanarak kolon dolgusu hazırlanmıştır. Kolona doldurulan sıvı kristalin toplam kütlesi $w=0,059$ olarak bulunmuştur.

4.2.1.4 Dedektör

Bu çalışmada TCD dedektörü kullanılmıştır.

4.2.2 Polarizasyon Mikroskobu

Sentezlenen sıvı kristal bileşiminin faz geçiş sıcaklıkları, mesofaz tipi ve tekstür özellikleri, 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.

4.2.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

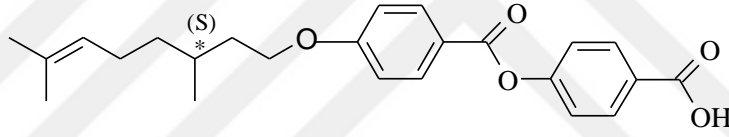
Bu alışmada, Perkin-Elmer DSC-7 model bir cihaz kullanılmıştır.



SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 Mezomorfik Özellikler

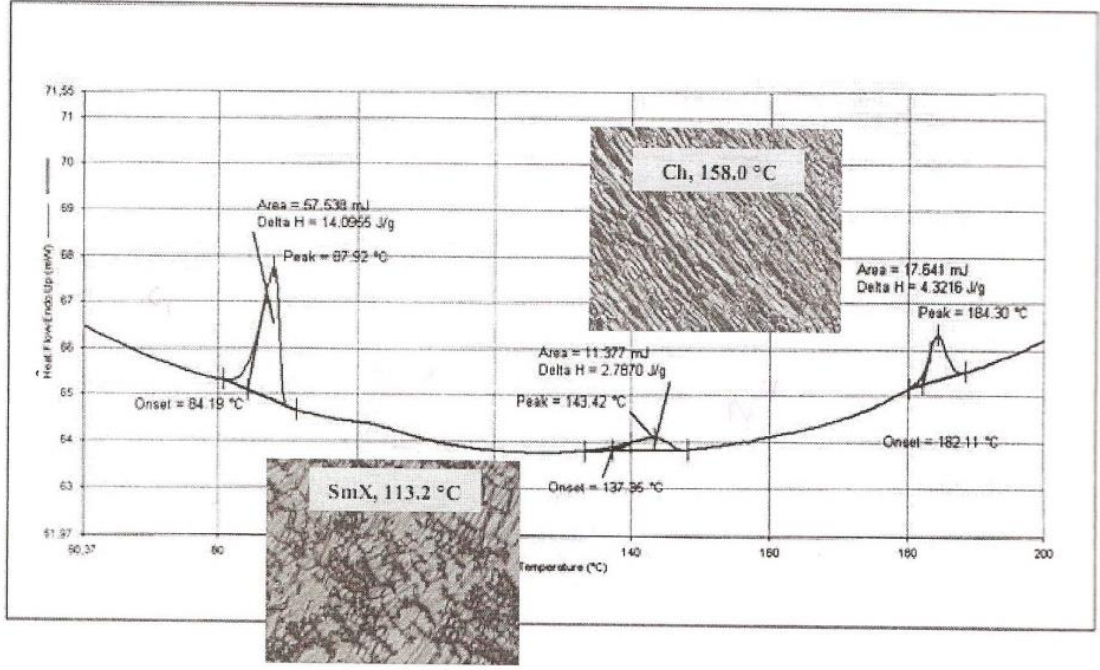
SBBA sıvı kristalinin mezomorfik özellikleri PM ve DSC cihazlarıyla incelenmiştir. Şekil 5.1'de SBBA sıvı kristalinin molekül formülü, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri verilmiştir [98].



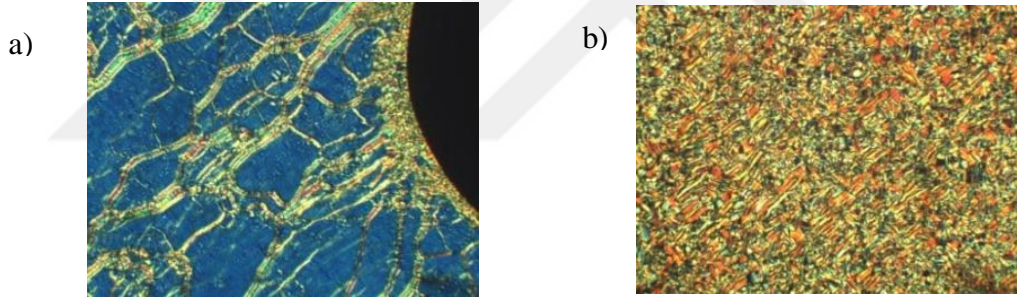
Bileşik	T °C (ΔH kJ/mol)
SBBA	K 88 [5.6] SmC* 143 [1.1] N* 184 [1.7] Iso

Şekil 5. 1 Sıvı kristalin molekül yapısı ve faz geçiş sıcaklıkları [98]

PM sonuçlarına göre Katı faz-Simektik C, Simektik C-Nematik faz ve Nematik faz-Sıvı faz geçişleri sırasıyla; 88 °C, 143 °C ve 184 °C olarak bulunmuştur. Şekil 5.2'de ise SBBA sıvı kristalinin DSC termogramı verilmiştir. DSC termogramından sıvı kristalinin Katı faz-Simektik C, Simektik C-Nematik faz ve Nematik faz-Sıvı faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 87,92 °C, 143,42 °C ve 184,3 °C olarak belirlenmiştir. Şekil 5.3'te ise SBBA sıvı kristalinin soğutma yönünde PM tekstürleri gösterilmektedir.



Şekil 5. 2 SBBA sıvı kristalinin DSC termogramı



Şekil 5. 3 SBBA sıvı kristalinin soğutma yönünde gözlenen polarizasyon mikroskobu mesofaz tekstürleri, (a) Nematik faz tekstürü, (b) Simetik C fazı tekstürü

5.2 SBBA Sıvı Kristalinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TKG ile İncelenmesi

SBBA sıvı kristalinin izomerleri ayırma gücünü, dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesini ve faz geçiş sıcaklıklarını gözlemleyebilmek için çözücülerin sıvı kristal üzerindeki alıkonma diyagramları elde edilmiştir. Bunun için, kolondan 35-70°C arasında 5'şer derece aralıklarla, 70-90°C arasında 2'er derece aralıklarla ve 90-220°C arasında 5'er derece aralıklarla n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs) izomerleri geçirilmiştir. Asetat ve alkol izomerleriyle çalışmamızın sebebi, faz geçişlerinin bu çözücülerle çok net görülmesidir. Bu çözücülerin spesifik alıkonma

hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 3.1' den hesaplanmış ve 35-220°C sıcaklık aralığındaki elde edilen değerler Çizelge 5.1'de verilmiştir. Çözücülerin LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden elde edilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5. 1 n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)'ın SBBA sıvı kristali üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

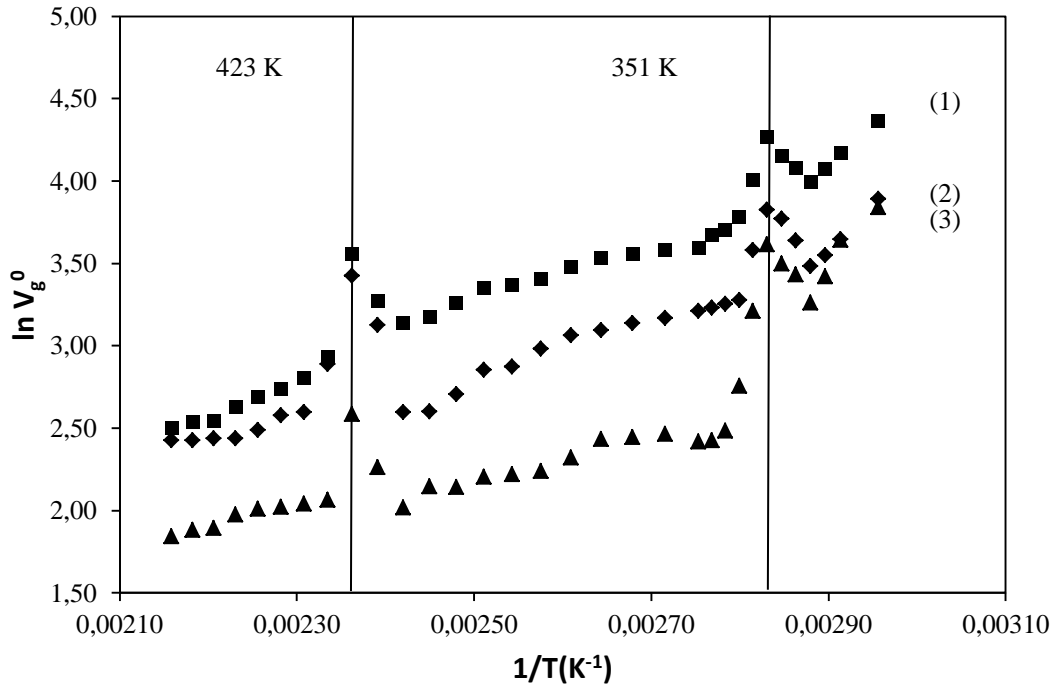
t(°C)	nBAs	iBAs	tBAs
35	295,32	180,71	107,83
40	238,67	143,11	101,62
45	209,35	107,20	83,05
50	157,77	90,95	73,88
55	122,32	69,60	67,97
60	105,21	61,18	59,77
65	78,65	48,93	46,60
70	64,89	38,32	38,19
72	58,86	34,84	30,59
74	54,31	32,55	26,11
76	59,35	38,06	30,97
78	63,50	43,50	33,12
80	71,38	45,76	37,12
82	54,79	35,82	24,80
84	43,94	26,49	15,75
86	40,63	25,84	12,01
88	39,33	25,29	11,33
90	36,40	24,80	11,23
95	36,05	23,80	11,76
100	35,02	23,05	11,52

Çizelge 5.1 n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)'ın SBBA sıvı kristali üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 (devamı)

105	34,24	22,10	11,39
110	32,44	21,37	10,19
115	30,15	19,72	9,39
120	29,14	17,67	9,19
125	28,56	17,36	9,05
130	25,98	14,94	8,52
135	23,92	13,48	8,56
140	23,06	13,45	7,52
145	26,41	22,75	9,62
150	35,04	30,70	13,25
155	18,77	18,00	7,87
160	16,54	13,43	7,70
165	15,42	13,16	7,56
170	14,75	12,05	7,46
175	13,84	11,42	7,20
180	12,74	11,47	6,44
185	12,64	11,33	6,57
190	12,20	11,30	6,31
195	11,74	10,89	6,20
200	12,06	9,74	6,38
205	10,82	9,58	6,42
210	10,92	9,62	6,64

Çizelge 5.1 n-butil asetat (nBAs), izobutil asetat (iBAs) ve ter-butil asetat (tBAs)'ın SBBA sıvı kristali üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 (devamı)

