

**T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TERS GAZ KROMATOĞRAFI YÖNTEMİYLE KALAMİTİK
SIVI KRİSTALLERİN TERMODİNAMİK VE YÜZEY
KARAKTERİZASYONU**

Emine BALKANLI

**DOKTORA TEZİ
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Programı**

**Danışman
Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN**

Temmuz, 2021

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TERS GAZ KROMATOĞRAFI YÖNTEMİYLE KALAMİTİK SIVI
KRİSTALLERİN TERMODİNAMİK VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU**

Emine BALKANLI tarafından hazırlanan tez çalışması 27.07.2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programı **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi
Danışman

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN, Danışman
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ayfer SARAÇ ÖZKAN, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Fatih ÇAKAR, Üye
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Yeşim HEPUZER GÜRSEL, Üye
İstanbul Teknik Üniversitesi

Danışmanım Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN sorumluluğunda tarafımda hazırlanan TERS GAZ KROMATOĞRAFI YÖNTEMİYLE KALAMİTİK SIVI KRİSTALLERİN TERMODİNAMİK VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU başlıklı çalışmada veri toplama ve veri kullanımında gerekli yasal izinleri aldığımı, diğer kaynaklardan aldığım bilgileri ana metin ve referanslarda eksiksiz gösterdiğimi, araştırma verilerine ve sonuçlarına ilişkin çarpıtma ve/veya sahtecilik yapmadığımı, çalışmam süresince bilimsel araştırma ve etik ilkelerine uygun davrandığımı beyan ederim. Beyanımın aksinin ispatı halinde her türlü yasal sonucu kabul ederim.

Emine BALKANLI

İmza

Bu alışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün FDK-2019-3671 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

*Biricik eşime
ve
kızıma*

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinden tezin tamamlanmasına kadar bilgisi, tecrübesi ve doğru yönlendirmeleriyle çalışmalarımı bilimsel temeller ışığında şekillendiren; samimiyeti, güler yüzü, desteği ve içtenliğiyle çalışmalarımın her zaman yakından ilgilenen çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında desteğini, yardımını esirgemeyen ve tüm sorularımı sabırla yanıtlayan kıymetli hocam Doç. Dr. Fatih ÇAKAR'a teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamda kullanılan sıvı kristal moleküllerini sentezleyen Merve GÜNDOĞDU ve Deniz VARDAR'a; sıvı kristallerin yapısal ve mezomorfik karakterizasyonu ve faz yorumları için Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN ve Prof. Dr. Hale OCAK hocalarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitemde yer alan Prof. Dr. Ayfer SARAÇ ÖZKAN ve Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL hocalarıma her türlü desteği sağladıkları ve değerli yorumlarda bulundukları için teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda yardımlarından dolayı Arş. Gör. Birol IŞIK ve Arş. Gör. Volkan UĞRAŞKAN'a çok teşekkür ederim.

Her zaman yanımda olan ve beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan annem, babam ve kardeşime tüm destek, emek ve fedakarlıkları için minnettarım.

Beni her daim cesaretlendiren ve destekleyen, her daim yanımda ve yardımcı olan canım eşim Serkan BALKANLI ve küçük kızım Bilge BALKANLI'ya şükranlarımı sunuyorum.

FDK-2019-3671 numaralı projeyi destekleyen Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğüne çok teşekkür ederim.

Emine BALKANLI

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ	ix
KISALTMA LİSTESİ	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xv
TABLO LİSTESİ	xviii
ÖZET	xxi
ABSTRACT	xxiii
1 GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Tezin Amacı	4
1.3 Hipotez	5
2 KROMATOGRAFI	6
2.1 Kromatografi ile İlgili Genel Bilgi	6
2.2 Kromatografinin Sınıflandırılması	7
2.3 Gaz Kromatografisi	7
2.3.1 Taşıyıcı Gaz	9
2.3.2 Numune Girişi	9
2.3.3 Kolon	10
2.3.4 Fırın	11
2.3.5 Dedektör	11
2.4 Ters Gaz Kromatografisi	13
2.5 TKG ile Sıvı Kristallerin Termodinamik Karakterizasyonu	17
2.6 TKG ile Sıvı Kristallerin Yüzey Karakterizasyonu	19
2.6.1 Katı Yüzeyin Dağıtıcı Etkileşimleri	20
2.6.2 Katı Yüzeyin Spesifik Etkileşimleri	23
2.7 TKG ile Sıvı Kristallerin İzomerleri Ayırma Yeteneklerinin Değerlendirilmesi	26

3	SIVI KRİSTALLER	28
3.1	Sıvı Kristallerin Tarihçesi	28
3.2	Sıvı Kristal Türleri	29
3.3	Sıvı Kristal Fazları	30
3.3.1	Nematik Faz	30
3.3.2	Smektik Faz	31
3.3.3	Kolesterik Faz	31
3.4	Sıvı Kristallerin Mezomorfik Özelliklerinin Belirlenmesi	32
3.4.1	Polarizasyon Mikroskobu	32
3.4.2	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	33
4	DENEYSEL ÇALIŞMALAR	36
4.1	Kullanılan Kimyasallar	36
4.2	Kullanılan Cihazlar	36
4.2.1	Gaz Kromatografisi	36
4.2.2	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre	36
4.2.3	Polarizasyon Mikroskobu	37
4.3	Ters Gaz Kromatografisi Yöntemi	37
4.3.1	Gaz Kromatografi Cihazı	37
5	SONUÇ VE ÖNERİLER	40
5.1	BDBB Sıvı Kristalinin İncelenmesi	40
5.1.1	BDBB Sıvı Kristalinin Mezomorfik Özelliklerinin İncelenmesi . .	40
5.1.2	TGK Yöntemi ile BDBB Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının İncelenmesi	41
5.1.3	TGK Yöntemi ile BDBB Sıvı Kristalinin Termodinamik Karakterizasyonu	44
5.1.4	TGK Yöntemi ile BDBB Sıvı Kristalinin Yüzey Karakterizasyonu	49
5.1.5	TGK Yöntemi ile BDBB Sıvı Kristalinin İzomerleri Ayırma Yeteneğinin Değerlendirilmesi	57
5.2	BDTB Sıvı Kristalinin İncelenmesi	58
5.2.1	BDTB Sıvı Kristalinin Mezomorfik Özelliklerinin İncelenmesi . .	58
5.2.2	TGK Yöntemi ile BDTB Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının İncelenmesi	59
5.2.3	TGK Yöntemi ile BDTB Sıvı Kristalinin Termodinamik Karakterizasyonu	62
5.2.4	TGK Yöntemi ile BDTB Sıvı Kristalinin Yüzey Karakterizasyonu	67
5.2.5	TGK Yöntemi ile BDTB Sıvı Kristalinin İzomerleri Ayırma Yeteneğinin Değerlendirilmesi	75
5.3	UBBA Sıvı Kristalinin İncelenmesi	76

5.3.1	UBBA Sıvı Kristalinin Mezomorfik Özelliklerinin İncelenmesi . .	76
5.3.2	TGK Yöntemi ile UBBA Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının İncelenmesi	77
5.3.3	TGK Yöntemi ile UBBA Sıvı Kristalinin Termodinamik Karakterizasyonu	79
5.3.4	TGK Yöntemi ile UBBA Sıvı Kristalinin Yüzey Karakterizasyonu	83
5.3.5	TGK Yöntemi ile UBBA Sıvı Kristalinin İzomerleri Ayırma Yeteneğinin Değerlendirilmesi	91
KAYNAKÇA		94
TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR		107

SİMGE LİSTESİ

ΔG_A	Adsorpsiyon serbest enerjisi
α	Ayırma faktörü
N	Avogadro sayısı
Q	Bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi
V_{N1}	Birinci izomerin net alıkonma hacmi
B_{11}	Buhar fazındaki çözücünün ideallikten sapmasına ait ikinci virial katsayı
t_R	Çözücünün alıkonma zamanı
p_1^0	Çözücünün doymuş buhar basıncı
v_{1r}	Çözücünün indirgenmiş hacmi
T_{1r}	Çözücünün indirgenmiş sıcaklığı
V_1^*	Çözücünün karakteristik molar hacmi
M_1	Çözücünün molekül ağırlığı
V_1^0	Çözücünün molar hacmi
γ_L^D	Çözücünün yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni
dk	Dakika
t'_R	Düzeltilmiş alıkonma zamanı
χ_{12}^∞	Flory-Huggins etkileşim parametresi
g	Gram
AN^*	Gutmann elektron alıcı sayısı
DN	Gutmann elektron verici sayısı
χ_{12}^*	Hal denklemi teorisine göre etkileşim parametresi
$\overline{X}_{12}$	Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametresi
t_A	Havanın alıkonma zamanı

R	İdeal gaz sabiti
V_{N2}	İkinci izomerin net alıkonma hacmi
J	James ve Martin sıkıştırılabilirlik düzeltme faktörü
p_1^*	Karakteristik basınç
$\Delta \overline{H}_S$	Kısmi molar sorpsiyon ısısı
kJ	Kilojoule
p_0	Kolon çıkış basıncı
p_i	Kolon giriş basıncı
T	Kolon sıcaklığı
w	Kolona doldurulan sıvı kristalin toplam kütlesi
K_A	Lewis asidik etkileşim sabiti
K_B	Lewis bazik etkileşim sabiti
$kcal$	Kilokalori
t_M	Metan gazının alıkonma zamanı
CH_2	Metilen formülü
$\Delta G_{A[CH_2]}$	Metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisi
$\gamma_{[CH_2]}$	Metilen gruplarından oluşan katı malzemenin yüzey enerjisi
m	Metre
m^2	Metrekare
μL	Mikrolitre
mJ	Milijoule
ml	Mililitre
mm	Milimetre
$\Delta \overline{H}_V$	Molar buharlaşma ısısı
a	n -alkan molekülünün kesit alanı
C_nH_{2n+2}	n -alkanların genel formülü
$V_{N,n}$	n karbon atomuna sahip n -alkanın alıkonma hacmi
$V_{N,n+1}$	n_{n+1} karbon atomuna sahip n -alkanın alıkonma hacmi
nm	Nanometre

V_N	Net alıkonma hacmi
T_r	Oda sıcaklığı
W_a	Polar olmayan bir sıvı ile yalnızca dağıtıcı etkileşimlerini içeren katı yüzey arasındaki adhezyon işi
ppb	Milyarda bir
ppm	Milyonda bir
$a_{[CH_2]}$	Sabit faz tarafından adsorplanmış bir metilen grubunun kesit alanı
W_{aCH_2}	Sabit fazın ($-CH_2$) grupları ile karşılıklı etkileşiminin adhezyon işi
ΔT	Sıcaklık farkı
v_{2r}	Sıvı kristalin indirgenmiş hacmi
v_2^*	Sıvı kristalin karakteristik hacmi
M_2	Sıvı kristalin molekül ağırlığı
v_2	Sıvı kristalin spesifik hacmi
Ω_1^∞	Sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı
$\Delta \bar{H}_1^\infty$	Sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısısı
ΔH_A^S	Spesifik adsorpsiyon entalpisi
ΔS_A^S	Spesifik adsorpsiyon entropisi
ΔG_A^S	Spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi
V_g^0	Spesifik alıkonma hacmi
γ_s	Yüzey serbest enerjisi
γ_s^D	Yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni
γ_s^S	Yüzey serbest enerjisinin spesifik bileşeni

KISALTMA LİSTESİ

A	Aseton
BDBB	4-Benziloksifenil 4-[4-(<i>n</i> -dodesiloksi)benzoiloksi]benzoat
BDTB	4-Benziloksifenil 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoat
D	<i>n</i> -dekan
DEE	Dietil eter
DKM	Diklorometan
DD	<i>n</i> -dodekan
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
EA	Etil asetat
EB	Etil benzen
ECD	Elektron yakalama dedektörü
FID	Alev iyonizasyon dedektörü
GK	Gaz kromatografisi
GKK	Gaz-katı kromatografisi
GSK	Gaz-sıvı kromatografisi
He	Helyum gazı
Hk	<i>n</i> -hekzan
Hp	<i>n</i> -heptan
HPLC	Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
Iso	İzotropik sıvı faz
iBA	İzobutil asetat
iBAI	İzobutil alkol

iPB	İzopropil benzen
K	Kristal
KB	Klorobenzen
LC	Sıvı kristal
LCD	Sıvı kristal ekran
M	Bilinmeyen mezofaz
N	Nematik mezofaz
N	<i>n</i> -nonan
nBA	<i>n</i> -butil asetat
nBAI	<i>n</i> -butil alkol
nPB	<i>n</i> -propil benzen
NMR	Nükleer manyetik rezonans
O	<i>n</i> -oktan
PDLC	Polimerde dağıtılmış sıvı kristal
PM	Polarizasyon mikroskobu
Sm	Smektik mezofaz
SmA	Smektik A mezofazı
SmB	Smektik B mezofazı
SmC	Smektik C mezofazı
SSI	Split/splitless giriş
T	Toluen
tBA	ter-butil asetat
tBAI	ter-butil alkol
TCD	Termal iletkenlik dedektörü
TD	<i>n</i> -tridekan
TGK	Ters gaz kromatografisi
THF	Tetrahidrofuran
TID	Termoiyonik dedektör
TKM	Kloroform

TN	Bükülmüş-nematik
UBBA	4-[4-(10 Undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit
UD	<i>n</i> -undekan

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Bir gaz kromatografi sisteminin ana bileşenlerinin şematik diyagramı	8
Şekil 2.2	Split/splitless girişin şematik gösterimi	10
Şekil 2.3	Termal iletkenlik dedektörü	12
Şekil 2.4	Termal iletkenlik dedektörü elektroniklerinin şematik diyagramı	13
Şekil 2.5	GK ve TGK kolonları ve pikleri arasındaki karşılaştırma	14
Şekil 2.6	Kromatogram	15
Şekil 2.7	GK kromatogramları a) sonsuz seyreltiklikte b) sınırlı konsantrasyonda pik kuyruklanması c) sınırlı konsantrasyonda pik omuzlanması	16
Şekil 2.8	Dorris-Gray yaklaşımından dağıtıcı serbest enerjinin belirlenmesi	21
Şekil 2.9	Schultz yaklaşımından yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeninin ve spesifik adsorpsiyon serbest enerjisinin belirlenmesi	23
Şekil 2.10	Spesifik adsorpsiyon entalpi ve entropisinin, spesifik adsorpsiyon serbest enerjisinden sıcaklık değişimi yoluyla belirlenmesi	24
Şekil 2.11	Gutmann asit baz sabitlerinin belirlenmesi	26
Şekil 3.1	Sıvı kristal türleri ve fazları	30
Şekil 3.2	Tipik bir kalamitik sıvı kristal molekülü	30
Şekil 3.3	Kalamitik sıvı kristal mezofazlarda moleküler düzenlemeler	32
Şekil 3.4	Polarizasyon mikroskopunda çift kırılım	32
Şekil 3.5	Gliserol substratının üzerine yayılan ince nematik sıvı kristal filminde gözlenen Schlieren tekstürü	33
Şekil 3.6	Bir sıvı kristalin ısıtma / soğutma döngüleri üzerine DSC termogramı	34
Şekil 3.7	İki tip DSC ekipmanı: (a) güç dengeleyici DSC ve (b) ısı akışı DSC; N: numune, R: referans malzemesi	35
Şekil 4.1	Gaz kromatografi cihazı	37
Şekil 5.1	BDBB sıvı kristalinin 2. ısıtmada (1) ve 2. soğutmada (2) DSC termogramı	41
Şekil 5.2	BDBB sıvı kristalinin oklarla gösterilen çapraz polarizörler arasında soğutma sırasında gözlenen a) 180,0°C'de nematik faz tekstürü b) 145,0°C'de smektik C fazının Schlieren tekstürü	41