215	10,86	9,11	6,71
220	9,39	8,28	6,76



Şekil 5. 4 Çözücülerin SBBA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları (1) nBAs, (2) iBAs ve (3) tBAs

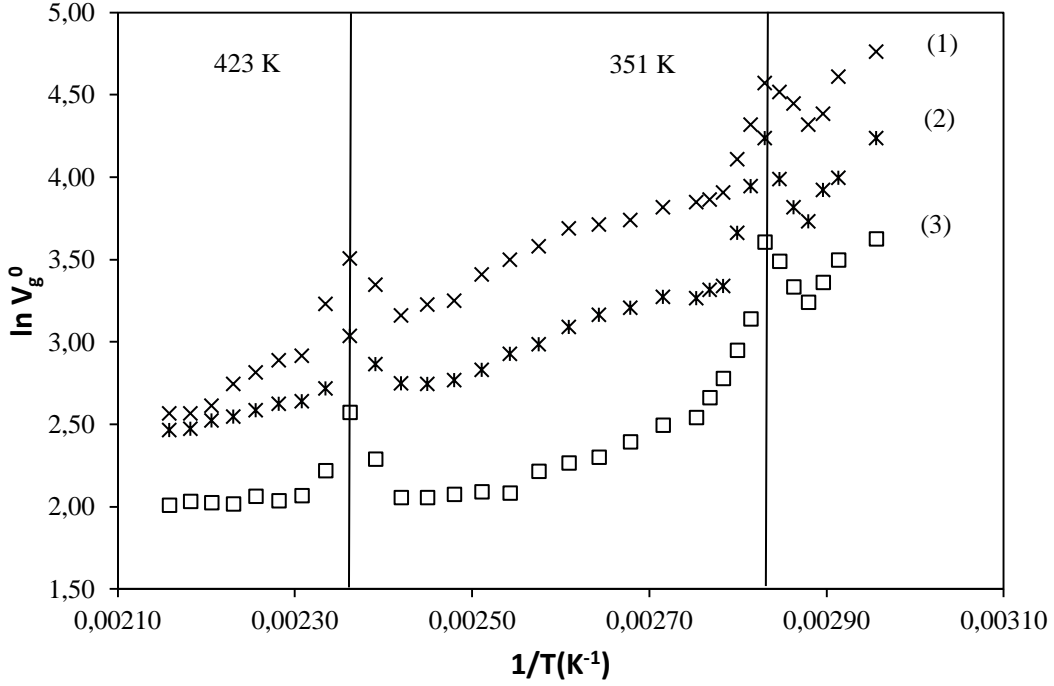
PM ile 184 °C'de, DSC ile 184,3 °C'de gözlenen Nematik faz-Sıvı faz geçişi 35-200 °C aralığında kullanılan asetat izomerleri ile tam olarak tespit edilemediğinden, alkol izomerlerinin çalışma sıcaklık aralığı 35-190 °C arası seçilmiştir. Alkol izomerlerinin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 , Eşitlik 3.1' den hesaplanmış ve 35-190°C sıcaklık aralığındaki elde edilen değerler Çizelge 5.2'de verilmiştir. Çözücülerin LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden elde edilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5. 2 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

t(°C)	nBAI	iBAI	tBAI
35	486,62	279,57	77,91
40	418,00	250,88	70,29
45	293,31	165,20	60,89
50	212,52	144,84	54,36
55	182,32	120,17	50,61
60	162,08	88,11	42,28
65	116,85	69,31	37,64
70	100,42	54,31	33,08
72	80,35	50,43	28,90
74	75,23	41,76	25,60
76	85,23	45,49	28,05
78	91,42	54,00	32,83
80	96,51	69,31	36,87
82	75,00	51,64	23,15
84	60,81	38,98	19,09
86	49,71	28,20	16,10
88	47,63	27,59	14,37
90	46,90	26,19	12,70
95	45,41	26,39	12,12
100	42,10	24,75	10,95
105	40,90	23,71	9,98
110	39,99	21,97	9,65

Çizelge 5.2 n-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) spesifik alıkonma hacimleri V_g^0 (devamı)

115	35,85	19,83	9,16
120	33,11	18,70	8,04
125	30,28	16,93	8,10
130	25,75	15,95	7,97
135	25,18	15,58	7,82
140	23,57	15,61	7,82
145	28,46	17,53	9,87
150	33,39	20,79	13,09
155	25,27	15,13	9,19
160	18,44	14,03	7,91
165	17,98	13,80	7,66
170	16,71	13,28	7,88
175	15,54	12,74	7,53
180	13,62	12,46	7,57
185	13,00	11,86	7,63
190	13,00	11,77	7,47



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

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

Şekil 5.4'te asetat izomerleri ve Şekil 5.5'te alkol izomerlerinin alıkonma diyagramlarında SBBA sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları 78 °C ve 150 °C olarak bulunmuştur.

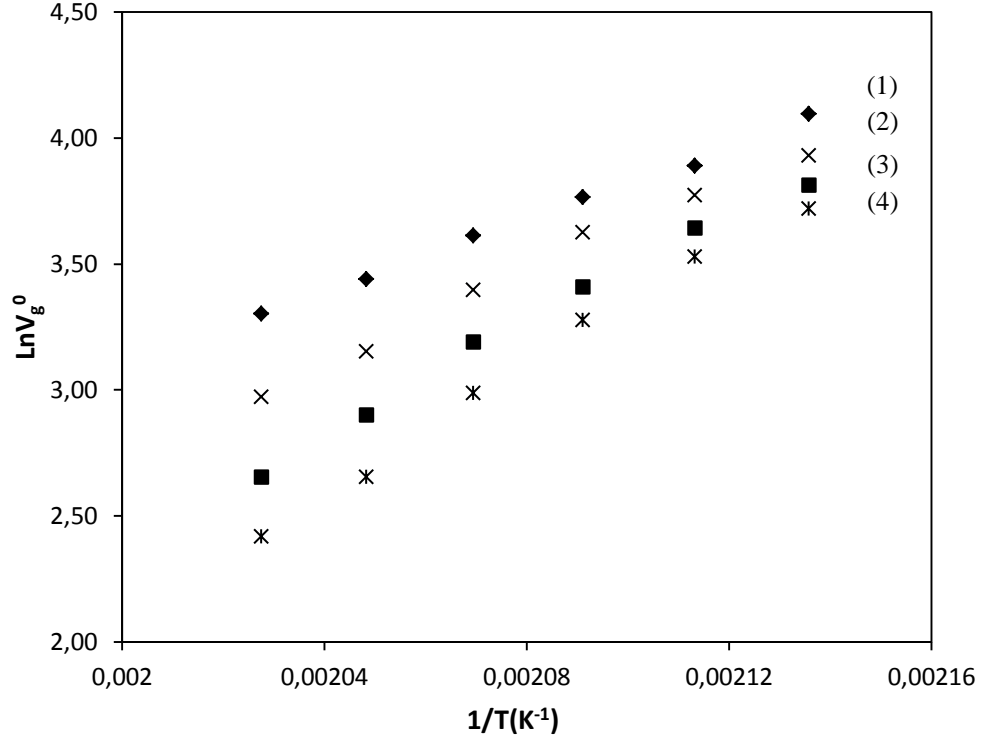
PM'de gözlenen 184 °C deki nematik faz – isotropik sıvı geçişi TGK'da net olarak gözlenmemiştir. TGK ile elde edilen Katı – Smektik C ve Smektik C – Nematik faz geçiş sıcaklıkları DSC ile elde edilen değerler ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ayrıca SBBA sıvı kristalinin Şekil 5.4 ve Şekil 5.5'de verilen dataları göz önünde bulundurulduğunda, izomerleri ayırabildiği anlaşılmıştır.

$\ln V_g^0$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminin 195-220 °C aralığında doğrusal olması, çalışılan sıcaklık aralığında denge sorpsiyonuna ulaşıldığını göstermektedir. Bu nedenle TD, DD, UD, D, N, O, Hp, Hk, EA, nBAs, iBAs, nPB, iPB, EB, KB ve T çözücülerini ile termodinamik dengenin kurulduğu 195-220 °C sıcaklık aralığında çalışıldı. Elde edilen sayısal değerler Çizelge 5.3'te verildi. Şekil 5.6'da SBBA üzerinde TD, DD, UD, D, nBAs,

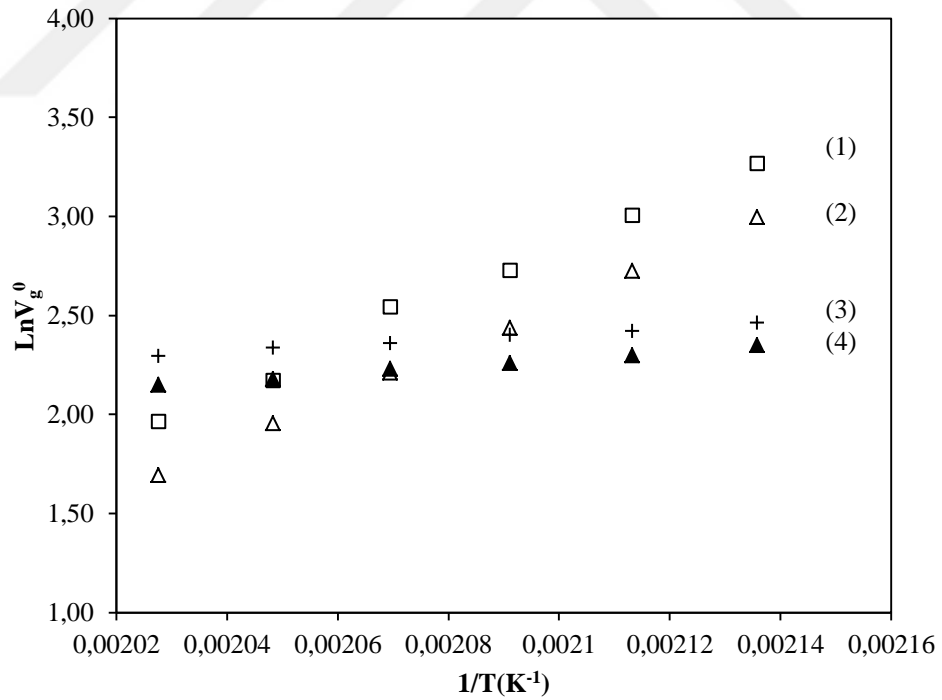
iBAs, EB ve KB'nin spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$), mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi verilmiştir.