Şekil 5.3	60-210°C aralığında BDBB üzerinde nBA (1), iBA (2) ve tBA (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı	43
Şekil 5.4	60-210°C aralığında BDBB üzerinde nBAI (1), iBAI (2) ve tBAI (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı	43
Şekil 5.5	210-220°C aralığında BDBB üzerinde TD (1), DD (2), UD (3), D (4), N (5), O (6) ve Hp (7) çözücülerinin alıkonma diyagramı	45
Şekil 5.6	210-220°C aralığında BDBB üzerinde nPB (1), iPB (2), KB (3), EB (4), T (5), nBA (6), iBA (7) ve EA (8) çözücülerinin alıkonma diyagramı	45
Şekil 5.7	30-55°C aralığında BDBB üzerinde D (1), N (2), O (3), Hp (4) ve Hk (5) çözücülerinin alıkonma diyagramı	50
Şekil 5.8	30-55°C aralığında BDBB üzerinde THF (1), TKM (2), A (3), DKM (4) ve DEE (5) çözücülerinin alıkonma diyagramı	50
Şekil 5.9	BDBB için 30°C (1), 35°C (2), 40°C (3), 45°C (4), 50°C (5), 55°C (6)'de $RT \ln V_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi	51
Şekil 5.10	BDBB sıvı kristalinin 30°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	52
Şekil 5.11	BDBB sıvı kristalinin 35°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	53
Şekil 5.12	BDBB sıvı kristalinin 40°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	53
Şekil 5.13	BDBB sıvı kristalinin 45°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	54
Şekil 5.14	BDBB sıvı kristalinin 50°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	54
Şekil 5.15	BDBB sıvı kristalinin 55°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	55
Şekil 5.16	BDBB sıvı kristalinin $-\Delta H_A^S / AN^* - DN / AN^*$ grafiği	57
Şekil 5.17	BDTB sıvı kristalinin 2. soğutmada (1) ve 2. ısıtmada (2) DSC termogramı	58
Şekil 5.18	BDTB sıvı kristalinin soğutma sırasında gözlenen a) 144,0°C'de nematik faz tekstürü b) 89,0°C'de smektik C fazının Schlieren tekstürü	59
Şekil 5.19	60-185°C aralığında BDTB üzerinde nBA (1), iBA (2) ve tBA (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı	61
Şekil 5.20	60-185°C aralığında BDTB üzerinde nBAI (1), iBAI (2) ve tBAI (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı	61
Şekil 5.21	180-190°C aralığında BDTB üzerinde TD (1), DD (2), UD (3), D (4), N (5), O (6), Hp (7) ve Hk (8) çözücülerinin alıkonma diyagramı	63
Şekil 5.22	180-190°C aralığında BDTB üzerinde nPB (1), iPB (2), KB (3), EB (4), T (5), nBA (6), iBA (7) ve EA (8) çözücülerinin alıkonma diyagramı	63
Şekil 5.23	30-55°C aralığında BDTB üzerinde D (1), N (2), O (3), Hp (4) ve Hk (5) çözücülerinin alıkonma diyagramı	68
Şekil 5.24	30-55°C aralığında BDTB üzerinde THF (1), TKM (2), EA (3), DKM (4), A (5) ve DEE (6) çözücülerinin alıkonma diyagramı	68

Şekil 5.25 BDTB için 30°C (1), 35°C (2), 40°C (3), 45°C (4), 50°C (5), 55°C (6)'de $RT \ln V_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi	69
Şekil 5.26 BDTB sıvı kristalinin 30°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	70
Şekil 5.27 BDTB sıvı kristalinin 35°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	71
Şekil 5.28 BDTB sıvı kristalinin 40°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	71
Şekil 5.29 BDTB sıvı kristalinin 45°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	72
Şekil 5.30 BDTB sıvı kristalinin 50°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	72
Şekil 5.31 BDTB sıvı kristalinin 55°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	73
Şekil 5.32 BDTB sıvı kristalinin $-\Delta H_A^S/AN^* - DN/AN^*$ grafiği	75
Şekil 5.33 UBBA sıvı kristalinin 2. soğutmada (1) ve 2. ısıtmada (2) DSC termogramı	76
Şekil 5.34 UBBA sıvı kristalinin soğutma sırasında gözlenen a) 188,0°C'de nematik faz tekstürü b) 143,0°C'de smektik C fazının Schlieren tekstürü	77
Şekil 5.35 60-220°C aralığında UBBA üzerinde nBA (1), iBA (2) ve tBA (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı	79
Şekil 5.36 210-220°C aralığında UBBA üzerinde TD (1), DD (2) ve UD (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı	80
Şekil 5.37 210-220°C aralığında UBBA üzerinde nPB (1), KB (2), iPB (3), EB (4), T (5), nBA (6) ve iBA (7) çözücülerinin alıkonma diyagramı	80
Şekil 5.38 60-85°C aralığında UBBA üzerinde D (1), N (2), O (3), Hp (4) ve Hk (5) çözücülerinin alıkonma diyagramı	84
Şekil 5.39 60-85°C aralığında UBBA üzerinde THF (1), TKM (2), EA (3), DKM (4), A (5) ve DEE (6) çözücülerinin alıkonma diyagramı	84
Şekil 5.40 UBBA için 60°C (1), 65°C (2), 70°C (3), 75°C (4), 80°C (5), 85°C (6)'de $RT \ln V_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi	85
Şekil 5.41 UBBA sıvı kristalinin 60°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	86
Şekil 5.42 UBBA sıvı kristalinin 65°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	87
Şekil 5.43 UBBA sıvı kristalinin 70°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	87
Şekil 5.44 UBBA sıvı kristalinin 75°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	88
Şekil 5.45 UBBA sıvı kristalinin 80°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	88
Şekil 5.46 UBBA sıvı kristalinin 85°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği	89
Şekil 5.47 UBBA sıvı kristalinin $-\Delta H_A^S/AN^* - DN/AN^*$ grafiği	91

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1	Çalışmada çözücü olarak kullanılan <i>n</i> -alkanlar ve polar çözücüler için $a(\gamma_L^D)^{1/2}$, AN^* ve DN değerleri	26
Tablo 5.1	BDBB sıvı kristalinin kimyasal yapısı, mezofaz tipi ve faz geçişleri .	40
Tablo 5.2	Asetat ve alkol izomerlerinin BDBB üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0	42
Tablo 5.3	Çalışılan çözücülerin BDBB üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0	44
Tablo 5.4	BDBB / çözücü sistemleri için Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞	46
Tablo 5.5	BDBB / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*	47
Tablo 5.6	BDBB / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkin değişim enerji parametreleri, $\bar{X}_{12}$	47
Tablo 5.7	BDBB / çözücü sistemleri için sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞	48
Tablo 5.8	Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), molar buharlaşma $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden alınan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{vL}$ (kcal/mol)	49
Tablo 5.9	Çalışılan çözücülerin BDBB üzerindeki net alıkonma hacimleri, V_N .	49
Tablo 5.10	BDBB sıvı kristalinin 30-55°C aralığında Dorris-Gray yöntemine göre hesaplanan $\gamma_{[CH_2]}^D$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_s^D değerleri	51
Tablo 5.11	BDBB sıvı kristalinin 30-55°C aralığında Schultz yöntemine göre hesaplanan γ_s^D değerleri	55
Tablo 5.12	30-55°C aralığında BDBB ve polar çözücüler arasındaki spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, $-\Delta G_A^S$ (kJ/mol)	56
Tablo 5.13	BDBB üzerinde polar çözücüler için bulunan spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH_A^S ve spesifik adsorpsiyon entropisi, ΔS_A^S	56
Tablo 5.14	BDBB sıvı kristalinin nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftleri için ayırma faktörü	57
Tablo 5.15	BDTB sıvı kristalinin kimyasal yapısı, mezofaz tipi ve faz geçişleri .	58

Tablo 5.16 Asetat ve alkol izomerlerinin BDTB üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0	60
Tablo 5.17 Çalışılan çözücülerin BDTB üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0	62
Tablo 5.18 BDTB / çözücü sistemleri için Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞	64
Tablo 5.19 BDTB / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*	65
Tablo 5.20 BDTB / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkin değişim enerji parametreleri, $\bar{X}_{12}$	65
Tablo 5.21 BDTB / çözücü sistemleri için sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞	66
Tablo 5.22 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), molar buharlaşma $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden alınan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{vL}$ (kcal/mol)	67
Tablo 5.23 Çalışılan çözücülerin BDTB üzerindeki net alıkonma hacimleri, V_N	67
Tablo 5.24 BDTB sıvı kristalinin 30-55°C aralığında Dorris-Gray yöntemine göre hesaplanan $\gamma_{[CH_2]}^D$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_s^D değerleri	69
Tablo 5.25 BDTB sıvı kristalinin 30-55°C aralığında Schultz yöntemine göre hesaplanan γ_s^D değerleri	73
Tablo 5.26 30-55°C aralığında BDTB ve polar çözücüler arasındaki spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, $-\Delta G_A^S$ (kJ/mol)	74
Tablo 5.27 BDTB üzerinde polar çözücüler için bulunan spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH_A^S ve spesifik adsorpsiyon entropisi, ΔS_A^S	74
Tablo 5.28 BDTB sıvı kristalinin nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftleri için ayırma faktörü	75
Tablo 5.29 UBBA sıvı kristalinin kimyasal yapısı, mezofaz tipi ve faz geçişleri	76
Tablo 5.30 Asetat izomerlerinin UBBA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0	78
Tablo 5.31 Çalışılan çözücülerin UBBA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0	79
Tablo 5.32 UBBA / çözücü sistemleri için Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞	81
Tablo 5.33 UBBA / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*	81
Tablo 5.34 UBBA / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkin değişim enerji parametreleri, $\bar{X}_{12}$	82
Tablo 5.35 UBBA / çözücü sistemleri için sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞	82

Tablo 5.36 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), molar buharlaşma $\Delta\bar{H}_V$ (kcal/mol) ve literatürden alınan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{VL}$ (kcal/mol)	83
Tablo 5.37 Çalışılan çözücülerin UBBA üzerindeki net alıkonma hacimleri, V_N .	83
Tablo 5.38 UBBA sıvı kristalinin 60-85°C aralığında Dorris-Gray yöntemine göre hesaplanan $\gamma_{[CH_2]}^D$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri	85
Tablo 5.39 UBBA sıvı kristalinin 60-85°C aralığında Schultz yöntemine göre hesaplanan γ_S^D değerleri	89
Tablo 5.40 60-85°C aralığında UBBA ve polar çözücüler arasındaki spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, $-\Delta G_A^S$ (kJ/mol)	90
Tablo 5.41 UBBA üzerinde polar çözücüler için bulunan spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH_A^S ve spesifik adsorpsiyon entropisi, ΔS_A^S	90
Tablo 5.42 UBBA sıvı kristalinin nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftleri için ayırma faktörü	91

TERS GAZ KROMATOĞRAFI YÖNTEMİYLE KALAMİTİK SIVI KRİSTALLERİN TERMODİNAMİK VE YÜZEY KARAKTERİZASYONU

Emine BALKANLI

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Bu tezde, ilk olarak 4-benziloksifenil 4-[4-(*n*-dodesiloksi)benzoiloksi]benzoat (BDBB), 4-benziloksifenil 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoat (BDTB) ve 4-[4-(10 undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (UBBA) sıvı kristallerinin mezomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi. Ardından ters gaz kromatografisi (TGK) yöntemi ile polar ve apolar çözücülerin sıvı kristal üzerindeki alıkonma diyagramlarından sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklıkları belirlendi. TGK yöntemi ile elde edilen faz geçiş sıcaklıkları PM ve DSC ile elde edilen faz geçiş sıcaklıkları ile karşılaştırıldı.

TGK deneyleri termodinamik parametrelerin ve yüzey özelliklerinin ölçümü için ideal olan sonsuz seyreltiklik bölgesinde gerçekleştirildi. Sonsuz seyreltiklikte, Henry yasasına göre çözücü-çözücü etkileşimlerini önlemek ve çözücü-sıvı kristal etkileşimlerini desteklemek için çok küçük miktarlarda çözücü kullanıldı. Termodinamik sıcaklık bölgesinde, Flory-Huggins ve hal denklemi etkileşim parametreleri, hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametreleri, sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, kısmi molar çözünme ısıları ve molar buharlaşma ısıları hesaplandı. Sıvı kristallerin termodinamik bölgede izomer çiftlerini ayırma yetenekleri, TGK yöntemi kullanılarak ayırma faktörü yardımı ile hesaplandı. Ayrıca sıvı kristallerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için TGK yöntemi ile polar ve apolar çözücüler kullanılarak adsorpsiyon termodinamik parametreleri (adsorpsiyon serbest enerjisi, adsorpsiyon

entalpisi ve adsorpsiyon entropisi), sıvı kristallerin dağıtıcı yüzey enerjileri, Lewis asidik ve bazik etkileşim sabitleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Ters gaz kromatografisi, sıvı kristal, termodinamik, yüzey karakterizasyonu

ABSTRACT

THERMODYNAMIC AND SURFACE CHARACTERIZATION OF CALAMITIC LIQUID CRYSTALS BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

Emine BALKANLI

Department of Chemistry
Doctor of Philosophy Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

In this thesis, firstly, the mesomorphic properties of 4-benzyloxyphenyl 4-[4-(*n*-dodecyloxy) benzoyloxy] benzoate (BDBB), 4-benzyloxyphenyl 4-[4-(3,7-dimethyloctyloxy) benzoyloxy] benzoate (BDTB) and 4-[4-(10 undecenylloxy)benzoyloxy]benzoic acid (UBBA) liquid crystals were determined by polarization microscopy (PM) and differential scanning calorimetry (DSC). Then, the phase transition temperatures of the liquid crystals were determined from the retention diagrams of the polar and nonpolar solvents on the liquid crystal by the inverse gas chromatography (IGC) method. The phase transition temperatures obtained by the IGC method were compared with those obtained by PM and DSC.

IGC experiments were performed in the region of infinite dilution, which is ideal for measuring thermodynamic parameters and surface properties. In infinite dilution, very small amounts of solvent were used to prevent solvent-solvent interactions and support solvent-liquid crystal interactions according to Henry's law. In the thermodynamic temperature region, Flory-Huggins and equation-of-state interaction parameters, effective exchange energy parameters in the equation-of-state theory, weight fraction activity coefficients at infinite dilution, the partial molar heats of sorption, the partial molar heats of mixing and the molar heats of vaporization of the solvents were calculated. The ability of liquid crystals to separate isomer pairs in the thermodynamic region was calculated by the separation factor using the IGC method. In addition, adsorption thermodynamic parameters (adsorption free energy, adsorption enthalpy, and adsorption entropy), dispersive surface energies of liquid

crystals, Lewis acid, and base constants were calculated by using polar and nonpolar solvents to determine the surface properties of liquid crystals by the IGC method.

Keywords: Inverse gas chromatography, liquid crystal, thermodynamics, surface characterization

1.1 Literatür Özeti

Kromatografi, karmaşık bir çözeltideki bileşenlerin birbirinden ayrılmasını sağlayan yöntemlere verilen isimdir. Kromatografinin gelişimi, kromatografik tarih üzerine yaklaşık 50 yayın yazan Ettre tarafından kapsamlı bir şekilde araştırılmıştır [1–4]. Kromatografinin keşfi M. S. Tswett tarafından 1906 yılında yapılmıştır [5]. Tswett, toz halindeki kalsiyum karbonat kolonundan petrol eteri geçirerek yeşil yaprak pigmentlerini renkli bantlar halinde ayırmıştır. Sıvı kromatografi prosesini açıklamak için Yunanca renk (chroma) ve yazmak (graphein) kelimelerini kullanarak yönteme kromatografi (renkli yazmak) ismini vermiştir [6]. Yayınlamış olduğu makale, alanındaki önemi nedeniyle İngilizce'ye çevrilerek yeniden yayınlanmıştır [7]. Martin ve Synge [8] 1941 tarihli dağılma kromatografisi hakkındaki temel makalelerinde hareketli faz olarak hareketli bir gaz akımı kullanma olasılığından bahsetmişlerdir [4]. 1940'lardan başlayarak 1950'lere kadar uzanan süreçte Wicke [9], Glueckauf [10], Gregg, Purnell, Wilson ve Stock, bugün bildiğimiz analitik gaz kromatografisinin (GK) temelini oluşturan gaz-katı kromatografik alıkonma/adsorpsiyon süreçlerini oluşturarak gaz kromatografisinin fizikokimyasal karakterizasyonda kullanılmasını sağlamışlardır [11]. 1952'de James ve Martin'in [12] tanıttığı gaz-sıvı kromatografisi tekniği, modern kromatografinin evrimine önemli bir katkıda bulunmuştur. Gaz kromatografisi, termal olarak kararlı ve uçucu bileşiklerin hızlı ve verimli bir şekilde ayrılmasında o dönemde yerleşik yöntemleri gölgede bırakarak önemli bir gelişme sağlamıştır ve günümüzde de en yaygın kullanılan kromatografik tekniklerden biri olmaya devam etmektedir [6].

Gaz kromatografisi bir hareketli gaz fazı ile sabit bir sıvı veya katı arasında uçucu bileşiklerin dağılımına dayanan; gaz, sıvı ve katıların analizinde öncül bir tekniktir [13]. Uçucu bileşikler, kolon girişine enjekte edilir ve uçucu madde buharı taşıyıcı gaz tarafından kolon boyunca taşınır. Dağılma katsayılarına bağlı olarak, uçucu maddelerin kolondan ayrıştırılması için farklı hacimlerde taşıyıcı gaz gereklidir. GK tekniğinde sonuçlar genellikle dağılma katsayıları yerine alıkonma hacimleri olarak

ifade edilir [14]. Smidsrød ve Guillet, kimya laboratuvarında zorunlu ve öncelikli bir analitik cihaz olarak nitelendirdikleri gaz kromatografisinin sadece bilinmeyen karışımların bileşiminden öte, buhar basınçları, aktivite katsayıları, çözücü-çözünen etkileşimleri, termodinamik özellikler gibi daha birçok bilginin elde edilebileceği bir kaynak olduğuna dikkat çekmişlerdir [15].

GK tekniği yalnızca uçucu olan ya da uçucu hale getirilebilen bileşiklere uygulanabilir. Uçucu olmayan materyaller için ise ters gaz kromatografisi (TGK) tekniği fizikokimyasal veri kaynağı olarak kabul edilir [16–20].

Katı malzemeleri karakterize etmek için ters gaz kromatografisi tekniğinin ilk sistematik kullanımına, “ters gaz kromatografisi” terminolojisini icat eden Profesör Kiselev öncülük etmiştir. Profesör Kiselev ve Rus bilim adamlarının çalışmaları [21], sabit fazlar olarak değerlendirilen karbonlar, zeolitler, silika, alümina, katalizör malzemeleri ve diğer gözenekli katı malzemeler için adsorpsiyon ısısı, difüzyon prosesleri, spesifik yüzey etkileşimleri ve yüzey alanları dahil olmak üzere adsorpsiyon proseslerinin detaylı bir şekilde anlaşılmasını sağlamıştır. Bu gelişmeyi takip eden yirmi yılda, TGK hakkında 300’den fazla makale yayınlanmıştır [17]. 1960’lar ve 1970’ler boyunca TGK üzerindeki araştırma faaliyeti, özellikle polimerler olmak üzere, diğer malzeme sınıflarına geçmiştir. Bu dönemde Guillet, Conder, Purnell, Smidsrød, Laub ve Gray öncü olmuş ve polimer camsı geçiş sıcaklıkları, küçük molekül difüzyonu, polimer-polimer etkileşimleri ve kristalinite ile ilgili birçok çalışma rapor edilmiştir [14, 22–25].

1980’lerde ve 1990’larda fiberler, dolgu malzemeleri, gıda ve farmasötik karakterizasyonu için TGK’ya ilgi artmıştır. Bu dönemde Gray, Lawrence, Duda, Papirer, Schultz, Balard, Munk, DiPaola-Baranyi önemli çalışmalar yayınlamış ve malzemelerin yüzey enerjisini ve asit baz özelliklerini, ayrıca polimer-polimer etkileşim sabitlerini ve çözünürlük parametrelerini belirleme yöntemleri için analizler geliştirilmiştir [26–36].

TGK, toz veya fiber gibi özellikleri bilinmeyen bir katı malzemenin karakterize edildiği kromatografik bir yöntemdir. Özellikleri bilinmeyen hareketli faz ve özellikleri bilinen referans sabit fazın geleneksel rolünü tersine çevirerek, özellikleri bilinen gaz veya buhar molekülü kolondan geçirilerek özellikleri bilinmeyen sabit fazı karakterize etmede gaz-katı kromatografik alıkonma işlemleri kullanılır. TGK, katı haldeki bir malzemenin doğal durumunda karakterize edilebildiği tek kromatografik tekniktir [11].

“Ters” kelimesi, incelenen materyalin kromatografik kolona yerleştirildiğini ve enjekte edilen özellikleri bilinen çözücülerin davranışlarının incelendiğini gösterir. Bu

çözücüler, incelenen malzemenin farklı özelliklerine yol açan yüzlerce uçucudan seçilebilir. Bu çözücüler ve incelenen materyal arasındaki etkileşimlerin büyüklüğü ve doğası, alıkonma parametreleri ve kromatografik pikin şeklini etkiler [37].

TGK, ters gaz-sıvı kromatografisi ve ters gaz-katı kromatografisi olmak üzere ikiye ayrılır. Bu ayrımın kriteri, kolondaki incelenen materyalin halidir. Sabit fazın katı olduğu gaz-katı kromatografisinde materyallerin gözenekli yapısının alıkonma parametreleri üzerindeki etkisine özel dikkat gösterilmelidir. Sabit fazın sıvı olduğu gaz-sıvı TGK’de çözücünün alıkonması, kolona doldurulan materyalle olan gaz ve sıvı faz arasındaki dağılma, gaz-sıvı arayüzündeki adsorpsiyon ve sıvı-katı arayüzündeki adsorpsiyon [37] gibi farklı etkileşim yollarından kaynaklanır.

Günümüzde TGK uygulamaları geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır ve yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşenlerini [38–40], yüzeylerin asit-baz özelliklerini [38, 41, 42], yüzey polaritesini [43], aktivite katsayılarını [44–46], Flory-Huggins termodinamik etkileşim parametrelerini [46], serbest adsorpsiyon enerjisi ve yüzey heterojenliğini [47], yüzey aktivitesi ve adsorpsiyon entropisini [48], termodinamik parametreleri [49–51] belirlemek için başarıyla kullanılmaktadır. TGK, sonsuz seyreltiklikte yüksek bir hassasiyet gösterdiğinden, geleneksel ısılatılabilirlik ölçümleri gibi diğer tekniklerle tespit edilmesi imkânsız olan karakteristik farklılıkları ayırt etme potansiyeline sahiptir ve termodinamik parametrelerin belirlenmesi için mükemmel bir yöntemdir [49]. TGK, polimerler [37], inorganik bileşikler ve katalizörler [49, 52], gıda malzemeleri [53], karbon nanotüpler [54], doğal fiberler [55] ve farmasötikler [56] dahil olmak üzere çeşitli kullanımlar için köklü bir fizikokimyasal veri kaynağı haline gelmiştir. Bu materyallere kıyasla TGK’nın sıvı kristallere (LC) uygulanması ile ilgili literatürde daha az çalışma mevcuttur.

Sıvı kristaller, katı kristal hal ile amorf sıvı hal arasında mezomorfik bir yapı gösterir. Sıvı kristaller hem katı hem de sıvı fazların belirli özelliklerini sergilemelerine rağmen, aynı zamanda katılarda veya sıvılarda bulunmayan kendi benzersiz özelliklerine de sahiptir. Örneğin, moleküllerin sıralanma özellikleri elektrik ve manyetik alanlar tarafından kontrol edilebilir ve bazıları yapılarının sıcaklığa duyarlılığının bir sonucu olarak renk değiştirir. Bu alışılmadık özellikler sıvı kristallerin pratik uygulamalarının temelini oluşturur. Boyalar, kaplamalar, ekranlar ve filmler dahil uygulamalarda, bir çözücü içinde çözünmüş sıvı kristaller kullanılır. Bu uygulamaların her birinin geliştirilebilmesi, yeni sistemlerin tasarlanması ve formüle edilmesi için bileşenler arasındaki etkileşimler hakkında bilgi sahibi olunması gerekmektedir [57]. Bu nedenle sıvı kristallerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi önem taşımaktadır.

TGK ile alıkonma diyagramlarından sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları belirlenmekte [58–60] ve bu sıcaklıkların altında yüzey özellikleri [61–66], bu sıcaklıkların üstünde sıvı kristal-çözücü etkileşimleri [67–75] hakkında bilgi elde edinilmektedir.

Sıvı kristallerin gaz kromatografisinde sabit faz olarak kullanımı ilk olarak 1963 yılında gerçekleştirilmiştir [76]. Sıvı kristallerin sabit faz olarak kullanıldığı kromatografik sistemler, başka yöntemlerle birbirinden ayrılması güç olan kaynama noktaları birbirine yakın izomerlerin ayrılmasında kullanılmaktadır [57, 77–79]. Bu ilginç özellikleri, çubuk benzeri şekillerinden ve moleküllerinin sıralı düzenlenmesinden kaynaklanmaktadır. Sıvı kristal sabit fazların çeşitli bileşiklerin ayrılması için kullanımı Witkiewicz [80, 81] tarafından gözden geçirilmiştir. Farklı izomerlerin karışımları, sıvı kristal sabit fazlar üzerinde ayrılmış ve şimdiye kadar elde edilen sonuçlar, geleneksel sabit fazlarda elde edilenlerden üstün olmuştur [81].

Ashworth ve arkadaşları [82] ile Summers ve arkadaşları [83] doğru koşullar altında kaydedilen ölçümlerin termodinamik eşitlik bölgesi ile ilgili doğru ve kesin bilgi sağladığını göstermişlerdir. Chow ve Martire [84], TGK'yı çeşitli LC sistemlerine uygulamış ve çeşitli LC sistemlerinde homolog prob çözücü serilerinin aktivite katsayılarını tanımlamak için birkaç kişi tarafından uygulanan yarı kantitatif bir model geliştirmiştir [85–88]. Shillcock ve Price [68] siyanobifenil sıvı kristaller ile mezogenik olmayan ve polar olmayan çözücüler arasındaki sonsuz seyreltmede etkileşimleri açıklayan bir dizi parametreyi bildirmiştir. Yazici ve arkadaşları [62] termotropik yarı florlanmış salisilaldimin sıvı kristalin asit-baz ve yüzey karakteristiğini TGK yöntemi ile belirlemiştir. Ocak ve arkadaşları [78] yeni bir kiral kalamitik sıvı kristalin termodinamik etkileşimlerini gösteren Flory-Huggins etkileşim parametresi, ağırlık kesri aktivite katsayısı ve seçicilik katsayıları ile yüzey özelliklerini gösteren yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni, termodinamik adsorpsiyon parametreleri ve asit-baz sabitlerini TGK yöntemi ile çalışmıştır.

1.2 Tezin Amacı

Sıvı kristaller temel araştırmalarda olduğu kadar uygulamalar ve ticari kullanım için de geliştirilen ve birçok alanda önemli rol oynayan materyallerdir. Sıvılar ve üç boyutlu katılar arasında bir ara durumu temsil eden sıvı kristallerin fiziksel özelliklerinin araştırılması için birçok farklı araç ve teknikten yararlanılır. Bu teknikler arasında ters gaz kromatografisi (TGK) veri toplama hızı, verilerin doğruluğu ve hassasiyeti, karmaşık bir ekipman gerektirmemesi, ekipmanın güvenilirliği, kullanılan çözücü miktarının az olması, numune morfolojisinden bağımsız olması ve geniş bir sıcaklık aralığında doğru ölçümler sağlaması gibi özellikleriyle ön plana çıkmaktadır. Bu

Çalışmada TKG metodu ile, 4-benziloksifenil 4-[4-(*n*-dodesiloksi)benzoiloksi]benzoat (BDBB), 4-benziloksifenil 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoat (BDTB) ve 4-[4-(10 undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (UBBA) sıvı kristalleri sentezlenmiştir. Sentezlenen sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklıklarının, izomerleri ayırma güçlerinin, termodinamik ve yüzey özelliklerinin TKG yöntemi ile incelenmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Sonsuz seyreltmede yüksek bir hassasiyet gösterdiğinden diğerk tekniklerle tespit edilmesi imkânsız olan karakteristik farklılıkları ayırt etme potansiyeline sahip olduğu için ters gaz kromatografisi (TKG), çeşitli malzemelerin fizikokimyasal karakterizasyonu ve çeşitli sistemlerdeki bileşenler arasındaki etkileşimler için yaygın olarak kullanılan, popüler ve verimli bir teknik haline gelmiştir. TKG yöntemi ile sıvı kristaller için alıkonma diyagramlarından faz geçiş sıcaklıkları, izomerleri ayırma kabiliyetleri belirlenebilmekte ve bu sıcaklıkların üstünde sıvı kristal-çözücü etkileşimleri, altında ise yüzey özellikleri incelenebilmektedir.

2 KROMATOGRAFI

2.1 Kromatografi ile İlgili Genel Bilgi

Kromatografi, bir karışımın bileşenlerini ayırma işlemidir. Karışımın farklı bileşenleri, sabit fazda farklı hızlarda ilerler ve bu, birbirlerinden ayrılmalarına neden olur. Hareketli ve sabit fazlar kullanılarak hangi maddelerin daha hızlı veya daha yavaş hareket ettiği ve nasıl ayrıldıkları belirlenir.

Kromatografik ayırma üç farklı özelliğe sahiptir:

- Kromatografik ayırmalar, fiziksel ayırma yöntemleridir.
- Biri sabit, diğeri hareketli olmak üzere iki farklı faz söz konusudur.
- Ayırma, iki faz arasında ayrı ayrı numune bileşenlerinin dağılım sabitlerindeki farklılıklardan kaynaklanır [6].

Laboratuvarda kromatografinin başlıca kullanım alanları şöyledir [89]:

- Bir karışımın bileşenlerinin niteliksel olarak tanımlanması ve niceliksel olarak belirlenmesi için analitik bir yöntem olarak.
- Dağılma, katsayılar ve adsorpsiyon izotermi gibi fiziksel büyüklükleri belirlemek için bir araştırma yöntemi olarak.
- Bileşenleri karışımlardan izole etmek için hazırlık prosedürü olarak.

Bir kromatografik deneyden elde edilen bilgilerin yer aldığı kromatogram, hareketli fazın hareketinin bir fonksiyonu olarak numune bileşenlerinin konsantrasyonunun veya kütle profilinin bir kayıdır. Kromatogramdan kolayca çıkarılan bilgiler; gözlemlenen tepe noktalarının (pik) [90] sayısına dayalı olarak numune çeşitliliğinin

bir göstergesi, pik konumunun doğru belirlenmesine dayalı olarak numune bileşenlerinin niteliksel tanımlaması, bağıl konsantrasyonun veya her bir pik miktarının nicel değerlendirmesi ve kolon performansının bir göstergesidir [91].

2.2 Kromatografinin Sınıflandırılması

Kromatografik yöntemlerin sınıflandırılması, adsorpsiyon, dağılma, iyon değişimi, afinite ve jel filtrasyon olmak üzere sabit fazdaki alıkonma modu temelinde yapılabilir. Başka bir sınıflandırma yöntemi, numunenin sisteme giriş ve sistemin içinden geçiş biçimine dayanmaktadır. Bu, çeşitli kromatografik tekniklerini içerir: ön (frontal) kromatografi, yer değiştirme kromatografisi ve elusyon kromatografisi [92]. Sabit faz ve hareketli fazın değişik şekildeki uygulamalarına göre yapılan sınıflandırma yöntemi kolon ve düzlem kromatografilerini içerir. Likit (sıvı) kromatografisi, yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) ve gaz kromatografisi kolon kromatografisine, kâğıt ve ince tabaka kromatografisi düzlem kromatografisine örnek olarak verilebilir. En yaygın sınıflandırma yöntemi ise hareketli faza göre yapılan ve gaz, süperkritik akışkan ve sıvı kromatografisinden oluşan sınıflandırmadır. Gaz, süper kritik akışkan ve sıvı kromatografisinde normal çalışma modunda, sabit faz, hareketli fazın dış basınçla göç etmeye zorlandığı, kolon adı verilen çeşitli boyutlarda bir tüp olan sert bir kap içinde bulunur [91].