Çizelge 5. 3 Çalışılan çözücülerin SBBA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

t(°C)	195	200	205	210	215	220
TD	60,20	48,88	43,16	37,06	31,17	27,21
DD	50,94	43,49	37,54	29,90	23,44	19,54
UD	45,40	38,22	30,29	24,35	18,21	14,21
D	41,32	34,12	26,53	19,82	14,23	11,22
N	34,33	27,97	21,35	15,42	11,06	8,88
O	29,42	23,57	17,16	12,54	9,83	7,81
Hp	21,32	17,83	14,10	10,42	8,15	6,39
Hk	15,66	12,72	10,53	8,23	7,07	5,53
EA	49,27	36,16	29,80	21,79	16,11	12,96
nBAs	11,75	12,06	10,82	10,92	10,86	9,39
iBAs	10,90	9,74	9,58	9,62	9,11	8,28
nPB	44,48	35,28	25,52	18,06	12,13	8,88
iPB	43,20	28,24	18,59	13,17	9,92	7,11
EB	26,26	20,21	15,32	12,74	8,77	7,13
KB	20,05	15,25	11,43	9,11	7,06	5,43
T	17,24	12,84	9,93	7,77	6,05	4,93



Şekil 5. 6 SBBA üzerinde ($\ln V_g^0$) ile ($1/T$) değişimi (1) TD, (2) DD, (3) UD ve (4) D



Şekil 5. 7 SBBA üzerinde ($\ln V_g^0$) ile ($1/T$) değişimi (1) EB, (2) KB, (3) nBAs ve (4) iBAs

Sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* , Eşitlik 3.2 ve 3.3'e göre hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.4 ve Çizelge 5.5'te verildi. Flory-Huggins teorisine göre

χ değerleri 0,5'ten kck ise zc sıvı kristal iin iyi zc, 0,5'e eğit ise zc teta, 0,5'ten byk ise zayıf zcdr. Alkan serilerinde molekl ağırlığının artışıyla zclerin iyi zcden kt zcye doğru gittiği grlmğtr. Ayrıca etkileğim parametrelerinin artan sıcaklıkla arttığı, yani artan sıcaklıkla znrlğn azaldığı belirlenmiğtir. Bu da alkanların sıvı kristal ile ekzotermik znrlk gsterdiği anlamına gelmektedir. Asetatlar dığındaki zcler iin sıcaklık artışıyla etkileğim parametre değerlerinde artış gzlenmiğtir. Her iki teoriyle hesaplanan sıvı kristal-zc etkileğim parametrelerinin dataları birbirleriyle uyumludur.

Asetatların etkileğim parametrelerine bakıldığında ise asetatların sıvı kristal iin iyi zc olduğu, znrlğn ise artan sıcaklıkla arttığı gzlenmiğtir. Bu durum endotermik znrlğ gstermektedir. KB ve EB'de ise znrlk artan sıcaklıkla iyi zcden kt zcye doğru gitmiğ ve sıcaklıkla znrlk azalmığtır.

izelge 5. 4 SBBA /zc Sistemleri iin χ_{12}^{∞} değerleri

T(°C)	D	UD	DD	TD	iBAs	nBAs	KB	EB
195	0,03	0,41	0,77	1,08	0,26	0,37	0,20	-0,10
200	0,11	0,47	0,81	1,16	0,23	0,33	0,38	0,07
205	0,27	0,59	0,83	1,15	0,19	0,26	0,58	0,26
210	0,46	0,70	0,94	1,18	0,14	0,22	0,72	0,36
215	0,70	0,89	1,07	1,23	0,11	0,16	0,89	0,64
220	0,84	1,04	1,15	1,25	0,07	0,12	1,07	0,77

izelge 5. 5 SBBA/zc Sistemleri iin χ_{12}^* değerleri

T(°C)	D	UD	DD	TD	iBAs	nBAs	KB	EB
195	0,11	0,47	0,82	1,11	0,43	0,53	0,34	0,03
200	0,19	0,53	0,85	1,18	0,40	0,49	0,52	0,21

Çizelge 5.5 SBBA/Çözücü Sistemleri için χ_{12}^* değerleri (devamı)

205	0,34	0,65	0,87	1,17	0,35	0,42	0,72	0,40
210	0,54	0,76	0,98	1,20	0,30	0,38	0,87	0,50
215	0,77	0,94	1,11	1,25	0,28	0,32	1,04	0,79
220	0,91	1,09	1,18	1,26	0,24	0,29	1,23	0,92

\bar{X}_{12} parametreleri Eşitlik 3.4'ten hesaplanmıştır. \bar{X}_{12} parametrelerinin iyi çözücüler için küçük değerde, zayıf çözücüler için ise büyük değerde olması beklenmektedir. Bu çalışmada elde edilen \bar{X}_{12} parametreleri Çizelge 5.6'te verilmiştir. Çizelge 5.6'te \bar{X}_{12} değerlerinin asetatlar dışında kalan çözücüler için büyük olduğu ve sıcaklıkla arttığı gözlenmektedir. \bar{X}_{12} değerleri; hem χ_{12}^∞ hem de χ_{12}^* sonuçlarıyla uyum içerisindedir.

Çizelge 5. 6 Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için \bar{X}_{12} değerleri

T(°C)	D	UD	DD	TD	iBAs	nBAs	KB	EB
195	-13,50	-2,12	7,04	14,03	-8,04	-2,32	-4,27	-20,18
200	-11,19	-0,75	7,75	15,68	-9,30	-4,38	6,35	-12,17
205	-6,89	2,42	8,29	15,47	-10,97	-7,39	18,21	-3,09
210	-1,19	5,37	11,02	16,02	-12,86	-9,29	26,78	1,69
215	5,97	10,52	14,33	17,17	-13,61	-11,91	37,48	16,22
220	10,44	14,65	16,16	17,52	-15,22	-13,43	48,85	22,74

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları $\Delta\bar{H}_s$, Eşitlik 3.5'ten, sonsuz seyreltikteki kısmi molar çözünme ısıları $\Delta\bar{H}_1^\infty$, Eşitlik 3.6'dan, molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_v$, Eşitlik 4.8'den hesaplanmıştır. $\Delta\bar{H}_1^\infty$ hesaplamasında kullanılan kristalin sonsuz seyreltikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ değerleri Eşitlik 3.7 kullanılarak hesaplandı. Ω_1^∞ değerleri Çizelge 5.7'de, diğer sonuçlar Çizelge 5.8'de verilmiştir.

Çizelge 5. 7 SBBA /Çözücü Sistemleri için Ω_1^∞ değerleri

T(°C)	D	UD	DD	TD	iBAs	nBAs	KB	EB
195	2,52	3,45	4,63	5,92	3,50	3,68	2,60	2,33
200	2,75	3,65	4,78	6,36	3,39	3,52	3,12	2,77
205	3,19	4,12	4,90	6,31	3,26	3,30	3,82	3,35
210	3,87	4,59	5,46	6,46	3,10	3,17	4,41	3,71
215	4,90	5,52	6,20	6,77	3,04	2,99	5,25	4,96
220	5,05	5,66	6,39	6,65	2,91	2,89	6,30	5,63

Çizelge 5.7'ye göre $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerinin negatif olması ekzotermik çözünürlük olduğunu göstermektedir. Bu da χ_{12}^∞ ve \bar{X}_{12} sonuçlarını desteklemektedir. Çözücünün kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakınsa $\Delta\bar{H}_v$ değerleri literatürle uyumaktadır. Bu nedenle alkanlarda en fazla uyuşmanın olduğu gözlenmiştir. TKG deneyleri ve literatür arasındaki uyumsuzluk çözücülerin düşük kaynama noktalarından kaynaklanmaktadır.

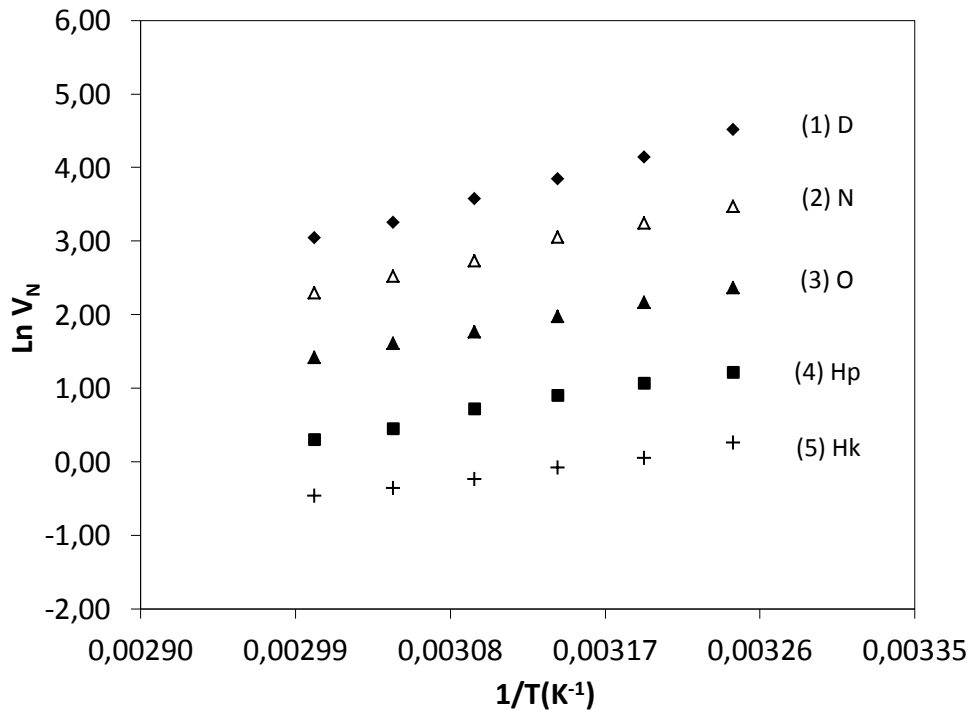
Çizelge 5. 8 Çalışılan çözücülerin hesaplanan $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden hesaplanan $\Delta\bar{H}_{vL}$ (kcal/mol) değerleri

Çözücüler	$\Delta\bar{H}_s$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{vL}$
D	-24,7	-15,6	9,0	9,4
UD	-21,6	-11,5	10,0	9,9
DD	-18,0	-7,0	10,9	10,4
TD	-14,3	-2,4	11,8	10,9
nBAs	-2,9	4,5	7,4	8,6
iBAs	-3,6	3,4	7,0	8,7
EB	-24,1	-16,3	7,7	8,5
KB	-23,7	-16,0	7,6	8,7