2.3 Gaz Kromatografisi

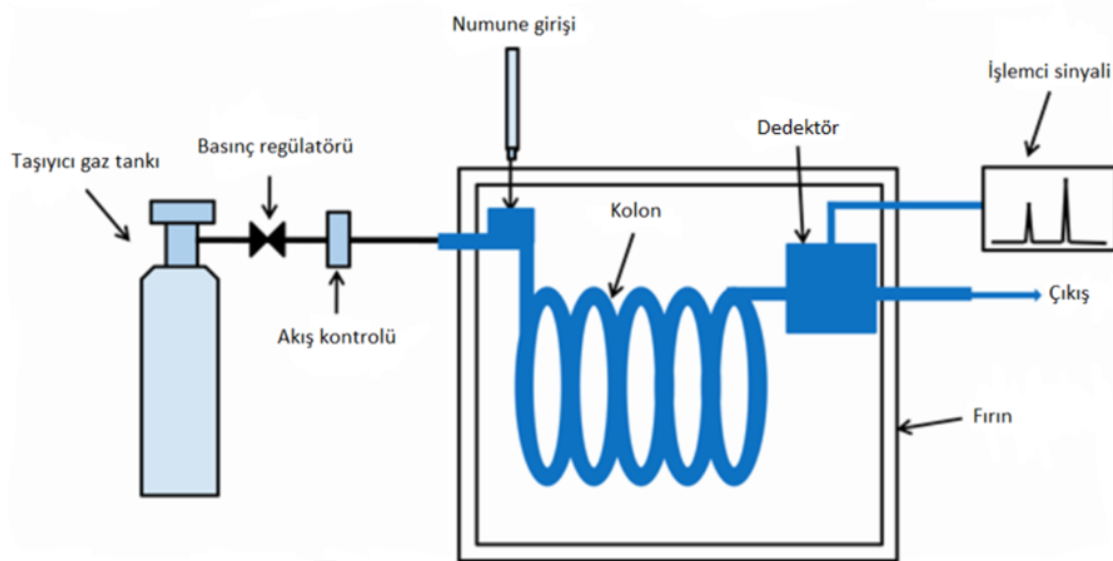
Gaz kromatografisi, kimyasal uygulama, bilimsel araştırma, petrol teknolojisi, çevre kirliliği kontrolü, gıda endüstrisi, farmakoloji, biyoloji ve tıpta uygulama alanlarında karışımları ayırmak ve tanımlamak için kullanılan fiziksel bir yöntemdir. Karmaşık bir numuneden aynı anda hem nitel hem de nicel bilgi elde etme kabiliyeti, GK'nin yaygın kullanımı ve popülerliğinin ana sebeplerinden biridir [93]. Gaz kromatografisinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [13]:

- Hızlı analiz (genellikle dakikalar).
- Verimli, yüksek çözünürlük.
- Hassas, kolayca algılanan ppm ve genellikle ppb.
- Son derece doğru nicel analiz.
- Küçük numuneler (tipik olarak μL).
- Güvenilir, ucuz ve nispeten basit.

Ayırma, sabit bir faz ile hareketli faz arasında örnek bileşenlerin farklı dağılımına dayalı olarak gerçekleşir. Hareketli faz genellikle hidrojen, helyum, azot, argon vb. belirli bir basınçla sabit bir akışta sürekli akan bir gazdır. Gaz halindeki hareketli faz, sabit fazda (katı veya sıvı) çözünmemelidir. Hareketli faz, sabit faz üzerinden sürekli geçirilir. Sabit faz, bir katı veya bir katı içinde sabitlenmiş veya adsorbe edilmiş bir sıvı olabilir. Sabit faz, parçacıklardan (gözenekli veya katı), bir tüpün duvarlarından (kapiler) veya bir lifli malzemeden oluşabilir [94].

Gaz kromatografisinde, fazlardan biri gazdır ve diğeri genellikle katı bir destek üzerinde tutulan bir katı veya sıvıdır. Sabit faz olarak bir sıvı kullanıldığında veya bir katı destek üzerine kaplanmış bir katı çalışma sıcaklıklarında sıvı hale geldiğinde, bu teknik daha uygun bir şekilde gaz-sıvı kromatografisi (GSK) olarak adlandırılır. Ve sonuç olarak, sadece sabit bir katı fazın kullanıldığı durumlarda, teknik gaz-katı kromatografisi (GKK) olarak isimlendirilir. Bu tekniklerin her ikisi de "gaz kromatografisi" veya "GK" olarak adlandırılır. Uçucu bileşiklerin veya gaz kromatografik koşullar altında uçucu hale getirilebilenlerin ayrılması, tanımlanması ve nicelendirilmesi için gaz kromatografik yöntemlerin hassasiyeti, hızı, doğruluğu ve basitliği sayesinde bu teknik dikkate değer bir şekilde büyümüştür [92].

Numunedeki bileşenlerin ayrılması ve ölçümü, gaz kromatografisi adı verilen cihazda (Şekil 2.1) yapılır. Gaz kromatografisinin temel unsurları; taşıyıcı gaz, numuneyi buharlaştırmak için bir cihaz (enjektör), kolon, kolonun bulunduğu termostatlı bir fırın, dedektör ve bir kayıt cihazıdır [95–98]. Gaz kromatografisinin temel gerekliliği, kolonun performansını herhangi bir şekilde bozmadan ayırmanın gerçekleşmesi için gerekli koşulları sağlamaktır [91].



Şekil 2.1 Bir gaz kromatografi sisteminin ana bileşenlerinin şematik diyagramı [99]

2.3.1 Taşıyıcı Gaz

Taşıyıcı gaz kaynağının işlevi, kromatografik ayırma için hareketli faz olarak kullanılacak gazı sağlamaktır. Taşıyıcı gaz genellikle standart bir gaz silindiri ile, bazen de GK sistemine bağlı bir gaz jeneratörü kullanılarak sağlanır. GK'de sabit veya iyi tanımlanmış bir taşıyıcı gaz akışı sağlamak için iyi akış kontrolü gereklidir. Bu kontrol, kolon verimliliğini korumayı ve tekrarlanabilir ayrıştırma süreleri elde etmeyi mümkün kılar. GK'de taşıyıcı gaz akış hızını ve basıncını düzenlemek için elektronik basınç kontrolü gerekir. Böyle bir kontrolör, sabit akış veya sabit basınç modunda çalıştırılabilir. Sabit akış modunda, taşıyıcı gaz viskozitesinden bağımsız bir akış hızı sağlamak için gereken basınç, bir basınç dönüştürücü ve basınç regülatörü kullanılarak sistem tarafından belirlenir ve sürdürülür. Taşıyıcı gaz akış hızının büyüklüğü, kullanılan kolon tipine bağlı olarak değişir [100].

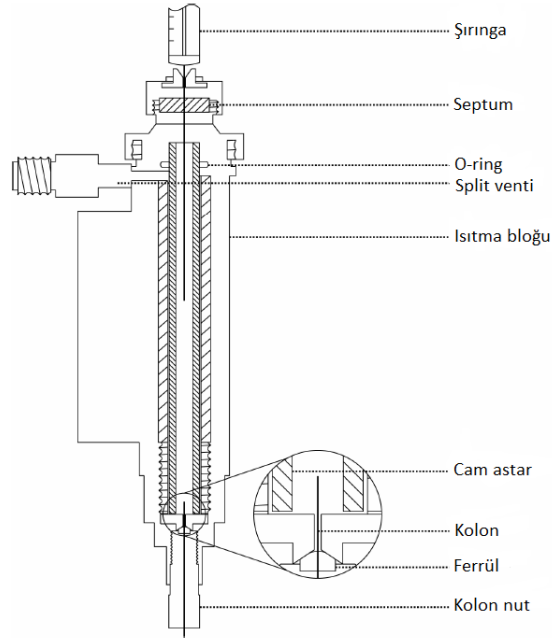
GK'de hareketli faz olarak helyum, hidrojen, azot gibi çeşitli gazlar kullanılabilir. Taşıyıcı gazın seçimi, kullanılan kolon ve dedektör tipi ile gazın maliyeti, saflığı, kimyasal ve fiziksel özellikleri gibi unsurlara bağlıdır. Su, oksijen ve hidrokarbonlar gibi taşıyıcı gaz safsızlıkları kolona zarar verebilir, dedektörlerin performansını ve kimyasalların ölçümünü olumsuz etkileyebilir. Bu tür sorunları önlemek için taşıyıcı gaz yüksek saflıkta ve kuru olmalı, gaz kaynağını GK sistemine bağlamak için kullanılan boru sistemi kirlilikten arındırılmış olmalıdır. Moleküler elek yatakları ve özel hat içi tuzaklar genellikle taşıyıcı gazda mevcut olabilecek safsızlıkları uzaklaştırmak için kullanılır [100].

Pek çok GK dedektörü, belirli tipteki taşıyıcı gazlarla en iyi şekilde çalışır [100]. Örneğin, termal iletkenlik dedektörü (TCD) taşıyıcı gaz olarak helyum veya hidrojenin, alev iyonizasyon dedektörü (FID) helyum ve azotun, elektron yakalama dedektörü (ECD) azot/argon-metan karışımlarının kullanımını gerektirir.

2.3.2 Numune Girişi

Doğru numune girişi, gaz kromatografisinde kritik bir adımdır. Şırınga ve kolon arasında bir köprü görevi görerek tekrarlanabilir bir şekilde numunenin kolona girişini sağlamak numune giriş sisteminin görevidir. Gaz kromatografisinde yaygın olarak kullanılan numune girişlerinden biri, numunenin kolona verilmeden önce sıcak bir cam tüp içinde buharlaştırıldığı bölünmüş/bölünmemiş (split/splitless) giriştir (SSI) (Şekil 2.2) [93]. Sıvı bir numuneyi hızla buharlaştırmak için yüksek sıcaklıklardan (100-300°C) yararlanılır [101].

Split modunda buharlaştırılmış numune iki parçaya bölünebilir, bir parça kolona girer ve diğer parça havalandırma deliğinden dışarı atılır. Kolona giren numune miktarı,



Şekil 2.2 Split/splitless girişin şematik gösterimi [93]

bölme oranının (bölünmüş akış/kolon akışı) değiştirilmesiyle yönetilir. Splitless modunda ise buharlaşan analitin tamamı bölünmeden kolona geçer. Numuneyi kauçuk bir septumdan kolonun başındaki buharlaştırma odasına enjekte etmek için bir mikrolitre şırınga kullanılır. Mikrolitre şırınganın 1947’de Clark Hamilton tarafından icat edilmesi, gaz kromatografisinin geliştirilmesini sağlamıştır. Profesör Guiochon makalesinde [102], o yıllarda mikrolitre (hatta daha küçük) hacminde sıvıların gaz kromatografisine girişi için uygun bir yol olmadığını ve Hamilton şırıngaları olmadan gaz kromatografisinin herkesin tekniği olamayacağını belirtmiştir.

Bir gaz kromatografisinde enjeksiyon manuel veya otomatik olabilir. Otomatik cihazlar kullanıldığında mükemmel tekrarlanabilirlik elde edilebilir. Bununla birlikte hacimsel doğruluk; enjeksiyon hızı ve numunenin viskozitesi gibi çalışma faktörlerinden ve şırınga iğnesinin ölü hacmi ve namlu ile piston arasındaki boşluk gibi tasarım faktörlerinden önemli ölçüde etkilenir [103].

2.3.3 Kolon

Cihazın kalbi kabul edilen kromatografi kolonu, ayırma işleminden sorumludur [94]. Gaz kromatografisi kolonları dolgulu ve kapiler kolonlar olmak üzere iki farklı gruba ayrılabilir [104].

Dolgulu kolon, genellikle ince bir polimer tabakası ile kaplanmış küçük parçacıklarla doldurulmuş sert bir metal veya cam kolondur. Katı destek, sıvı sabit fazı tutar ve geniş

bir yüzey alanı ($0,5-5 \text{ m}^2/\text{g}$), analitlere karşı düşük aktivite, iyi mekanik mukavemet ve kimyasal olarak inertlik gereksinimlerini karşılamalıdır [105]. Tüm desteklerin yaklaşık %90'ı diatomlu toprak türleridir (Kieselguhr) ve en yaygın kullanılan türü Chromosorb ticari ismiyle bilinir [94]. GK kolonlarındaki sabit sıvı faz; düşük buhar basıncı, yüksek kimyasal stabilite ve analiz sıcaklığında düşük viskozite; araştırılan numune bileşenleri için seçicilik; hem inert desteğin yüzeyi hem de kolonun inert duvarı için iyi ıslatma kapasitesine sahip olmalıdır [101].

Kapiler kolon, çok küçük iç çapa sahip (genellikle $0,20-0,53 \text{ mm}$ arasında) bir cam veya silika tüptür. Bir kapiler kolonun iç yüzeyi, ince bir sabit faz tabakası ile kaplanmıştır, böylece çözünen moleküllerin, tüpün iç duvarları ile temas etmesi hala mümkündür.

2.3.4 Fırın

Kolon, sıcaklık kontrollü bir fırın içinde bulunur [106]. Kolon sıcaklığı, GK analizinde en önemli parametrelerden biri olduğu için, titizlikle düzenlenmelidir. Gaz kromatografi kolonunun sabit bir sıcaklıkta (izotermal ayırma modu) termostatlanması veya önceden kararlaştırılmış bir sıcaklık programına (sıcaklık gradyanı) göre ayarlanabilir olması, etkili ve güvenilir bir ayırma için gereklidir. Bir sıcaklık gradyanının uygulanması, ayırmanın etkinliğini son derece artırır [107].

2.3.5 Dedektör

Kolondan çıkan numunenin ayrıştırılmış bileşenleri ile etkileşime giren dedektörler, bu etkileşimi ayrıştırılan analitlerin miktarlarıyla orantılı bir elektrik sinyaline dönüştürerek kayıt cihazına gönderirler [101, 106]. Ardından sinyal yoğunluğunun geçen zamana karşı grafiği olan bir kromatogram elde edilir. Dedektörlerin temel özellikleri, bir bileşiğin tespit edilebilen (hassasiyet) ve en güçlü dedektör yanıtını üreten (seçicilik) en düşük miktarıdır.

Gaz kromatografisi için yaygın olarak kullanılan dedektörler, iyonizasyon, bulk özellikli, optik ve elektrokimyasal olarak çalışma özelliklerine göre gruplandırılabilir [91, 108]. Dedektörler genel anlamda da evrensel, seçici veya spesifik olarak kategorize edilebilir.

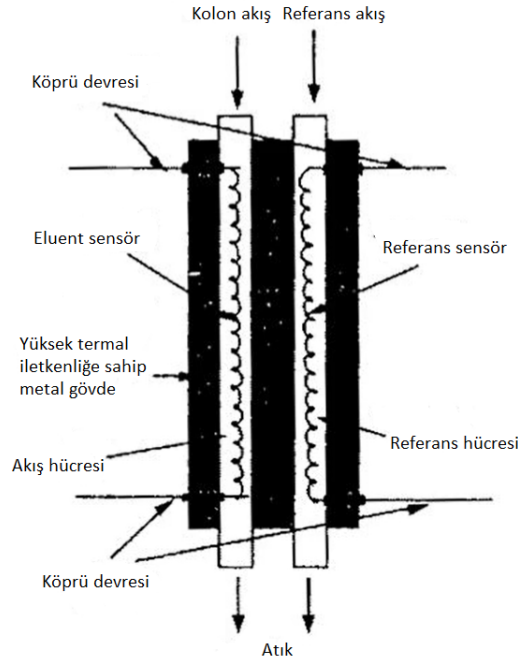
Alev iyonizasyon dedektörü (FID), güvenilirliği ve organik buharların algılanmasındaki hassasiyeti sebebiyle GK'de en yaygın kullanılan dedektördür [92], ancak organiklerle sınırlıdır. Yapı-seçici elektron yakalama dedektörü (ECD), toksik ve biyolojik olarak aktif bileşiklere karşı benzersiz hassasiyetinden dolayı en

popüler ikinci iyonizasyon dedektörüdür [109]. Termoiyonik dedektör (TID) fosfor veya azot atomlarına sahip bileşikler için tercih edilen çok seçici bir iyonizasyon dedektörüdür [110].

Bu tezde bulk özellikli dedektörlerin en önemlisi ve gaz kromatografisi için geliştirilen ilk dedektörlerden biri olan termal iletkenlik dedektörü (TCD) ile çalışılmıştır.

2.3.5.1 Termal İletkenlik Dedektörü

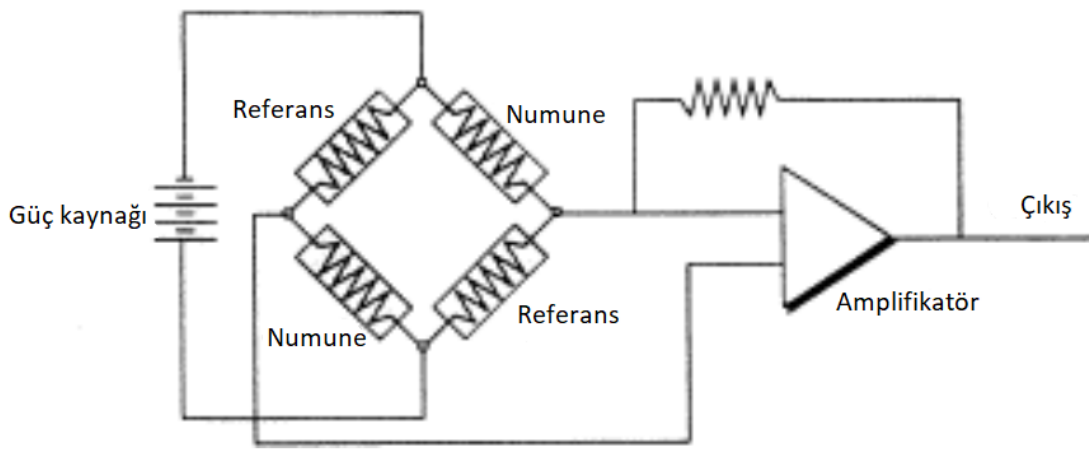
Sıcak filament veya katarometre olarak da bilinen TCD, saf taşıyıcı gazın ve numune içeren taşıyıcı gazın termal iletkenliği arasındaki farka yanıt veren, evrensel, tahribatsız, konsantrasyona duyarlı, hem organik hem de inorganik tüm bileşiklerin tespitinde kullanılabilen bir dedektördür (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 Termal iletkenlik dedektörü [111]

TCD, iki kanallı ısıtılmış bir metal bloktan meydana gelir. Her kanal bir filament ile donatılmış ve filamentler bir Wheatstone köprüsüne bağlanmıştır (Şekil 2.4). Filamentlerin çoğu, tungsten, platin, nikel veya bunların iridyum veya renyum gibi diğer metallerle alaşımlarından elde edilir. Bir filament, yüksek sıcaklıkta direnç katsayısı, nispeten yüksek elektrik direnci, mekanik mukavemet, geniş bir sıcaklık çalışma aralığı ve kimyasal inertlik gibi özelliklere sahip olmalıdır [91]. Kolona giren taşıyıcı gaz kanalın birinden, kolondan gelen taşıyıcı gaz diğer kanaldan yönlendirilir. Filament sıcaklığı, geçen gazın ısı iletkenliğine bağlı olarak değişir. Analitler kolondan ayrıştırıldığında dedektör, termal iletkenlikteki değişikliklere yanıt verir. Taşıyıcı gazın referans alınması sebebiyle, taşıyıcı gaza benzer termal iletkenlikleri olan analitler

küçük yanıtlar verirken, taşıyıcı gazdan daha farklı termal iletkenliklere sahip analitler daha yüksek hassasiyet gösterir. Dedektör yanıtını en yükseğe çıkarmak ve geniş bir doğrusal yanıt aralığını devam ettirmek için TCD ile kullanılan taşıyıcı gaz, düşük moleküler ağırlıklı ve analizi yapılacak numunelerden çok farklı ve yüksek bir termal iletkenliğe sahip olmalıdır. Bu sebeple en yüksek termal iletkenlik değerlerine sahip helyum ve hidrojen gazları TCD’de en çok kullanılan gazlardır [101]. Kolondan ayrıştırılan bir bileşik filamentı geçtiği zaman, gazın iletkenliği azalır ve filament sıcaklığı artar. Sıcaklıktaki bu artış, filamentin elektrik direncinde değişiklik yaratır ve bu değişiklik Wheatstone köprü sistemi tarafından kaydedilerek dedektör sinyalinde bir değişiklikle sonuçlanır [112].



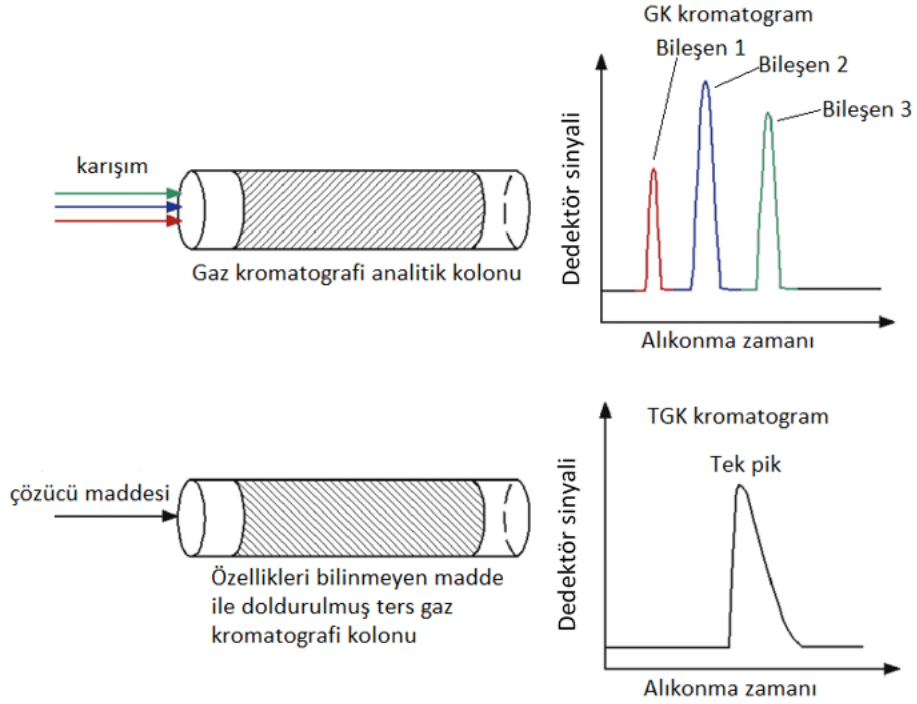
Şekil 2.4 Termal iletkenlik dedektörü elektroniklerinin şematik diyagramı [113]

2.4 Ters Gaz Kromatografisi

Teorik potansiyeli ve geniş uygulaması nedeniyle hala gelişmekte olan ters gaz kromatografi (TGK) tekniği, katı ve sıvı malzemelerin fizikokimyasal özelliklerinin test edilmesinde dönüm noktası sayılabilir [37].

Kromatografi mekanizması açısından analitik gaz kromatografisinden farklı olmayan TGK, basitçe geleneksel gaz kromatografisinin tersine çevrilmesidir [50, 114]. TGK ve GK kromatogramları arasındaki farklar şematik olarak Şekil 2.5’te verilmiştir. İkisi arasındaki temel fark, sabit ve hareketli fazın konumudur. GK’de, incelenmekte olan bir gaz veya sıvı karışım (buradaki şekilde üç bileşen içerir) özellikleri bilinen sabit fazlı kolona enjekte edilir. Bileşenlerin sabit faz ile etkileşim gücü arasındaki farklar, kolonda ilerlerken bileşenlerin ayrılmasını sağlar. TGK’da ise özellikleri bilinmeyen malzeme (sabit faz) kolona yerleştirilir ve özellikleri bilinen malzeme (hareketli faz) enjekte edilerek sadece tek bir çözücü buharının alıkonma davranışı tespit edilir. Hem pikin şekli hem de alıkonma parametreleri (alıkonma zamanı, net alıkonma hacmi

ve spesifik alıkonma hacmi), kolonda bulunan maddenin fizikokimyasal özellikleri ile bağlantılıdır. Alıkonma parametreleri kullanılarak sabit fazın fizikokimyasal özelliklerinin yanı sıra çözücü ile etkileşim karakteri de belirlenebilir [50, 114].

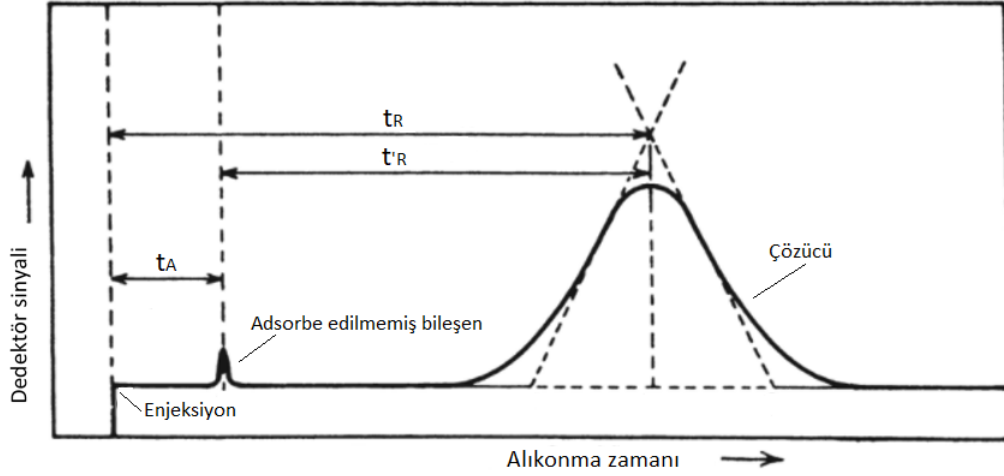


Şekil 2.5 GK ve TKG kolonları ve pikleri arasındaki karşılaştırma [114]

Enjeksiyon noktasından maksimum tepe noktasına kadar geçen zaman olarak tanımlanan alıkonma zamanı, t_R çözücü ile sabit arasındaki etkileşimin bir ölçüsüdür ve TGK analizinde anahtar ölçüm parametresidir [115]. Etkileşim ne kadar güçlüyse, etkileşim süresi de o kadar uzundur. Alıkonma zamanı, hareketli ve sabit fazların doğası, hareketli fazın akış hızı ve kolon boyutu gibi faktörlere de bağlıdır. Ölü zaman (boşluk veya bekleme zamanı da denir) etkileşmeyen, adsorbe edilmemiş bileşenin kolondan geçişi için gereken zamandır. Tipik olarak hava, t_A veya metan gazı, t_M tarafından belirlenir. Bu parametre akış hızına ve kolonun fiziksel özelliklerine bağlıdır [116]. Çözücünün alıkonma zamanı t_R ve havanın alıkonma zamanı t_A arasındaki fark olan düzeltilmiş alıkonma zamanı, t'_R çözücünün sabit fazda geçirdiği zamanı temsil eder ve (2.1) eşitliği ile elde edilir (Şekil 2.6).

$$t'_R = (t_R - t_A) \quad (2.1)$$

TGK ölçümleri, puls veya frontal teknik uygulanarak yürütülebilir [49]. Bir puls deneyinde, belirli miktarda çözücünün (prob) enjeksiyonu yapılır. Bu puls, taşıyıcı gaz ile katı numune içeren kolona taşınır ve burada adsorpsiyon ve desorpsiyon



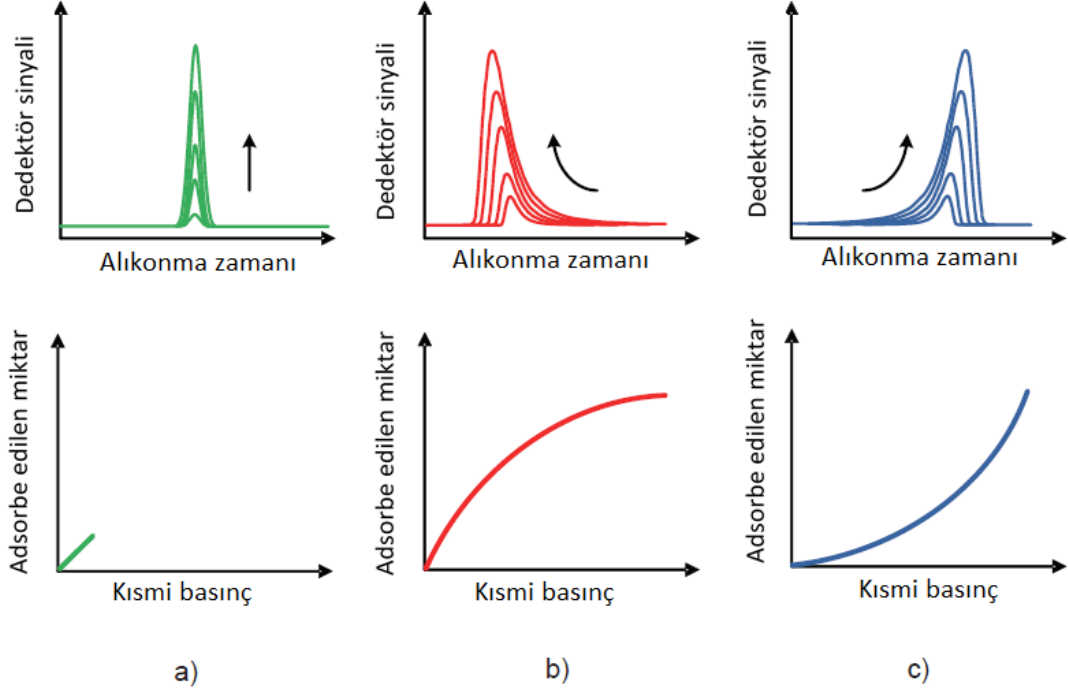
Şekil 2.6 Kromatogram [13]

döngülerinden geçerek kromatogramda bir pik ile sonuçlanır. Puls tekniğinin alternatifi olan frontal teknikte ise çözücü taşıyıcı gaza sürekli olarak eklenir ve kromatogram bir dönüm noktası eğrisi gösterir [16]. Özellikle çözücü ve katı arasındaki etkileşimler oldukça zayıfsa, daha hızlı, kontrol edilmesi daha kolay ve daha doğru olduğundan puls tekniği tercih edilir. Ancak yavaş dengeler söz konusu olduğunda frontal teknik ön plana çıkar [49].

TGK deneyleri sonsuz seyreltiklik ve sınırlı konsantrasyon olmak üzere iki kromatografik koşul altında gerçekleştirilebilir. Sonsuz seyreltiklikte TGK deneyleri, çözücü-çözücü etkileşimlerini önlemek ve yalnızca çözücü-sabit faz (gaz-katı) etkileşimlerini desteklemek için [50, 117] çok küçük miktarlarda çözücü (tipik olarak $<3\%$ kısmi basınç) kullanılarak gerçekleştirilir. Düşük çözücü (adsorbat) konsantrasyonlarının kullanılması, sabit faz (adsorban) üzerinde çok düşük yüzey kaplaması ile sonuçlandığından "sıfır yüzey kaplamasında adsorpsiyon" olarak isimlendirilir [115]. Bu koşullar altında katı yüzeyin yalnızca yüksek enerji alanlarını tanımlayan Henry aralığında (düşük kısmi buhar basınçlarında buhar adsorpsiyon izoterminin doğrusal kısmı) adsorbe edilen çözücü molekülleri arasındaki etkileşimler ihmal edildiği için, simetrik bir Gauss piki gözlenir (Şekil 2.7a) [49, 118, 119]. Etkileşimin yalnızca yüzeydeki yüksek enerji bölgeleri ile meydana gelmesinin sağladığı yüksek hassasiyet nedeniyle, sonsuz seyreltiklik bölgesi ısı sorpsiyonları, yüzey enerjileri ve termodinamik parametrelerin ölçümleri için idealdir [119].