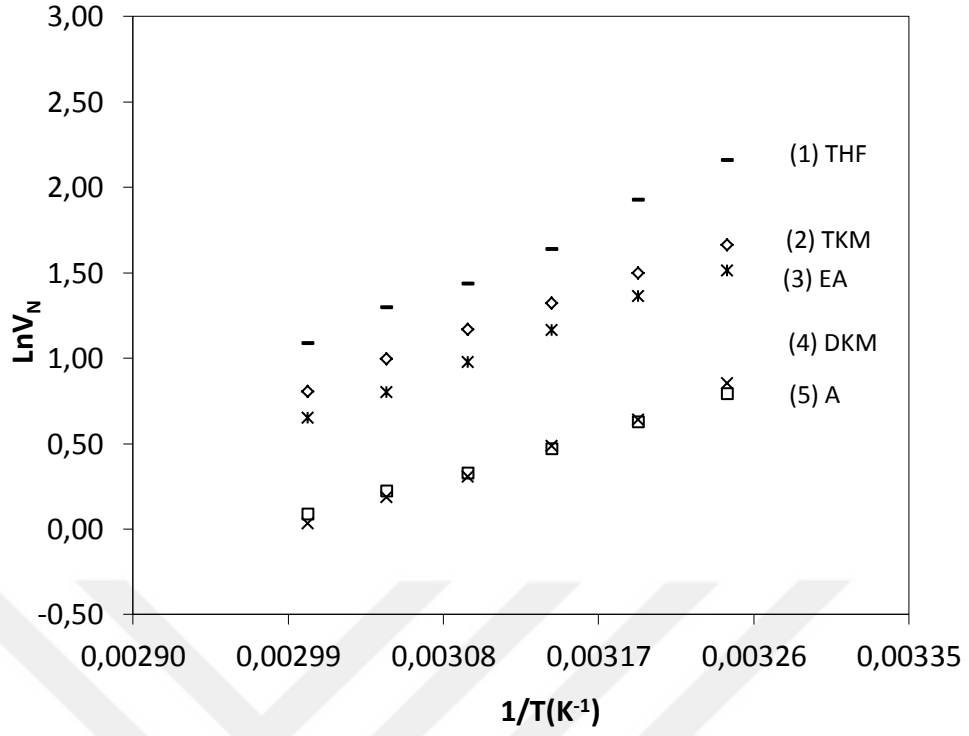
5.3 SBBA Sıvı Kristalinin Yüzey Özelliklerinin TGK ile İncelenmesi

Çalışmanın bu kısmında ki amacımız SBBA sıvı kristalinin adsorpsiyon, yüzey ve Lewis asid-baz özelliklerini belirlenmesidir. Bu amaçla, SBBA sıvı kristali kolonu ile 35-60 °C sıcaklık aralığında, sıcaklık 5'er °C arttırılarak çalışılmıştır. Kolondan D, N, O, Hp ve Hk gibi apolar çözücüler ile THF, TKM, DKM, EA ve A gibi polar çözücüler geçirilmiştir. Bu çözücülerin SBBA sıvı kristali üzerindeki net alıkonma hacimleri (3.9) eşitliği yardımıyla hesaplanmıştır.

SBBA'in yüzey karakterizasyonu için apolar ve polar çözücülerin alıkonma diyagramları 35 ile 60 °C sıcaklık aralığında çizilmiş ve Şekil 5.8 ve Şekil 5.9'da verilmiştir.

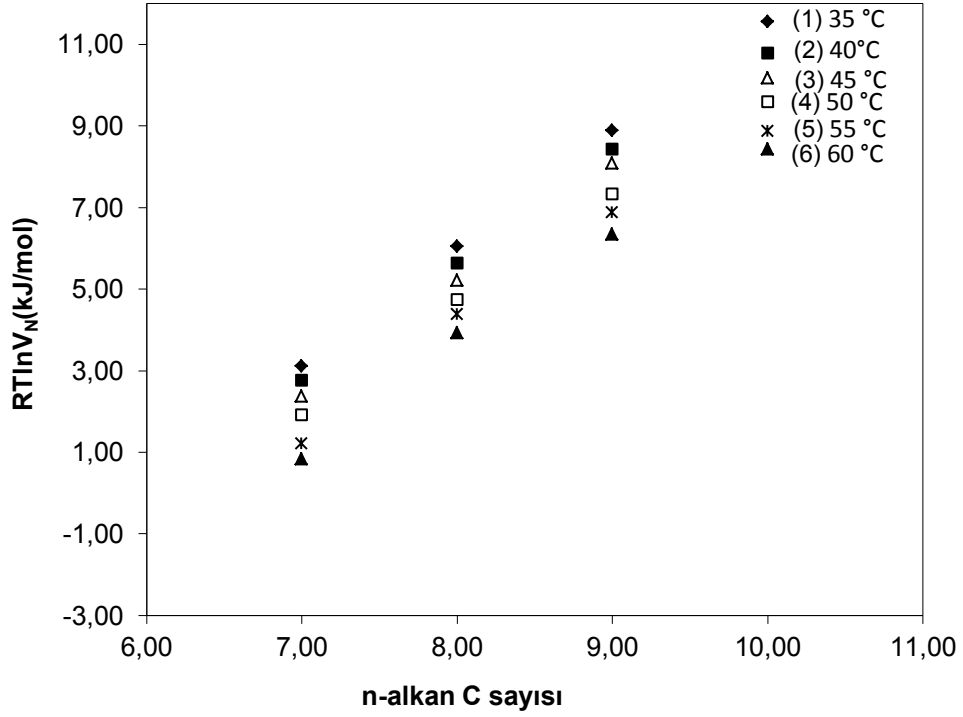


Şekil 5. 8 35-60 °C (308-333 K) aralığında SBBA üzerinde apolar çözücülerin alıkonma diyagramı



Şekil 5. 9 35-60 °C (308-333 K) aralığında SBBA üzerinde polar çözücülerin alıkonma diyagramı

Metilen grubunun adsorbsiyon enerjisi, Eşitlik 3.13'ten hesaplanarak bulunmuştur ve çalışılan sıcaklıklarda n-alkanların $RT \ln V_N$ - karbon sayısı arasındaki grafiği Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5. 10 SBBA için farklı sıcaklıklarda $RT \ln V_N$ ile karbon sayısı değişimi

Lineer doğrunun eğimi bir metilen grubunun adsorbsiyon enerjisi ($\Delta G_{A[CH_2]}$)'ni vermektedir. Dorris-Gray metoduna göre Eşitlik 3.14 ve Eşitlik 3.15'den hesaplanan γ_S^D , $\gamma_{L[CH_2]}$ değerleri, hesaplanan $\Delta G_{A[CH_2]}$ değerleri ile birlikte Çizelge 5.9'de verilmiştir.

Çizelge 5. 9 SBBA sıvı kristalinin 35-60 °C aralığında Dorris-Gray metoduna göre hesaplanan $\Delta G_{A[CH_2]}$, $\gamma_{L[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri

T(°C)	$\gamma_{L[CH_2]}$ (mJ/m ²)	$\Delta G_{A[CH_2]}$ (10 ⁶ mJ/mol)	γ_S^D (mJ/m ²)
35	34,73	-2,75	41,95
40	34,44	-2,70	40,55
45	34,15	-2,65	39,37
50	33,86	-2,59	37,96
55	33,57	-2,54	36,66
60	33,28	-2,50	35,82

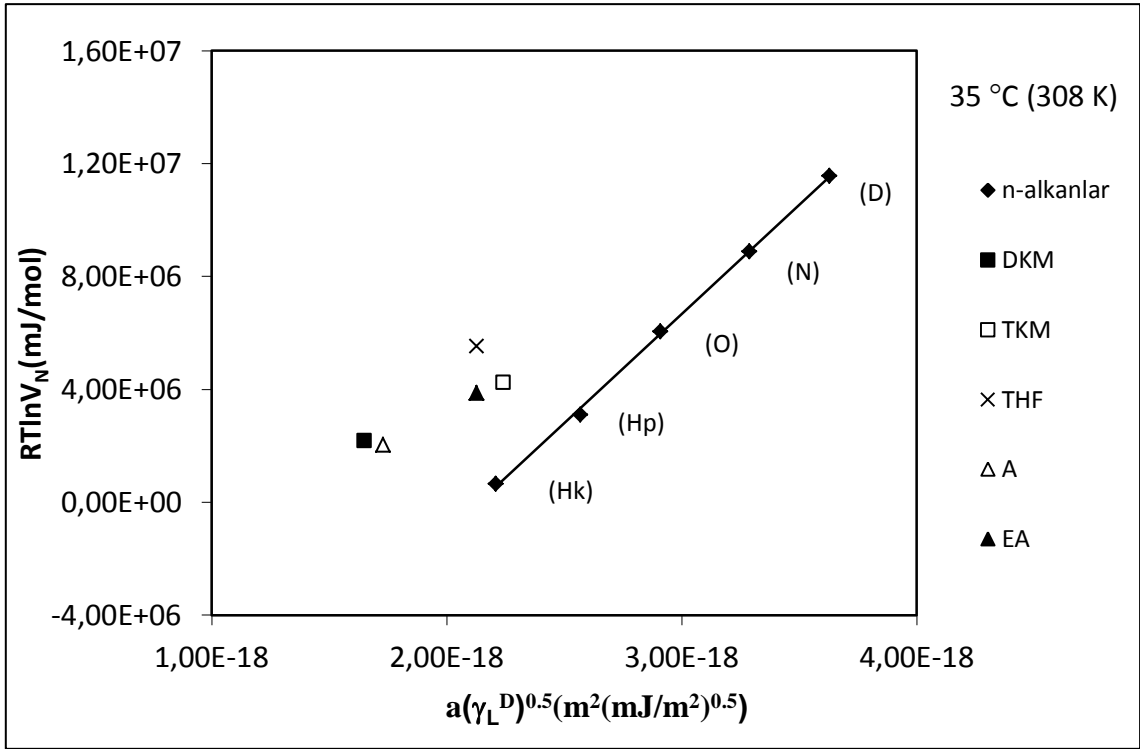
Eşitlik 3.17'dan hesaplanan $RT \ln V_N$ değerlerine karşı $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ grafikleri Şekil 5.11,

5.12, 5.13, 5.14, 5.15 ve 5.16’da verilmiştir. Çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri literatürden bulunmuştur. Çalışılan sıcaklıklarda Fowkes metoduna göre bulunan γ_s^D değerleri ise Çizelge 5.10’da gösterilmektedir.