Çözücü konsantrasyonları arttığında Henry yasası bölgesi dışında gerçekleşen deneyler, sınırlı konsantrasyon deneyleri olarak adlandırılır. Sınırlı konsantrasyon bölgesinde pik kuyruklanması (Şekil 2.7b) veya pik omuzlanması (Şekil 2.7c) görülebilir. Adsorban-adsorbat etkileşimleri adsorbat-adsorbat etkileşimlerinden çok daha güçlü olduğu için oluşan kuyruklanmada, adsorbe edilen miktardaki değişim

oranı, kısmi basıncın bir fonksiyonu olarak azalır ve IUPAC sınıflandırmasına göre Tip I, II veya IV izoterm adsorpsiyonu ile karakterize edilir. Adsorban-adsorbat etkileşimlerinin adsorbat-adsorbat etkileşimlerinden daha zayıf olduğu omuzlanmada, adsorbe edilen miktardaki değişim oranı, kısmi basıncın bir fonksiyonu olarak artar ve Tip III veya IV izoterm adsorpsiyonu ile karakterize edilir [115].



Şekil 2.7 TGC kromatogramları a) sonsuz seyreltiklikte b) sınırlı konsantrasyonda pik kuyruklanması c) sınırlı konsantrasyonda pik omuzlanması [115]

Ters gaz kromatografisinin avantajları aşağıdaki gibi sıralanabilir [120]:

- TGC tekniği ile geniş bir sıcaklık aralığında çalışılabilir [37, 117].
- Malzemenin yüzeyini incelemek ve karakterize etmek için çok çeşitli moleküler çözücüler kullanılabilir.
- Çeşitli katı formları, yarı katı maddeler ve sıvıların karakterizasyonu için hızlı ve verimli bir şekilde kullanılabilir [119].
- TGC deneyleri, özellikle geleneksel adsorpsiyon metotlarına göre hızlıdır.
- Sonsuz seyreltiklikte yüksek hassasiyet gösterdiğinden kullanılan çözücü miktarı azdır.
- TGC ölçümleri, düşük yüzey konsantrasyonlarına karşı hassastır ve doğrudur.
- Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon çalışılabilir.

- Diğer tekniklere kıyasla minimum numune hazırlığına ihtiyaç vardır.
- Sıcaklığı veya basıncı değiştirmek ve etkilerini incelemek mümkündür ve kolaydır.
- Düşük maliyetli ekipman kullanılır.
- Ters gaz kromatografisi, özel olarak tanımlanmış sıcaklık, basınç, numune miktarı ve taşıyıcı gaz akışı koşullarına hassas bir cihazla yürütme gerekliliği sebebiyle sıvı kristallerin termodinamik ve yüzey özellikleri ile izomerleri ayırma gücü ve faz geçiş sıcaklıklarının doğru ölçümü için uygun bir sistemdir.

2.5 TGK ile Sıvı Kristallerin Termodinamik Karakterizasyonu

TGK, düşük moleküler ağırlıklı çözücü-sıvı kristal etkileşimi yoluyla sıvı kristal karakterizasyonu için güçlü bir tekniktir. TGK ile yapılan bu termodinamik çalışmalarda çözücünün kolonda kaldığı süre boyunca geçen taşıyıcı gazın net hacmi olan alıkonma hacmi, V_g kullanılır. 0°C kolon sıcaklığında düzeltilmiş spesifik alıkonma hacmi, V_g^0 çözücünün sabit faz ile etkileşimlerini inceleyerek sabit fazın termodinamik özelliklerini elde etmeye yarayan anahtar parametredir [121]. T_r sıcaklığında belirli bir sabit fazda belirli bir çözücü için V_g^0 değeri şu denklemle verilir:

$$V_g^0 = Q(t_R - t_A)J273.2/(T_r w) \quad (2.2)$$

Burada Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi, t_R , çözücünün alıkonma zamanı, t_A , havanın alıkonma zamanı, J , James ve Martin sıkıştırılabilirlik düzeltme faktörü [12], T_r , oda sıcaklığı ve w , kolondaki sıvı kristalin kütlesidir. Basınç düşüşünün alıkonma zamanı üzerindeki etkisini düzelten [119] James ve Martin faktörü ise (2.3) eşitliği kullanılarak aşağıdaki gibi verilir:

$$J = [3(p_i/p_0)^2 - 1]/[2(p_i/p_0)^3 - 1] \quad (2.3)$$

Bu denklemde p_i , kolon giriş basıncı ve p_0 , kolon çıkış basıncıdır.

Flory-Huggins ve Hal Denklemi Teorisine göre, χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* parametreleri çözücünün buhar fazı ile sıvı kristal sabit fazı arasındaki etkileşimleri karakterize eder. TKG deneylerinden elde edilen çözücülerin alıkonma verileri kullanılarak (2.4) ve (2.5) eşitliklerinden sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri hesaplanabilir.

$$\chi_{12}^{\infty} = Ln \left(\frac{273.2Rv_2}{p_1^0 V_g^0 V_1^0} \right) - \left(1 - \frac{V_1^0}{v_2 M_2} \right) - \frac{p_1^0 (B_{11} - V_1^0)}{RT} \quad (2.4)$$

$$\chi_{12}^* = Ln \left(\frac{273.2Rv_2^*}{p_1^0 V_g^0 V_1^*} \right) - \left(1 - \frac{V_1^*}{v_2^* M_2} \right) - \frac{p_1^0 (B_{11} - V_1^0)}{RT} \quad (2.5)$$

Bu denklemlerde 1 çözücüyü, 2 ise incelenen materyal olan sıvı kristali gösterir. v_2 sıvı kristalin spesifik hacmi, v_2^* sıvı kristalin karakteristik hacmi, p_1^0 çözücünün doymuş buhar basıncı, V_1^0 çözücünün molar hacmi, V_1^* çözücünün karakteristik molar 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.

Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametresi, $\bar{X}_{12}$ (2.6) eşitliği ile hesaplanır.

$$RT \chi_{12}^* = p_1^* V_1^* \{ 3T_{1r} Ln[(v_{1r}^{1/3} - 1)/(v_{2r}^{1/3} - 1)] + v_{1r}^{-1} - v_{2r}^{-1} + \bar{X}_{12}/V_1^* v_{2r} \} \quad (2.6)$$

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

TKG deneyleri, incelenen materyal olan sıvı kristal fazında çözücülerin sonsuz seyreltilmesiyle gerçekleştirilir. Çözücü-çözücü etkileşimleri ihmal edilebileceğinden ve Henry yasası geçerli olduğundan bu uygundur. Sonsuz seyreltiklikte çözücünün sıvı kristal fazla dengesini tahmin etmek için [122, 123] kullanılan çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı Ω_1^{∞} aşağıdaki denklem ile elde edilir [14]:

$$\Omega_1^{\infty} = Ln \left(\frac{273.2R}{V_g^0 p_1^0 M_1} \right) - \frac{p_1^0 (B_{11} - V_1^0)}{RT} \quad (2.7)$$

Bu denklemde M_1 çözücünün molekül ağırlığıdır.

Spesifik alıkonma hacminin logaritmasıyla mutlak sıcaklığın tersi arasında çizilen grafiklerde, eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında sistemin dengeye ulaştığı varsayıldığından, incelenen malzemenin birçok termodinamik özelliğini elde etmek için V_g^0 kullanılabilir. Bu doğrusal eğrilerin eğiminden çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta\bar{H}_s$ elde edilir.

$$\Delta\bar{H}_s = -R \left[\frac{\partial(\ln V_g^0)}{\partial(1/T)} \right] \quad (2.8)$$

Çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayılarının logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasında çizilen grafiklerden eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$\Delta\bar{H}_1^\infty = R \left[\frac{\partial(\ln \Omega_1^\infty)}{\partial(1/T)} \right] \quad (2.9)$$

Çözücülerin molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$ bu sıcaklık aralığında (2.10) eşitliği ile tanımlanır.

$$\Delta\bar{H}_v = \Delta\bar{H}_1^\infty - \Delta\bar{H}_s \quad (2.10)$$

2.6 TGK ile Sıvı Kristallerin Yüzey Karakterizasyonu

Katıların yüzeyi; yüzeyin çevresi ile etkileşimini ve bazı özel uygulamalar için malzemenin uygunluğunu belirleyen yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni, asit-baz özellikleri, yüzey alanı, aktivite ve gözeneklilik ile tanımlanır [17]. TGK yöntemi, geniş bir sıcaklık aralığında geniş bir çözücü yelpazesi ile bu özellikleri ölçmek için kullanılabilen hassas ve hızlı bir yüzey karakterizasyon metodudur [39, 124].

Kolonda sabit faz olarak bulunan sıvı kristalin yüzey enerjisinin belirlenmesinde kullanılan net alıkonma hacmi, V_N enjekte edilen çözücüyü kolondan dışarı sürüklemek için gereken taşıyıcı gaz hacmini ifade eder [117]. Yüzey alanı ve yüzey enerjisi ne kadar yüksekse, alıkonma süresi ve alıkonma hacmi o kadar yüksektir [49].

$$V_N = QJ(t_R - t_A)T/(T_r) \quad (2.11)$$

Bu eşitlikte Q , bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi, t_R , çözücünün alıkonma zamanı, t_A , havanın alıkonma zamanı, J , James ve Martin sıkıştırılabilirlik düzeltme faktörü [12], T , kolon sıcaklığı, T_r , oda sıcaklığıdır.

En önemli termodinamik yüzey parametrelerinden biri olan katı yüzey enerjisi, γ_s fiziksel etkileşim alışverişi potansiyeline karşılık gelir [125] ve Fowkes ve Mostafa'ya göre dağıtıcı ve spesifik etkileşimlerin toplamına eşittir [114, 126]:

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^S \quad (2.12)$$

Dağıtıcı etkileşimler, yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni ile spesifik etkileşimler, yüzey serbest enerjisinin spesifik bileşeni ile karakterize edilir [37]. Yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeni, γ_s^D , London kuvvetleri gibi spesifik olmayan van der Waals etkileşimlerini kapsarken, yüzey serbest enerjisinin spesifik bileşeni γ_s^S , Lewis asit-baz, hidrojen bağı ve $\pi - \pi$ istiflenme gibi herhangi bir ek etkileşimi yansıtır [127].

2.6.1 Katı Yüzeyin Dağıtıcı Etkileşimleri

İncelenen malzemenin dağıtıcı özellikleri Henry yasası bölgesinde sonsuz seyreltiklikte çözücülerin alıkonma verilerinden hesaplanır [19, 128] ve adsorbe edilen moleküller arasındaki etkileşimler ihmal edilir [37]. Katı yüzeyin spesifik olmayan etkileşimler için afinitesini niteliksel olarak tanımlayan yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeninin, γ_s^D hesaplanması için Dorris-Gray [128], Schultz [129] ve Donnet-Park [130] gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntemler arasında literatürde en çok tercih edilen Dorris-Gray ve Schultz yöntemleridir.

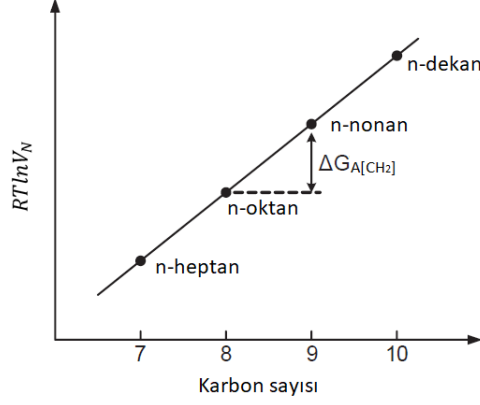
2.6.1.1 Dorris-Gray Yöntemi

Dorris ve Gray'e göre sabit fazın γ_s^D değerinin belirlenmesi, bir dizi doğrusal alkan çözücülerinin kullanımına dayanır [117]. Dorris ve Gray, alkan serisindeki (C_nH_{2n+2}) bir metilen grubunun ($-CH_2$) adsorpsiyon serbest enerjisine, ΔG_A katkısını göz önünde bulundurmıştır. n ve n_{n+1} karbon atomuna sahip iki alkanın ($-CH_2$) başına adsorpsiyon serbest enerjisindeki artış şu şekilde ifade edilebilir [124, 131]:

$$\Delta G_{A[CH_2]} = -RT \ln \left(\frac{V_{N,n+1}}{V_{N,n}} \right) \quad (2.13)$$

Bu eşitlikte R ideal gaz sabiti, T , kolon sıcaklığı, $V_{N,n}$ ve $V_{N,n+1}$, sırasıyla n ve n_{n+1} karbon atomuna sahip iki n -alkanın alıkonma hacmidir.

Alkan zincirindeki karbon atomlarının sayısına karşı $RT \ln V_N$ değerlerinin grafiği, doğrusal bir bağıntıyla sonuçlanır (Şekil 2.8). Düz çizginin eğimi, bir metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisine, $\Delta G_{A[CH_2]}$ karşılık gelir.



Şekil 2.8 Dorris-Gray yaklaşımından dağıtıcı serbest enerjinin belirlenmesi [115]

N-alkanlar gibi polar olmayan çözücüler adsorbat olarak kullanıldığında, adhezyon işine arayüzdeki dağıtıcı etkileşimler hakimdir [50]. Fowkes'a göre [132] sabit fazın ($-CH_2$) grupları ile karşılıklı etkileşiminin adhezyon işi, W_{aCH_2} , sabit fazın yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşenine, γ_S^D bağlı olarak aşağıdaki gibidir [114, 131]:

$$W_{aCH_2} = 2(\gamma_S^D \gamma_{[CH_2]}^D)^{1/2} \quad (2.14)$$

Bu denklemde $\gamma_{[CH_2]}$, polietilen gibi yalnızca metilen gruplarından oluşan katı malzemenin yüzey enerjisidir. Polietilen için yüzey enerjisi ile sıcaklık arasındaki ilişki aşağıdaki gibi verilir [37, 124].

$$\gamma_{[CH_2]} = 35.6 + 0.058(293.2 - T) \quad (2.15)$$

Bu denklemde T , Kelvin cinsinden kolon sıcaklığıdır.

Dorris-Gray yöntemine göre bir metilen grubunun adsorpsiyon enerjisi, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve adhezyon işi W_{aCH_2} arasındaki bağıntı aşağıdaki gibi verilir.

$$-\Delta G_{A[CH_2]} = N a_{[CH_2]} W_{aCH_2} \quad (2.16)$$

Bu eşitlikte, N , Avogadro sayısı, $a_{[CH_2]}$, sabit faz tarafından adsorplanmış bir metilen grubunun kesit alanıdır ($0,06 \text{ nm}^2$).

Sonuç olarak (2.14) ve (2.16) eşitlikleri birleştirildiğinde Dorris ve Gray [36], sabit fazın yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeninin, γ_S^D , bir metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisi ile aşağıdaki gibi ilişkili olduğunu öne sürmüştür [114, 124, 131]:

$$-\Delta G_{A[CH_2]} = 2Na_{[CH_2]}(\gamma_S^D \gamma_{[CH_2]}^D)^{1/2} \quad (2.17)$$

2.6.1.2 Schultz Yöntemi

Schultz'a göre adsorpsiyon serbest enerjisi yalnızca dağıtıcı bileşeni içerir:

$$-\Delta G_A = -\Delta G_A^D = -RT \ln V_{N,n} + C \quad (2.18)$$

Burada C bir sabittir.

Fowkes'a göre [132] W_a , polar olmayan bir sıvı (çözücü) ile yalnızca dağıtıcı etkileşimlerini içeren katı bir yüzey arasındaki adhezyon işidir [50, 131].

$$W_a = 2(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2} \quad (2.19)$$

Burada γ_L^D , çözücünün yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşenidir.

Schultz, Dorris-Gray yöntemine benzer şekilde adsorpsiyon serbest enerjisi ile katı sabit faz ve çözücü buharı arasındaki adhezyon işi arasındaki bağıntıyı kullanmıştır [50, 114].

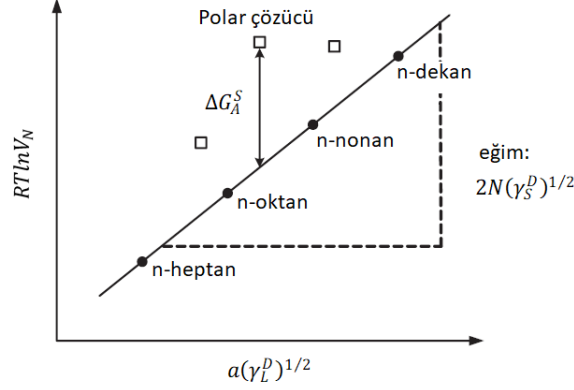
$$-\Delta G_A = NaW_a \quad (2.20)$$

Bu eşitlikte, a , n -alkan molekülünün kesit alanıdır.

(2.18), (2.19) ve (2.20) eşitliklerinin kombinasyonu deneysel TKG verilerinden yüzey enerjisine geçişi sağlayarak aşağıdaki ifadeye yol açar [50, 131]:

$$-\Delta G_A = RT \ln V_N = 2Na(\gamma_S^D \gamma_L^D)^{1/2} + C \quad (2.21)$$

Yalnızca dağıtıcı etkileşimler söz konusu olduğunda, TKG ölçümü, n -alkanlar için $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ 'ye karşı $RT \ln V_N$ grafiğinin doğrusal olduğunu varsayarak (Şekil 2.9), bu doğrunun eğiminden katının yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşenini verir [50].



Şekil 2.9 Schultz yaklaşımından yüzey serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeninin ve spesifik adsorpsiyon serbest enerjisinin belirlenmesi [115]

2.6.2 Katı Yüzeyin Spesifik Etkileşimleri

TKG deneyinde özellikleri bilinen polar çözücüler kullanıldığında, çözücü ve sabit faz arasında hem dağıtıcı hem de spesifik etkileşimler gerçekleşir [50]. Spesifik etkileşimler terimi, London dağıtıcı etkileşimleri haricindeki bipolar, asit-baz, hidrojen bağı, hidrofobik, manyetik ve metalik olmak üzere tüm etkileşim türlerini kapsar.

İncelenen yüzeyin spesifik etkileşimleri, adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeninin, ΔG_A^S ve sonrasında adsorpsiyon entalpisinin spesifik bileşeninin, ΔH_A^S belirlenmesinden ve ΔH_A^S ile incelenen malzemeyi karakterize eden parametreler arasındaki bağlantının çözümünden oluşan prosedür ile belirlenir [37].

Adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşeninin, ΔG_A^S belirlenmesinde, Schultz ve Lavielle [30], Saint Flour ve Papirer [133], Donnet ve arkadaşları [39], Brookman ve Sawyer [134] sırasıyla $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ 'ye, buhar basıncına, polarize edilebilirliğe ve kaynama noktasına karşı bir $RT \ln V_N$ grafiği kullanır. Bu yöntemlerden en çok tercih edilen Schultz ve Lavielle yöntemine göre Şekil 2.9'da polar bir çözücüye temsil eden özel bir katkı noktası varsa, düz çizginin üzerinde yer alır. Aradaki fark, adsorpsiyon serbest enerjisinin spesifik bileşenine eşittir ve (2.22) eşitliğine göre verilir [49, 78].

$$\Delta G_A^S = -RT \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,ref}} \right) \quad (2.22)$$

Bu eşitlikte, $V_{N,n}$ ve $V_{N,ref}$ sırasıyla n -alkan referans çizgisinde aynı apsis değerine sahip olan polar çözücünün ve n -alkanın alıkonma hacimleridir.

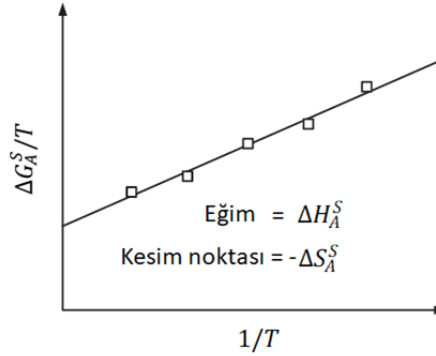
2.6.2.1 Asit-Baz Sabiti

Fowkes'in çalışması, arayüzey adhezyon (yapışma) ve ıslatma gibi birçok malzeme prosesinin termodinamiğinin anlaşılmasında asit-baz etkileşimlerinin önemini açıkça göstermiştir [126, 135]. 1982'de Saint Flour ve Papirer [133], TKG ile asit-baz karakterizasyonu üzerine ilk makalesini yayınlamıştır.

Spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG_A^S ; spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH_A^S ve spesifik adsorpsiyon entropisi, ΔS_A^S ile bağıntılı olarak aşağıdaki gibi verilebilir [78].

$$\Delta G_A^S = \Delta H_A^S - T \Delta S_A^S \quad (2.23)$$

Her bir polar çözücü için ΔH_A^S , $1/T$ 'ye karşı $\Delta G_A^S/T$ grafiğinin eğiminden, ΔS_A^S ise grafiğin kesim noktasından belirlenebilir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Spesifik adsorpsiyon entalpi ve entropisinin, spesifik adsorpsiyon serbest enerjisinden sıcaklık değişimi yoluyla belirlenmesi [115]

Asit-baz kavramlarını kullanmanın temeli, asit-baz veya spesifik etkileşimler için entalpileri tahmin etmek için uygun bir doğrusal serbest enerji modeli seçme ihtiyacına dayanır. Fowkes, asit-baz çiftlerinin spesifik adsorpsiyon entalpisini, ΔH_A^S tahmin etmek için dört parametrelili Drago [136] E ve C modelini tercih etmiştir. Ancak her faz için dört tane asit-baz sabitini (E_A , E_B , C_A , C_B) değerlendirme ihtiyacı, bu modelin kullanımını sınırlandırmıştır.

$$-\Delta H_A^S = E_A E_B + C_A C_B \quad (2.24)$$

TGK'da daha yaygın kullanım ise çözücülerin elektron alıcı (asit) ya da elektron verici (baz) olarak hareket etme yeteneklerini Lewis asit-baz etkileşimleri açısından ifade eden Gutmann ölçeğidir [37].

Asit-baz kavramına karşı farklı bir yaklaşım benimseyen Gutmann [137], güçlü bir Lewis asidi olan antimon pentaklorürü ($SbCl_5$) referans elektron alıcı olarak seçmiştir. Donör sayısı (DN); organik bileşik (baz) referans Lewis asidi ($SbCl_5$) ile reaksiyona girdiğinde üretilen katkı maddesinin oluşum entalpisinin negatifi olarak tanımlanır [138]. Lim ve Drago'nun [139] referans asit olarak $SbCl_5$ seçiminin donör gücünün kantitatif olarak belirlenmesinde çok zayıf olduğunu savunması üzerine Gutmann bir sıvının Lewis asitliğinin gücünü ölçmek için donör sayısına (DN) ek olarak alıcı sayısı (AN) kavramını ortaya çıkarmıştır. AN değerleri, ölçülmekte olan asitte çözüldüğünde bazik bir çözücü olan trietilfosfin oksidin (Et_3PO) ^{31}P NMR ölçümlerinden türetilmiştir [140]. Buna göre asit-baz etkileşimleri E ve C denkleminde benzer olarak şöyle ifade edilebilir [50]:

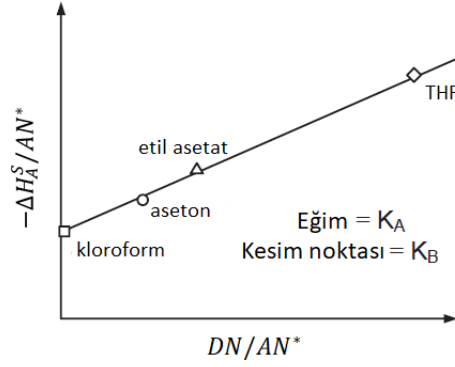
$$-\Delta H_A^S = AN_A DN_B \quad (2.25)$$

^{31}P NMR spektrumunun sadece asit-baz etkileşimleri tarafından değil, aynı zamanda van der Waals etkileşimleri [141] tarafından da aşağıya kaydığı bulundu. Bunun üzerine geliştirilmiş bir alıcı sayısı olan AN^* , Et_3PO bazına referansla ilgilenilen çözücünün asit-baz katkı oluşumunun entalpisi olarak tanımlandı. DN ne kadar yüksekse, baziklik o kadar güçlüdür. AN^* ne kadar yüksekse, asitlik o kadar güçlüdür [142].

Flour ve Papirer [143], bir yüzeyin asit-baz özelliklerini tanımlamak için aşağıdaki denklemlerle verilen asidik etkileşim sabiti K_A ve bazik etkileşim sabiti K_B olmak üzere iki deneysel parametre icat etmiştir.

$$-\Delta H_A^S = K_A(DN) + K_B(AN^*) \quad (2.26)$$

Birden fazla asit/baz çözücü ile, $-\Delta H_A^S/AN^*$, DN/AN^* 'a karşı çizildiğinde (Şekil 2.11), eğimi, K_A ve kesim noktası, K_B olan düz bir çizgi elde edilir. K_A ne kadar büyükse asitlik o kadar güçlüdür. K_B , ne kadar büyükse bazlık o kadar güçlüdür [142].



Şekil 2.11 Gutmann asit baz sabitlerinin belirlenmesi [115]

Bu tezde çalışılan çözücüler için literatürden [144] alınan $a(\gamma_L^D)^{1/2}$, AN^* ve DN değerleri Tablo 2.1’de verilmiştir.

Tablo 2.1 Çalışmada çözücü olarak kullanılan n -alkanlar ve polar çözücüler için $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ [30], AN^* ve DN [141] değerleri

Çözücüler	$a(\gamma_L^D)^{1/2} \times 10^{-18}$ ($m^2(mJ/m^2)^{1/2}$)	AN^* (kJ/mol)	DN (kJ/mol)	Karakteristik
n -Hekzan	2,21	-	-	apolar
n -Heptan	2,57	-	-	apolar
n -Oktan	2,90	-	-	apolar
n -Nonan	3,28	-	-	apolar
n -Dekan	3,63	-	-	apolar
Diklorometan	1,65	16,38	0,00	asit
Kloroform	2,24	22,68	0,00	asit
Tetrahidrofuran	2,13	2,10	84,00	baz
Etil asetat	1,95	6,30	71,82	amfoterik
Aseton	1,73	10,50	71,40	amfoterik
Dietil eter	1,82	5,88	80,64	baz

2.7 TKG ile Sıvı Kristallerin İzomerleri Ayırma Yeteneklerinin Değerlendirilmesi

Ters gaz kromatografisi için sabit faz olarak kullanılabilen sıvı kristaller moleküler düzenleri sayesinde birbiriyle yakından ilişkili izomerleri ayırabilme yeteneğine sahiptir.

İlk defa Kelker [145] üç ksilen izomerini ayırmayı başararak mezofazların geometrik izomer ayrımı için iyi sabit fazlar olduğunu keşfetmiş ve bu gelişmeden sonra mezofazlar ayırma işlemlerinde geniş ölçüde yer almaya başlamıştır. Witkiewicz ve Mazur’a göre [81]; benzen, alkan, alken, heterosiklik, poliaromatik hidrokarbon ve poliklorlu bifenil izomerlerinin ayrılmasında sıvı kristal sabit fazlar kullanılabilir.

Sıvı kristal sabit fazının seçiciliği, iki çözücünün alıkonma süreleri arasındaki sayısal farktan ($t_R - t_A$) ayırma faktörüne (seçicilik katsayısı), α bağlı olarak hesaplanabilir [78, 146].

$$\alpha = \frac{(t_{R1} - t_A)}{(t_{R2} - t_A)} = \frac{V_{N1}}{V_{N2}} \quad (2.27)$$

t_{R1} ve t_{R2} birinci ve ikinci izomerlerin alıkonma zamanı, t_A havanın alıkonma zamanı, V_{N1} ve V_{N2} birinci ve ikinci izomerlerin net alıkonma hacmidir.

3

SIVI KRİSTALLER

Katılar, belirli bir sıcaklıkta ve karakteristik bir ısıyla beraber eriyerek sıvıya dönüşür. Fakat çok sayıda organik bileşik, kristal katıdan izotropik sıvıya doğrudan erimek yerine mezofaz denilen bir ara fazdan geçer. Sıvı kristallerde düşük bir sıcaklıkta, kristalin katıdan mezofaza geçiş ve yüksek bir sıcaklıkta, mezofazdan izotropik faza geçiş olmak üzere iki faz geçişi gerçekleşir.

3.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi

1888'de Reinitzer havuçtaki kolesterolü izole ederek kolesteril benzoat [147] adlı bileşiğin iki farklı erime noktasına sahip olduğunu gözlemiş, oda sıcaklığında kristal yapıda olan madde, ısıtıldığında bulanık bir sıvıya dönüşmüş ve sıcaklığın daha da artırılması ile berrak bir sıvıya dönüşmüştür. 1889'da Alman fizikçi Lehmann'ın polarize mikroskop altında yaptığı çalışmalar, bulanık görünümdeki fazın anizotropik bir karakter taşıdığını ortaya çıkarmıştır ve gösterdiği farklı özellikler sebebiyle maddenin yeni bir hali olduğu keşfedilerek sıvı kristal ismi verilmiştir [148]. Fakat 30 yıl süresince sıvı kristal halin sıvı hal ve kristalin katı halden keskin sınırlarla ayrılan maddenin yeni bir hali olduğu anlaşılamamıştır [149].

1922 yılında Georges Friedel, ilk defa sıvı kristallerin izotropik sıvılar ve kristaller arasındaki ara hal olduğunu öne süren makalesini yayınlamış, Yunancadan ilham alarak maddenin yeni hallerini nematik, smektik ve kolesterik olarak adlandırmıştır [150, 151].

Sıvı kristallerin manyetik ve elektriksel alanlar altında yönelim davranışı 1927'de Rus fizikçi Freedericksz tarafından tanımlanmıştır ve Freedericksz efekti olarak adlandırılan bu teori günümüz sıvı kristal ekranlarında (LCD'ler) uygulanmaktadır [152]. Sıvı kristallerin elastik özelliklerinin teorisi, 1933'te İsveçli fizikçi Oseen tarafından geliştirilmiştir [153]. İkinci Dünya Savaşı'ndan sonra G. H. Brown, 1957'de Chemical Reviews'da çok beğenilen "Mezomorfik hal-sıvı kristaller" makalesini yayınlarak [154] ve Kent State Üniversitesi'nde Sıvı Kristal Enstitüsü'nü

kurarak ABD’de de sıvı kristal araştırmalarına yeni bir soluk getirmiştir. 1958’de Ferguson tarafından yapılan araştırmalar sonucu kolesterik sıvı kristaller tıbbi teşhislerde sıcaklık göstergesi olarak kullanılarak sıvı kristallerin ilk pratik uygulaması gerçekleştirilmiştir [155]. 1960’ların sonunda, nematik sıvı kristallere olan ilgi artmaya başlamıştır. Bükülmüş-Nematik (TN) görüntüleme cihazının icadı ve 1970’lerin başında malzemeler üzerine bir dizi atılım, nematik sıvı kristallerin elektro-optik özelliklerine dayalı olarak uluslararası ekran endüstrisinin doğmasına yol açmıştır. 1970’lerde sıvı kristal polimerler ve 1980’lerde polimerde dağıtılmış sıvı kristaller (PDLC) ile sıvı kristallerin uygulama alanları genişletilmiştir. Sıvı kristal kullanımındaki atılım, 1990’ların başında, LCD’ler sayesinde dizüstü bilgisayarların başarısıyla gelmiştir.