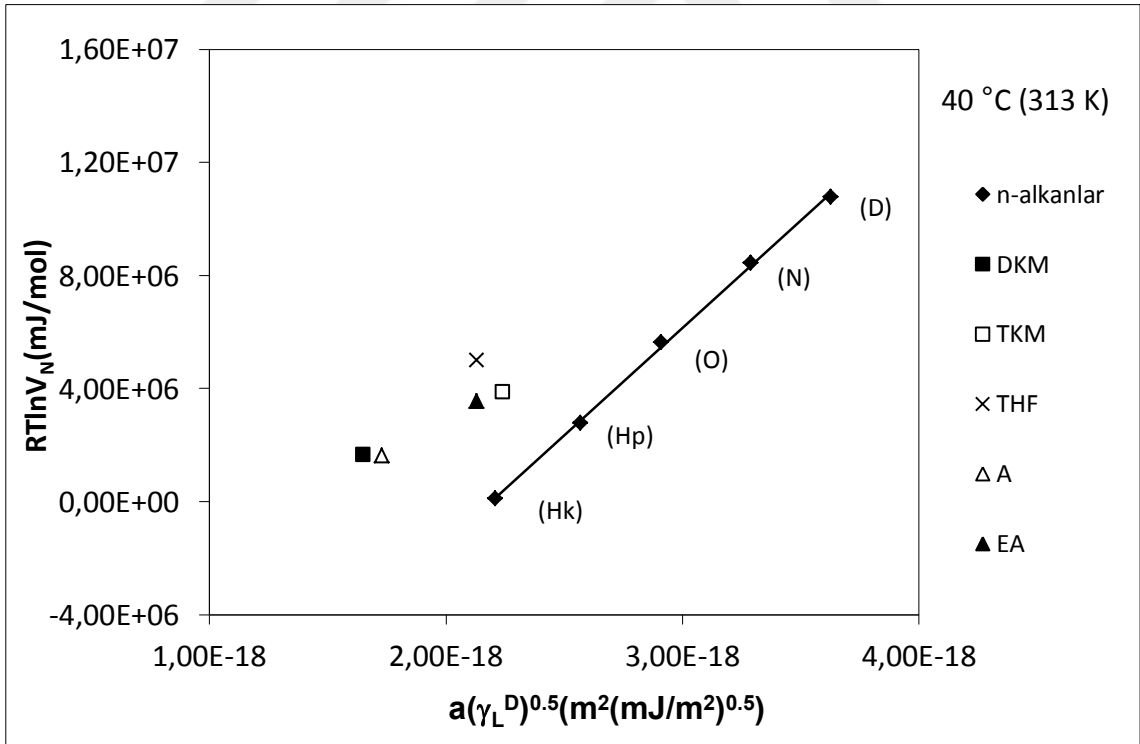
Çizelge 5. 10 35-60 °C aralığındaki γ_s^D ve eğim değerleri

T(°C)	Eğim ($\times 10^{24}$)	γ_s^D (mJ/m^2)
35	7,75	41,41
40	7,59	39,70
45	7,45	38,23
50	7,28	36,53
55	7,12	34,97
60	7,01	33,87

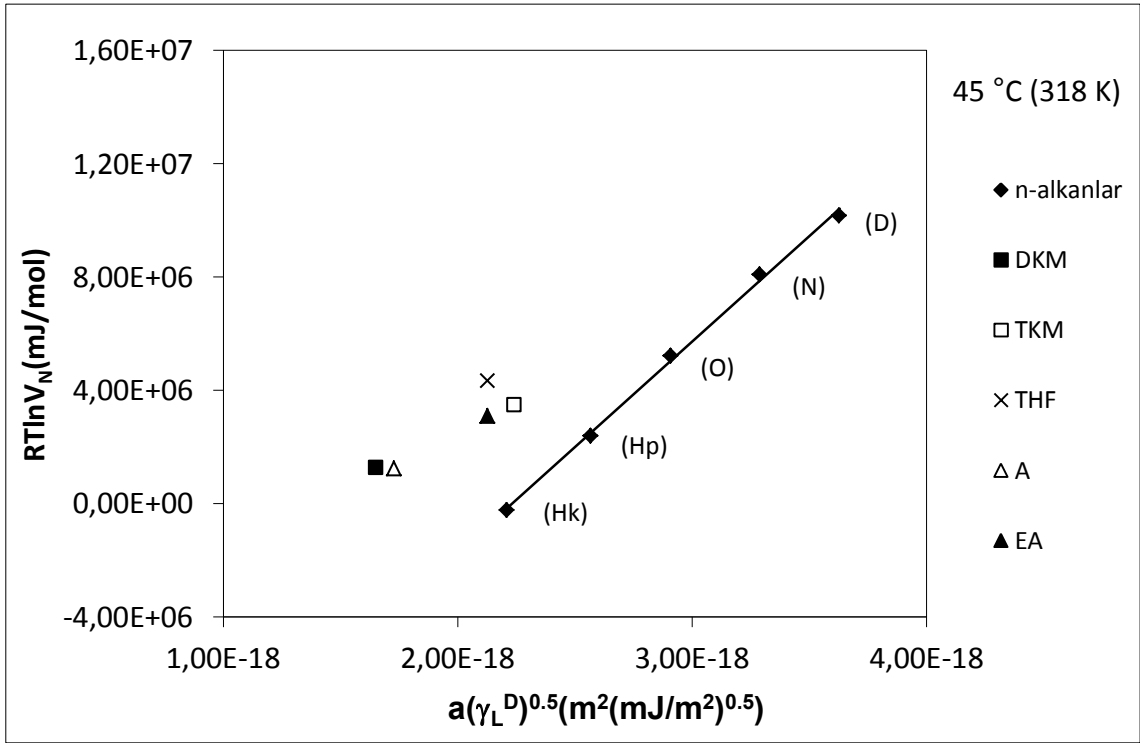
γ_s^D değerleri Dorris-Gray yaklaşımına göre 35,82 ile 41,95 mJ/m^2 aralığında değişirken Fowkes yaklaşımına göre 33,87 ile 41,41 mJ/m^2 aralığında değişti. Bu iki yönleme göre de 35 ile 60 °C (308-332 K) aralığında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.



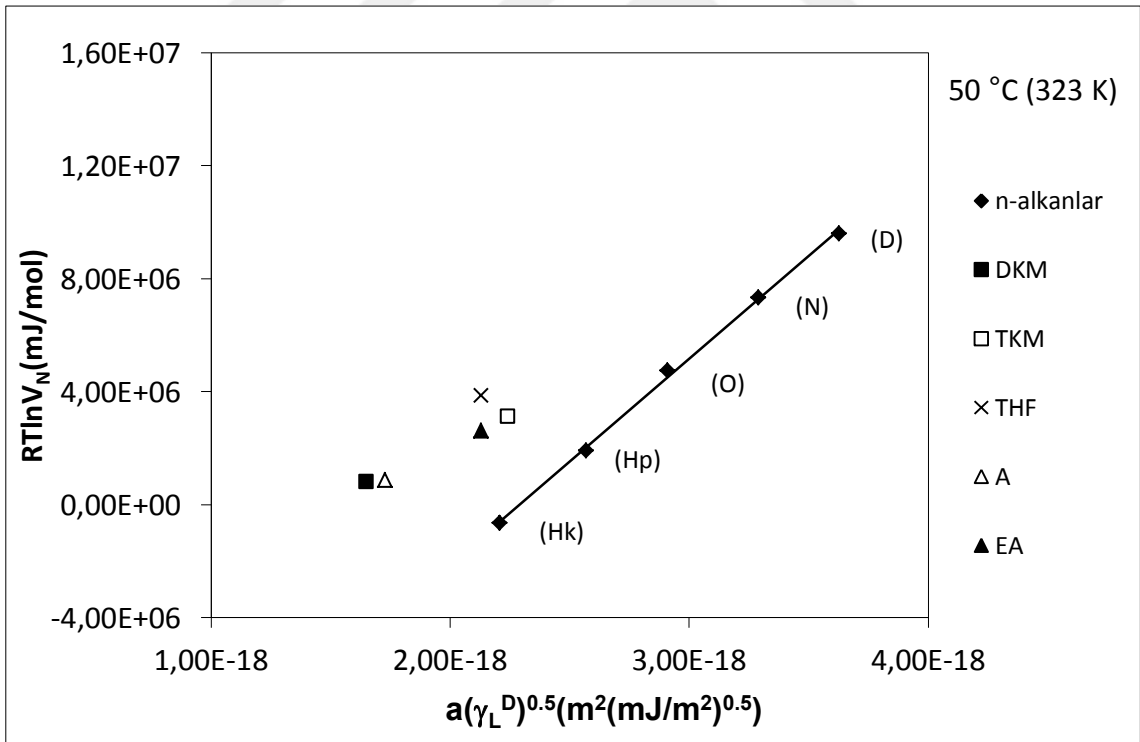
Şekil 5. 11 SBBA sıvı kristalinin 35 °C (308 K)'deki TGK datası



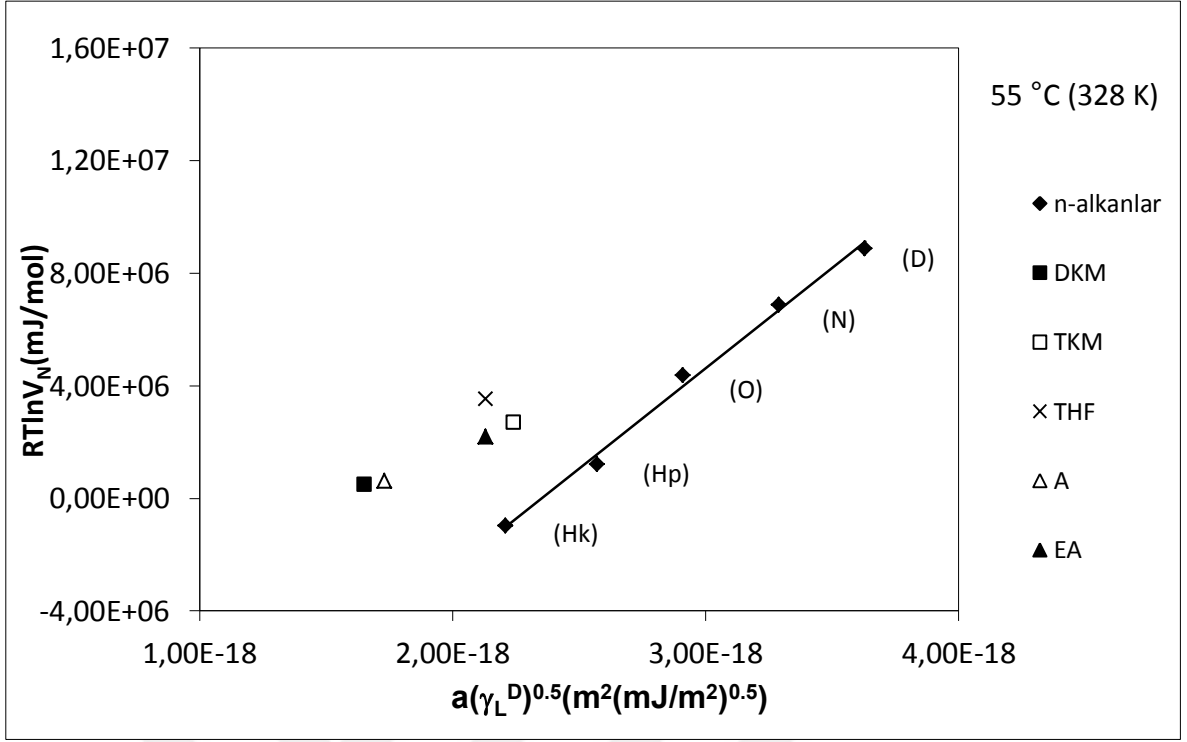
Şekil 5. 12 SBBA sıvı kristalinin 40 °C (313 K)'deki TGK datası



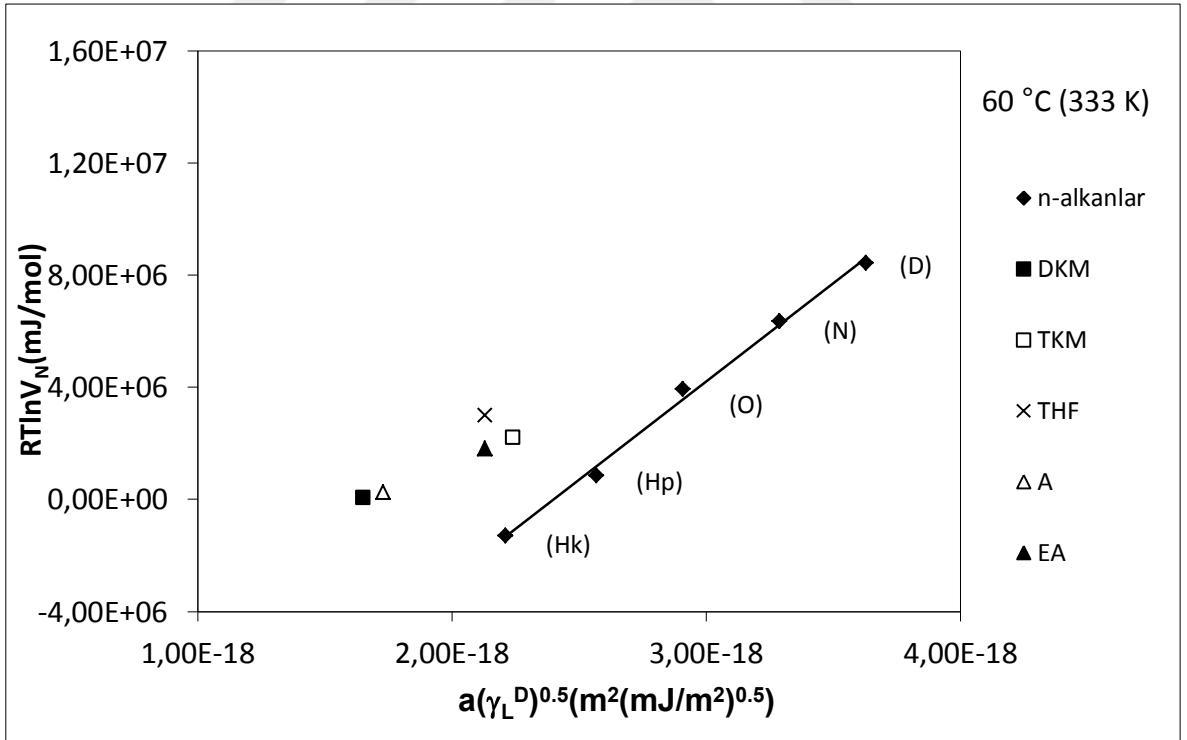
Şekil 5. 13 SBBA sıvı kristalinin 45 °C (318 K)'deki TGK datası



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



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



Şekil 5. 16 SBBA sıvı kristalinin 60 °C (333 K)'deki TGK datası

Çalışılan sıcaklıklar için SBBA ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, ΔG_A^S , Çizelge 5.11'de verilmiştir.

Çizelge 5. 11 35-60 °C aralığında SBBA ve polar çözücüler arasındaki serbest yüzey enerjisi değişimi, $-\Delta G_A^S$ (kJ/mol)

T(°C)	DKM	TKM	THF	EA	A
35	-5,98	-3,49	-5,60	-3,96	-5,21
40	-5,76	-3,52	-5,47	-4,01	-5,12
45	-5,62	-3,45	-5,09	-3,85	-4,99
50	-5,49	-3,50	-5,03	-3,79	-4,96
55	-5,49	-3,49	-5,10	-3,75	-5,03
60	-5,34	-3,35	-4,90	-3,69	-4,94

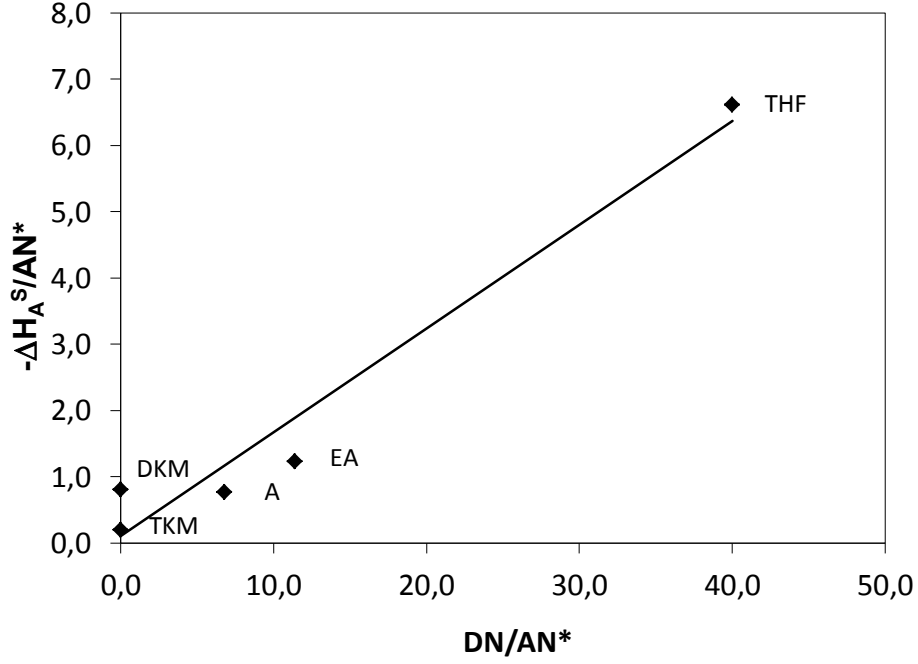
SBBA'de polar çözücüler için bulunan adsorbsiyon entalpileri, $-\Delta H_A^S$ ve adsorbsiyon entropileri, ΔS_A^S , Çizelge 5.12'de verilmiştir.

Çizelge 5. 12 SBBA'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)
DKM	13,28	1,83
TKM	4,66	1,05
THF	13,90	2,03
A	8,09	1,27
EA	7,76	1,62

ΔH_A^S değeri, çözücü ve SBBA yüzeyi arasındaki etkileşimi derecesini belirtir. Buna göre çözücülerin yüzeydeki etkileşimleri küçükten büyüğe; THF < DKM < A < EA < TKM şeklinde yazılabilir.

K_A ve K_D değerleri 3.20 Eşitliğine göre hesaplanmıştır. $-\Delta H_A^S / AN^*$ değerine karşılık DN / AN^* değeriyle çizilen Şekil 5.17'deki grafiğin eğiminden K_A değeri 0,156 olarak, kesim noktasından K_D değeri 0,107 olarak bulunmuştur. Sonuç olarak SBBA sıvı kristalinin yüzeyinin asidik özellik gösterdiği belirlenmiştir.



Şekil 5. 17 – $-\Delta H_A^S / AN^*$ 'ın DN / AN^* 'a karşılık grafiği

5.4 Genel Sonuçlar

- Sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları PM, DSC ve TGK yöntemleri ile belirlendi. 184 °C de PM ve DSC ile sırasıyla 184 °C ve 184,3 °C'de gözlenen nematik faz-sıvı faz geçişi TGK belirlenemedi. Bu sıcaklıktaki geçiş hariç diğer faz geçiş sıcaklıklarının üç metotta da birbirleriyle uyum içerisinde oldukları görüldü.
- SBBA sıvı kristalinin seçilen izomerler; asetatlar ve alkoller çalışılan sıcaklıklarda ayırabildiği görüldü.
- SBBA-çözücü etkileşim parametrelerine göre KB, EB ve alkan serilerinde etkileşim parametrelerinin artan sıcaklıkla arttığı, asetatlarda ise azaldığı görüldü.
- $\Delta \bar{H}_1^\infty$ değerlerine bakıldığında asetatlar dışında çözünürlüğün ekzotermik olduğu görüldü.
- Dorris-Gray ve Fowkes yaklaşımlarına göre bulunan γ_s^D parametrelerinin birbirleriyle uyumlu olduğu gözlemlendi.
- SBBA sıvı kristalinin yüzeyinin asidik karaktere sahip olduğu belirlendi.

KAYNAKLAR

- [1] Kiselev, A.V. ve Yashin, Y.I., (1969). Gas-Adsorption Chromatography, First Edition, Springer, New York.
- [2] Conder, J.R. ve Young, C.L., (1979). Physicochemical Measurements by Gas Chromatography, First Edition, Wiley, New York.
- [3] Shcherbakova, K.D. ve Yashin, Y.I., (1989). "Andrej V. Kiselev's Contribution to the Science of Adsorption, Molecular Interaction and Chromatography", Pure and Applied Chemistry, 61: 1829-1834.
- [4] Wilson, I.D., (2000). Encyclopedia of Separation Science, First Edition, Academic Press, San Diego.
- [5] Davis, T.C., Petersen, J.C. ve Haines, W.E., (1966). "Inverse Gas-Liquid Chromatography a New Approach for Studying Petroleum Asphalts", Analytical Chemistry, 38: 241-243.
- [6] Lavoie, A. ve Guillet, J.E., (1969). "Estimation of Glass Transition on Temperatures from Gas Chromatographic Studies on Polymers", Macromolecules, 2: 443-446.
- [7] Smidsrod, O. ve Guillet, J.E., (1969). "Study of Polymer-Solute Interactions by Gas Chromatography", Macromolecules, 2: 272-277.
- [8] Conder, J.R. ve Purnell, J.H., (1968). "Gas Chromatography at Finite Concentrations. Part 1.—Effect of Gas Imperfection on Calculation of the Activity Coefficient in Solution from Experimental Data", Transactions of the Faraday Society, 64: 1505-1512.
- [9] Conder, J.R. ve Purnell, J.H., (1968). "Gas Chromatography at Finite Concentrations. Part 2.—A Generalised Retention Theory", Transactions of the Faraday Society, 64: 3100-3111.
- [10] Conder, J.R. ve Purnell, J.H., (1969). "Gas Chromatography at Finite Concentrations. Part 3.—Theory of Frontal and Elution Techniques of Thermodynamic Measurement", Transactions of the Faraday Society, 65: 824-838.
- [11] Conder, J.R. ve Purnell, J.H., (1969). "Gas Chromatography at Finite Concentrations. Part 4.—Experimental Evaluation of Methods for

- Thermodynamic Study of Solutions”, Transactions of the Faraday Society, 65: 839-848.
- [12] Guillet, J.E., (1970). “Molecular Probes in the Study of Polymer Structure”, Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry, 4: 1669-1674.
- [13] Gray, D.G. ve Guillet, J.E., (1972). “A Gas Chromatographic Method for the Study of Sorption on Polymers”, Macromolecules, 5: 316-321.
- [14] Hradil, J., Stamberg, J., Kaganov, A.L. ve Synek, P., (1974). “Investigation of the Surface Structure of Polymers by Chromatographic Methods. I. Hydrophilized Polyethylene Capillaries for Medical Applications”, Journal of Polymer Science: Polymer Symposia, 47: 123-129.
- [15] Olabisi, O., (1975). “Polymer Compatibility by Gas-Liquid Chromatography”, Macromolecules, 8: 316-322.
- [16] Braun, J.M. ve Guillet, J.E., (1975). “Determination of Crystallinity of Olefin Copolymers and Polyolefin Powders by Inverse Gas Chromatography”, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 13: 1119-1131.
- [17] Schneider, I.A. ve Elena-Maria, C., (1975). “The Estimation of Phase Modifications in Polymers by the Method of “Molecular Probes” in Gas Chromatography—III. Glass Transition Behaviour and Compatibility in Mixtures of Poly(methyl methacrylate) with Poly(vinyl chloride)”, European Polymer Journal, 11: 861-863.
- [18] Braun, J.M. ve Guillet, J.E., (1976). “Study of Polymers by Inverse Gas Chromatography”, Mechanisms of Polyreactions-Polymer Characterization Advances in Polymer Science, 21: 107-145.
- [19] Evans, M.B. ve Newton, R., (1976). “Inverse Gas Chromatography in the Study of Polymer Degradation. Part I. Oxidation of Squalene as a Model for the Oxidative Degradation of Natural Rubber”, Chromatographia, 9: 561-566.
- [20] Ito, K., Usami, N. ve Yamashita, Y., (1980). “Syntheses of Methyl Methacrylate-Stearyl Methacrylate Graft Copolymers and Characterization by Inverse Gas Chromatography”, Macromolecules, 13: 216-221.
- [21] DiPaola-Baranyi, G., (1981). “Thermodynamic Miscibility of Various Solutes with Styrene-Butyl Methacrylate Polymers and Copolymers”, Macromolecules, 14: 683-687.
- [22] Ward, T.C., Sheehy, D.P., McGrath, J.E. ve Riffle, J.S., (1981). “Inverse Gas Chromatography Studies of Poly(dimethylsiloxane)-Polycarbonate Copolymers and Blends”, Macromolecules, 14: 1791-1797.
- [23] Helen, H.J. ve Gilbert, S.G., (1985). “Moisture Sorption of Dry Bakery Products by Inverse Gas Chromatography”, Journal of Food Science, 50: 454-458.
- [24] Vidal, A., Papirer, E., Jiao, W.M. ve Donnet, J.B., (1987). “Modification of Silica Surfaces by Grafting of Alkyl Chains. I — Characterization of Silica Surfaces by Inverse Gas-Solid Chromatography at Zero Surface Coverage”, Chromatographia, 23: 121-128.

- [25] Papirer, E., Balard, H., Rahmani, Y., Legrand, A.P., Facchini, L. ve Hommel, H., (1987). "Characterization by Inverse Gas Chromatography of the Surface Properties of Silicas Modified by Poly(ethylene glycols) and Their Models (oligomers, diols)", *Chromatographia*, 23: 639-647.
- [26] Papirer, E., Balard, H. ve Vidal, A., (1988). "Inverse Gas Chromatography: A Valuable Method for the Surface Characterization of Fillers for Polymers (glass fibres and silicas)", *European Polymer Journal*, 24: 783-790.
- [27] Al-Saigh, Z.Y. ve Munk, P., (1984). "Study of Polymer-Polymer Interaction Coefficients in Polymer Blends Using Inverse Gas Chromatography", *Macromolecules*, 17: 803-809.
- [28] Nandi, A.K., Mandal, B.M. ve Bhattacharyya, S.N., (1985). "Miscibility of Poly(methyl acrylate) and Poly(vinyl acetate): Incompatibility in Solution and Thermodynamic Characterization by Inverse Gas Chromatography "
- [29] Chen, T.C. ve Al-Saigh, Z.Y., (1989). "Characterization of Semicrystalline Polymers by Inverse Gas Chromatography. 1. Poly(vinylidene fluoride)", *Macromolecules*, 22: 2974-2981.
- [30] Guillet, J.E., Romansky, M., Price, G.J. ve van der Mark, R., (1989), "Studies of Polymer Structure and Interactions by Automated Inverse Gas Chromatography", In : Lloyd, D.R., Ward, T.C., Schreiber, H.P. ve Pizana, C.C., (Ed), *Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials*, ACS Symposium Series, Chapter 3.
- [31] Schuster, R.H., Graeter, H. ve Cantow, H.J., (1984). "Thermodynamic Studies on Polystyrene-Solvent Systems by Gas Chromatography", *Macromolecules*, 17: 619-625.
- [32] Öner, M. ve Dinçer, S., (1987). "Thermophysical Properties of Polymer-Probe Pairs by Gas Chromatography", *Polymer*, 28: 279-282.
- [33] Price, G.J. ve Shillcock, I.M., (1995). "Investigation of Mesophase Transitions in Liquid Crystals Using Inverse Gas Chromatography", *Canadian Journal of Chemistry*, 73: 1883-1892.
- [34] Coşkun, S., Bilgin-Eran, B., Cankurtaran, Ö. ve Karaman, F., (2009). "Thermodynamics of The Mixture of A Liquid Crystal and A Copolymer of Dimethylsiloxane", *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 1: 91-102.
- [35] Shillcock, I.M. ve Price, G.J., (2003). "Inverse Gas Chromatography Study of Poly(dimethyl siloxane)—Liquid Crystal Mixtures", *Polymer*, 44: 1027-1034.
- [36] Price, G.J., Hickling, S.J. ve Shillcock, I.M., (2002). "Applications of Inverse Gas Chromatography in the Study of Liquid Crystalline Stationary Phases", *Journal of Chromatography A*, 969: 193-205.
- [37] Mohammadi-Jam, S. ve Waters, K.E., (2014). "Inverse Gas Chromatography Applications: A Review", *Advances in Colloid and Interface Science*, 212: 21-44.

- [38] 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.
- [39] Çakar, F., Yazıcı, Ö., Bilgin-Eran, B., Cankurtaran, Ö. ve Karaman, F., (2008). "Physicochemical Characterization of 5-Decyloxy-2-[[[4-Hexyloxyphenyl]Imino]Methyl]Phenol Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography", *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, 2: 871-875.
- [40] Yasa-Şahin, Ö., Yazıcı, Ö., Karaağaç, B., Şakar, D., Cankurtaran, Ö., Bilgin-Eran, B. ve Karaman, F., (2010). "A New Liquid Crystal of Considerable Value for the Separation of Closely Related Solvents by Gas Chromatography", *Liquid Crystals*, 37: 1111-1118.
- [41] 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)benzoxy]benzoic acid Thermotropic Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography", *Liquid Crystals*, 41: 1323-1331.
- [42] Demus, D., Goodby, J., Gray, G.W., Spiess, H.W. ve Vill, V., (1998). *Handbook of Liquid Crystals*, First Edition, Wiley, Weinheim.
- [43] Reinitzer, F., (1989). "Contributions to the Knowledge of Cholesterol", *Liquid Crystals*, 5: 7-18.
- [44] Donnio, B., Guillon, D., Deschenaux, R. ve Bruce, W.D., (2003), "Metallomesogens", In : McCleverty, J.A. ve Meyer, T.J., (Ed), *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Volume 7, Chapter 7.9, Pergamon, Oxford.
- [45] Lehmann, O., (1889). "Über Fließende Krystalle", *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4: 462-472.
- [46] Arines, J., (2009). "Impact of Liquid Crystals in Active and Adaptive Optics", *Materials*, 2: 549-561.
- [47] Dong, Y.C. ve Yang, Z.Q., (2013). "Beyond displays: The Recent Progress of Liquid Crystals for Bio/chemical Detections", *Chinese Science Bulletin*, 58: 2557-2562.
- [48] Lagerwall, J.P.F. ve Scalia, G., (2012). "A New Era for Liquid Crystal Research: Applications of Liquid Crystals in Soft Matter Nano-, Bio- and Microtechnology", *Current Applied Physics*, 12: 1387-1412.
- [49] Bushby, R.J., Kelly, S.M. ve O'Neill, M., (2013). *Liquid Crystalline Semiconductors*, First Edition, Springer, Dordrecht.
- [50] Cristaldi, D.J.R., Pennisi, S. ve Pulvirenti, F., (2009). *Liquid Crystal Display Drivers*, First Edition, Springer, Catania.
- [51] Chen, R.H., (2011). *Liquid Crystal Displays: Fundamental Physics and Technology*, First Edition, John Wiley and Sons, New Jersey.

- [52] Berezkin, V.G., (1989). "Biography of Mikhail Semenovich Tswett and Translation of Tswett's Preliminary Communication on a New Category of Adsorption phenomena", *Chemical Reviews*, 89: 279-285.
- [53] Ettre, L.S. ve Sakodinskii, K.I., (1993). "M. S. Tswett and the Discovery of Chromatography I: Early Work (1899–1903)", *Chromatographia*, 35: 223-231.
- [54] Skoog, D.A., Holler, F.J. ve Crouch, S.R., (1998). *Enstrümental Analiz*, Altıncı Baskı, Bilim Yayınları, Ankara.
- [55] 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.
- [56] Planinsek, O., Zadnik, J., Rozman, S., Kunaver, M., Dreu, R. ve Srcic, S., (2003). "Influence of Inverse Gas Chromatography Measurement Conditions on Surface Energy Parameters of Lactose Monohydrate", *International Journal of Pharmaceutics*, 256: 17-23.
- [57] Jallo, L.J., Chen, Y., Bowen, J., Etzler, F. ve Dave, R., (2011). "Prediction of Inter-particle Adhesion Force from Surface Energy and Surface Roughness", *Journal of Adhesion Science and Technology*, 25: 367-384.
- [58] Papirer, E., Brendle, E., Balard, H. ve Dentzer, J., (2000). "Variation of the Surface Properties of Nickel Oxide Upon Heat Treatment Evidenced by Temperature Programmed Desorption and Inverse Gas Chromatography Studies", *Journal of Materials Science*, 35: 3573-3577.
- [59] Milczewska, K., Voelkel, A. ve Piedzic, K., (2014). "Interactions in PEG/Aerosil® and PLA/Aerosil® Composites Described by IGC-determined Flory-Huggins χ_{23} Parameter", *Journal of Polymer Research*, 21: 394-400.
- [60] Stapley, J., Buckton, G. Ve Merrifield, D., (2006). "Investigation to Find a Suitable Reference Material for Use as an Inverse Gas Chromatography System Suitability Test", *International Journal of Pharmaceutics*, 318: 22-27.
- [61] Voelkel, A., (2012). "Physicochemical Measurements (Inverse Gas Chromatography)", In : Poole, C.F., (Ed), *Gas Chromatography*, Chapter 20, Elsevier, Detroit.
- [62] Thielmann, F., (2004). "Introduction Into the Characterisation of Porous Materials by Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1037: 115-123.
- [63] Newell, H.E., Buckton, G., Butler, D.A., Thielmann, F. ve Williams, D.R., (2001). "The Use of Inverse Phase Gas Chromatography to Measure the Surface Energy of Crystalline, Amorphous, and Recently Milled Lactose", *Pharmaceutical Research*, 18: 662-666.
- [64] Wang, W., Hua, Q., Sha, Y., Wu, D., Zheng, S. ve Liu, B., (2013). "Surface Properties of Solid Materials Measured by Modified Inverse Gas Chromatography", *Talanta*, 112: 69-72.

- [65] Thielmann, F., Butler, D.A., Williams, D.R. ve Baumgarten, E., (2000). "Characterisation of Microporous Materials by Dynamic Sorption Methods", *Studies in Surface Science and Catalysis*, 129: 633-638.
- [66] Sen, A., (2005). *Inverse Gas Chromatography*, First Edition, DESIDOC, New Delhi.
- [67] Mukhopadhyay, P. Ve Schreiber, H.P., (1995). "Aspects of Acid-base Interactions and Use of Inverse Gas Chromatography", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 100: 47-71.
- [68] Voelkel, A., (1991). "Inverse Gas Chromatography: Characterization of Polymers, Fibers, Modified Silicas, and Surfactants", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 22: 411-439.
- [69] Thielmann, F. ve Baumgarten, E., (2000). "Characterization of Microporous Aluminas by Inverse Gas Chromatography", *Journal of Colloid and Interface Science*, 229: 418-422.
- [70] Chehimi, M.M., Abel, M.L., Perruchot, C., Delamor, M., Lascelles, S.F. ve Armes, S.P., (1999). "The Determination of the Surface Energy of Conducting Polymers by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution", *Synthetic Metals*, 104: 51-59.
- [71] Donnet, J.B., Park, S.J. ve Balard, H., (1991). "Evaluation of Specific Interactions of Solid Surfaces by Inverse Gas Chromatography", *Chromatographia*, 31: 434-440.
- [72] Papierer, E., Brendle, E., Ozil, F. ve Balard, H., (1999). "Comparison of the Surface Properties of Graphite, Carbon Black and Fullerene Samples, Measured by Inverse Gas Chromatography", *Carbon*, 37: 1265-1274.
- [73] Hamieh, T., Fadlallah, M.B. ve Schultz, F., (2002). "New Approach to Characterise Physicochemical Properties of Solid Substrates by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution: III. Determination of the Acid-Base Properties of Some Solid Substrates (Polymers, Oxides and Carbon Fibres): a New Model", *Journal of Chromatography A*, 969: 37-47.
- [74] Jagiello, J., Bandosz, T.J. ve Schwarz, J.A., (1992). "Application of Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution to Study the Effects of Oxidation of Activated Carbons", *Carbon*, 30: 63-69.
- [75] Chehimi, M.M. ve Pigois-Landureau, E., (1994). "Determination of Acid-Base Properties of Solid Materials by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution. A Novel Empirical Method Based on the Dispersive Contribution to the Heat of Vaporization of Probes", *Journal of Materials Chemistry*, 4: 741-745.
- [76] Bandosz, T.J., Jagiello, J., Andersen, B. ve Schwarz, J.A., (1992). "Inverse Gas Chromatography Study of Modified Smectite Surfaces", *Clays and Clay Minerals*, 40: 306-310.

- [77] Dong, S., Brendle, M. ve Donnet, J.B., (1989). "Study of Solid Surface Polarity by Inverse Gas Chromatography at Infinite Dilution", *Chromatographia*, 28: 469-472.
- [78] Mutelet, F., Jaubert, J.N., Rogalski, M., Harmand, J., Sindt, M. ve Mieloszynski, J.L., (2008). "Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Compounds in 1-(Meth)acryloyloxyalkyl-3-methylimidazolium Bromide Using Inverse Gas Chromatography", *The Journal of Physical Chemistry B*, 112: 3773-3785.
- [79] Mutelet, F., Jaubert, J.N., Rogalski, M., Boukherissa, M. ve Dicko, A., (2006). "Thermodynamic Properties of Mixtures Containing Ionic Liquids: Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Compounds in 1-Propyl Boronic Acid-3-Alkylimidazolium Bromide and 1-Propenyl-3-alkylimidazolium Bromide Using Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chemical Engineering Data*, 51: 1274-1279.
- [80] Revelli, A.L., Sprunger, L.M., Gibbs, J., Acree, W.E., Baker, G.A. ve Mutelet, F., (2009). "Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Compounds in Trihexyl(tetradecyl)phosphonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Using Inverse Gas Chromatography",
- [81] Kozłowska, M.K., Domanska, U., Lempert, M. ve Rogalski, M., (2005). "Determination of Thermodynamic Properties of Isotactic Poly(1-butene) at Infinite Dilution Using Density and Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1068: 297-305.
- [82] Papirer, E., Vidal, A., Jiao, W.M. ve Donnet, J.B., (1987). "Modification of Silica Surfaces by Grafting of Alkyl Chains. II-Characterization of Silica Surfaces by Inverse Gas-Solid Chromatography at Finite Concentration", *Chromatographia*, 23: 279-285.
- [83] Jagiello, J., Ligner, G. ve Papirer, E., (1990). "Characterization of Silicas by Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration: Determination of the Adsorption Energy Distribution Function", *Journal of Colloid and Interface Science*, 137: 128-136.
- [84] Tijburg, I., Jagiello, J., Vidal, A. ve Papirer, E., (1991). "Inverse Gas Chromatographic Studies on Silica: Infinite Dilution and Finite Concentration Measurements", *Langmuir*, 7: 2243-2247.
- [85] Balard, H., (1997). "Estimation of the Surface Energetic Heterogeneity of a Solid by Inverse Gas Chromatography", *Langmuir*, 13: 1260-1269.
- [86] Charmas, B. ve Leboda, R., (2000). "Effect of Surface Heterogeneity on Adsorption on Solid Surfaces: Application of Inverse Gas Chromatography in the Studies of Energetic Heterogeneity of Adsorbents", *Journal of Chromatography A*, 886: 133-152.
- [87] 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.

- [88] Yazıcı, Ö., Ocak, H., Çakar, F., Cankurtaran, Ö., Bilgin-Eran, B. ve Karaman, F., (2008). "Synthesis and Thermodynamical Interactions of (S)-5-(2-methylbutoxy)-2-[[[4-hexyloxyphenyl]Imino]methyl]-Phenol Liquid Crystal with Some Solvents", *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, 2: 366-370.
- [89] Voelkel, A., Strzemicka, B., Adamska, K. ve Milczewska, K., (2009). "Inverse Gas Chromatography as a Source of Physicochemical Data", *Journal of Chromatography A*, 1216: 1551-1566.
- [90] Papadopoulou, S.K., Dritsas, G., Karapanagiotis, I., Zuburtikudis, I. ve Panayiotou, C., (2010). "Surface Characterization of Poly(2,2,3,3,3-pentafluoropropyl methacrylate) by Inverse Gas Chromatography and Contact Angle Measurements", *European Polymer Journal*, 46: 202-208.
- [91] Kiselev, A.V., (1965). "Non-specific and Specific Interactions of Molecules of Different Electronic Structures with Solid Surfaces", *Discussions of the Faraday Society*, 40: 205-218.
- [92] Dorris, G.M. ve Gray, D.G., (1980). "Adsorption of n-alkanes at Zero Surface Coverage on Cellulose Paper and Wood Fibers", *Journal of Colloid and Interface Science*, 77: 353-362.
- [93] Riddle, F.L. ve Fowkes, F.M., (1990). "Spectral Shifts in Acid-Base Chemistry. 1. van der Waals Contributions to Acceptor Numbers", *Journal of the American Chemical Society*, 112: 3259-3264.
- [94] Kamdem, D.P., Bose, S.K. ve Luner, P., (1993). "Inverse Gas Chromatography Characterization of Birch Wood Meal", *Langmuir*, 9: 3039-3044.
- [95] Santos, J.M.R.C.A. ve Guthrie, J.T., (2005). "Analysis of Interactions in Multicomponent Polymeric Systems: The Key-role of Inverse Gas Chromatography", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 50: 79-107.
- [96] Santos, J.M.R.C.A. ve Guthrie, J.T., (2005). "Study of a Core-shell Type Impact Modifier by Inverse Gas Chromatography", *Journal of Chromatography A*, 1070: 147-154.
- [97] Beşergil, B., Kromatografi Dedektörleri, http://www.bayar.edu.tr/besergil/3_kromatografi_dedektorleri.pdf, 22 Ocak 2015.
- [98] Ocak, H., Bilgin-Eran, B., Prehm, M., ve Tschierske, C., (2012). "Effects of molecular chirality on superstructural chirality in liquid crystalline dark conglomerate phases", *Soft Matter*, 8: 7773-7783.

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İsmail EROL
Doğum Tarihi ve Yeri : 21.03.1988 Tekirdağ
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : ismailerol21@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lise	Fen Bilimleri	Tekirdağ Anadolu Lisesi	2006

YAYINLARI

Makale

1. Mutlu-Yaniç, S., Güzeller, D., Ocak, H., Çakar, F., Erol, I., Cankurtaran, O. ve Bilgin-Eran B., (kabul edildi). "Synthesis, Preparation and Characterization of Liquid Crystal/Organo-Montmorillonite Nanocomposites", Molecular Crystals and Liquid Crystals.

Bildiri

1. Ismail Erol, F. Cakar, H. Ocak, B. Bilgin Eran, O. Cankurtaran and F. Karaman; Investigating Surface Properties of 4-[4-((S)-Citronellyloxy) benzoyloxy] Benzoic Acid

(SBBA) Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography, 3.Physical Chemistry Days, P91, Burhaniye, Balikesir, Turkey, July 2012.

2.S. Mutlu, D. Guzeller, Ismail Erol, H. Ocak, F. Cakar, O. Cankurtaran, B. Bilgin Eran; Organoclay/Liquid Crystal Nanocomposites, 3.Physical Chemistry Days, P110, Burhaniye, Balikesir, Turkey, July 2012.

3.Ismail Erol, F. Cakar, H. Ocak, B. Bilgin Eran, O. Cankurtaran, F. Karaman; Investigating Thermodynamic Interactions of 4-[4-((S)-Citronellyloxy) benzoyloxy] Benzoic Acid (SBBA) Liquid Crystal with Some Solvents by Inverse Gas Chromatography, P011, 15th JCF-Frühjahrssymposium, Berlin, Germany, March 2013.

4.S. Mutlu, D. Guzeller, Ismail Erol, H. Ocak, F. Cakar, O. Cankurtaran and B. Bilgin Eran; Preparation of Organo-Montmorillonite/Liquid Crystal and Organo-Montmorillonite/Liquid Crystal/Polymer Nanocomposites, P2-1, European Polymer Congress, Pisa, Italy, June 2013.