3.2 Sıvı Kristal Türleri

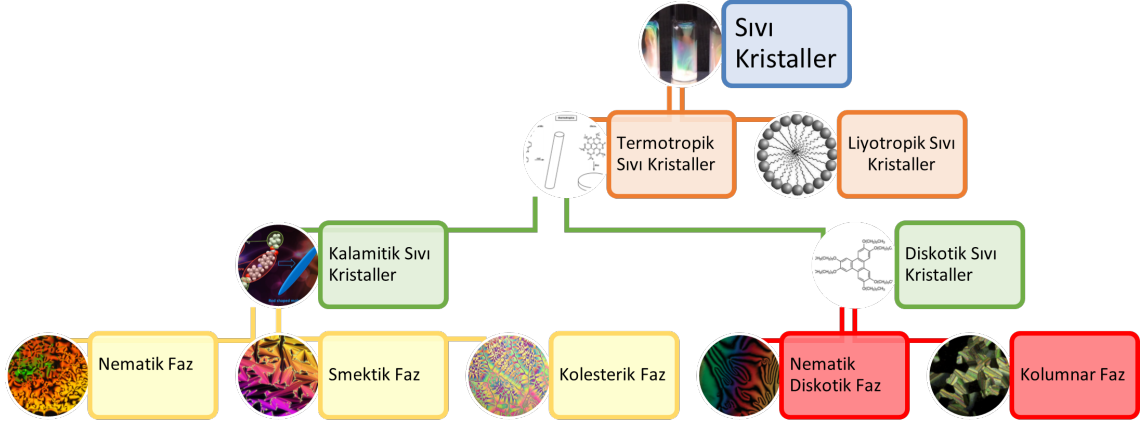
Birçok farklı molekül türü, sıvı kristal fazları oluşturur. Kalamitik (Yunanca ubuk anlamına gelen “calamos” kelimesinden türetilmiştir) sıvı kristaller denilen çubuk şeklinde moleküller, sıvı kristal fazları oluşturan en yaygın türdür. Molekül uzunluğunun bir kısmının oldukça sert olması uzun şeklini koruması açısından gereklidir [156]. Moleküllerin tamamen sert olması da normal sıcaklıkta kristal oluşturacağından yalnızca bu sert kısım sıvı kristali oluşturmak için yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle sıvı hali tercih eden, uçlardaki esnek zincirler de gerekir [157]. ubuk şeklinde moleküller, doğrudan veya sert bağlantı grupları ile birbirine bağlanan iki veya daha fazla halka yapısı ve her uçta hidrokarbon zincirlerinden meydana gelir.

Diğer bir tür olan disk-benzeri moleküllerde de molekülün orta kısmındaki sertlik önemlidir. Tipik bir diskotik sıvı kristal molekülünün çekirdeği genellikle altı veya sekiz yan zincire sahip benzen veya trifenilen bazlıdır.

Sıvı kristal fazı belirli bir sıcaklık aralığında stabil olduğu için hem kalamitik hem de diskotik sıvı kristaller termotropik sıvı kristaller sınıfına girer. Saf bileşikler veya bileşik karışımları bu sınıfta yer alır. Bununla birlikte, yalnızca bir çözücü ile karıştırıldığında sıvı kristal fazlar oluşturan ve sıcaklığın yanı sıra çözelti konsantrasyonun da sıvı kristal fazın kararlı olup olmadığını belirlemede önem kazandığı molekül türleri vardır. Bu maddeleri çözücü gerektirmeyen termotropik sıvı kristallerden ayırt edebilmek için bu bileşiklere liyotropik sıvı kristaller denmiştir.

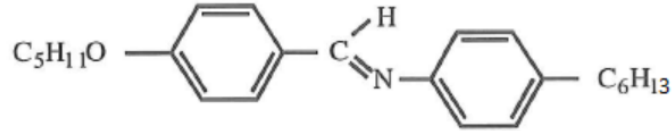
rnek olarak sabun ve fosfolipidlerin verilebileceği bir liyotropik sıvı kristal molekülü, bir uçta bir hidrofobik grubu diğer ucunda bir hidrofilik gruptan oluşur. Su gibi polar bir çözücü içinde çözüldüğünde, hidrofobik "kuyruklar" bir araya gelerek hidrofilik

"başları" oluşturur. Sabun molekülleri için ortaya çıkan yapı misel, fosfolipidler için ise kesecik olarak adlandırılır [156].



Şekil 3.1 Sıvı kristal türleri ve fazları

Sıvı kristallerin sınıflandırılması Şekil 3.1’de verilmiştir. Bu tez çalışmasında termotropik sıvı kristaller grubundan kalamitik sıvı kristallerle (Şekil 3.2) çalışıldığı için nematik, smektik ve kolesterik fazlar incelenmiş ve moleküler düzenlemeleri Şekil 3.3’te verilmiştir.



Şekil 3.2 Tipik bir kalamitik sıvı kristal molekülü [156]

3.3 Sıvı Kristal Fazları

3.3.1 Nematik Faz

Kalamitik sıvı kristal sınıfına dahil olan nematik fazı, en basit sıvı kristal fazdır. Moleküller, numune boyunca difüze olurken tercih edilen bir yönelim yönünü korurlar. Nematik fazda pozisyonel düzen bulunmaz. Yönetmen olarak isimlendirilen tercih edilen yön, ortam boyunca değişebilir ve bu yönelim bir birim vektör $n(r)$ ile temsil edilir. G. Friedel tarafından verilen “nematik” ismi Yunanca iplik kelimesinden gelir ve bu malzemelerde yaygın olarak görülen bazı iplik benzeri kusurları (ayrım çizgileri) ifade eder [158].

3.3.2 Smektik Faz

Kalamitik sıvı kristaller sınıfındaki diğer fazlar Smektik A ve Smektik C fazlarıdır. Nematik fazın yönelimsel düzenine ilaveten, kütle merkezleri tabakalar halinde düzenlendiği için pozisyonel düzene de sahiptir ve bu sebeple smektik faz, nematik fazdan daha düzenlidir. Bir malzeme için smektik fazlar genellikle nematik bölgenin altındaki sıcaklıklarda görülür. G. Friedel tarafından verilen “smektik” ismi, sabun benzeri mekanik özelliklere sahip belirli mezofazlar için Yunanca “smectos” kelimesinden üretilmiştir. G. Friedel yalnızca smektik A türünü tanımlamasına rağmen [158] Vorlander’ın erken dönem araştırmalarından itibaren, optik gözlemle kolayca tespit edilen farklı makroskopik tekstürler sergileyen Smektik B, E, G, H, J ve K gibi bir düzineden fazla smektik türü saptanmıştır [159].

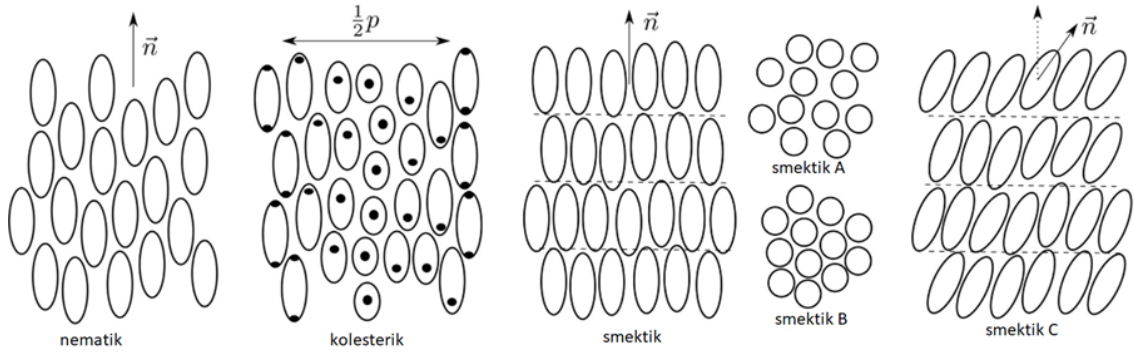
Smektik A (SmA): Her tabakanın içindeki ağırlık merkezlerinde konumsal bir düzen yoktur ve smektik A’da moleküller, sıvılara benzer olarak merkezleri düzensiz aralıklarla her tabakada diktir [159].

Smektik B (SmB): Düzlemlerde altıgen molekül paketine sahiptir [160].

Smektik C (SmC): Smektik C, smektik A’nın eğimli şeklidir, yani moleküller normal tabakaya göre eğimlidir [159].

3.3.3 Kolesterik Faz

"Kolesterik" terimi sıvı kristal karakteristik özelliklerini ve yapısını gösteren ilk kimyasalların kolesterol esterleri olması sebebiyle tarihsel bir terimdir. Kolesterol veya diğer sterollerle ilgili olmayan birçok optik olarak aktif organik kimyasallar da kolesterik yapı gösterdiğinden bu terim yanıltıcı olabilir. Kolesterik mezofaz, yönelimsel düzene sahip olması ve pozisyonel düzeninin olmaması yönüyle nematik faza benzer. Yönetmenin ortam boyunca düzenli bir şekilde değişmesi sebebiyle nematik mezofazdan farklıdır. Yönetmen dağılımı, y eksenini boyunca x eksenini etrafında hizalanmış bir nematiğin bükülmesiyle sağlanır. Kolesterik fazın ikincil yapısı, yönetmenin tam bir daire boyunca döndüğü büküm eksenini boyunca ölçülen mesafe olan spiral adım (pitch, p) ile tanımlanır. Spiral adım (pitch); sıcaklığa, akışa, kimyasal bileşime ve uygulanan manyetik veya elektrik alanlara karşı oldukça hassas olabilir [149]. Kolesterik mezofazı oluşturan moleküller, farklı sağ ve sol el formlarına sahiptir [160].



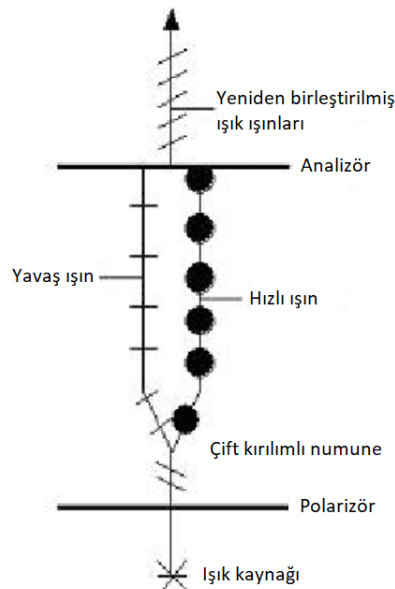
Şekil 3.3 Kalamitik sıvı kristal mezofazlarda moleküler düzenlemeler [160]

3.4 Sıvı Kristallerin Mezomorfik Özelliklerinin Belirlenmesi

Yeni bir sıvı kristal bileşiği için mezomorfik özelliklerin ilk tespitinde yaygın olarak kullanılan iki yöntem, polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yoluyla termal analizdir. DSC, PM ile elde edilemeyen entalpi değerlerini ve PM, DSC ile elde edilemeyen mezofaz tanımlama bilgisini sağladığı için her iki yöntem birbirini tamamlar.

3.4.1 Polarizasyon Mikroskobu

Sıvı kristal malzemelerin faz, yapı, renk, çift kırılma özelliklerinin belirlenebilmesi için optik özelliklerinin anlaşılması gerekmektedir. Sıvı kristallerin ışık ile etkileşimi polarizasyon mikroskobu (PM) ile incelenir [161].

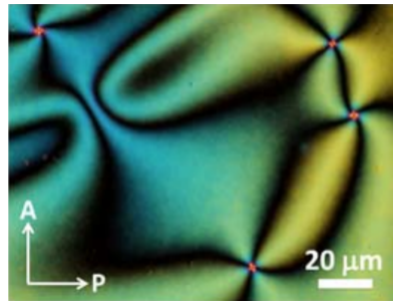


Şekil 3.4 Polarizasyon mikroskobunda çift kırılma [162]

Bir sıvı kristaldeki düzen, kristallere özgü mekanik ve elektromanyetik özelliklerle kendini göstererek sıvıların izotropisini yok eder ve anizotropi üretir. Sıvı kristallerin

düzenlenmeleri tekstürlerine göre belirlenir ve tekstürler mikroskop görüntülerine dönüştürülür. PM, izotropik ve anizotropik malzemeleri ayırt etme özelliğine sahiptir. PM, malzemelerin yapısı ve bileşimi ile ilgili ayrıntılı bilgi elde etmek için anizotropinin optik özelliklerinden faydalanır [161].

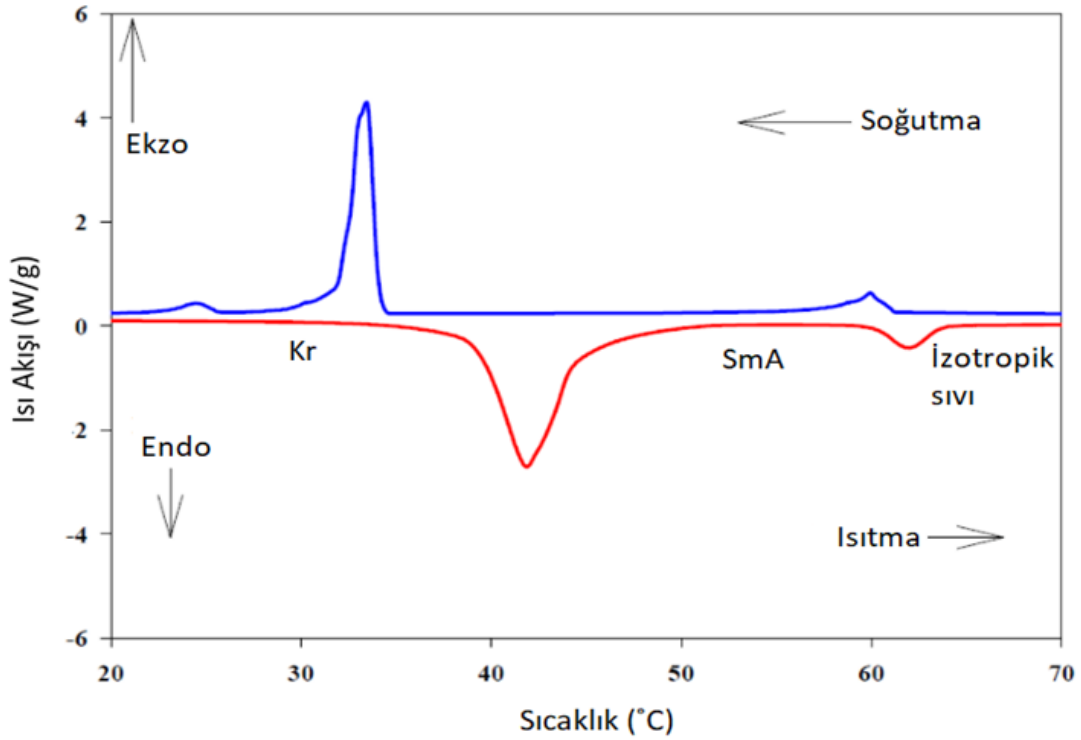
PM'de polarize olmayan ışık, numuneden önce konumlandırılmış bir polarizör tarafından doğrusal olarak polarize edilir ve numune üzerinden iletdikten sonra ikinci bir polarizör olan ve polarizöre paralel veya dik konumlandırılmış analizörden geçirilir (Şekil 3.4). Anizotropik numune, ışın ayırıcı görevi görerek, numune içinde farklı hızlarda yayılan hızlı (fast ray) ve yavaş (slow ray) olmak üzere ışık ışınlarını iki bileşene böler. Analizör çift kırılımlı numunenin değiştirdiği ışığın polarizasyon durumunu analiz eder ve sonra bölünmüş ışık ışınları yeniden biraraya getirilir. Yeniden birleştirilen ışık ışınları bir görüntü oluşturur. Şekil 3.5'te gliserol yüzeyine yayılmış ince bir nematik sıvı kristal filminin PM ile elde edilen tekstürünü verilmektedir [163].



Şekil 3.5 Gliserol substratının üzerine yayılan ince nematik sıvı kristal filminde gözlenen Schlieren tekstürü [158]

3.4.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

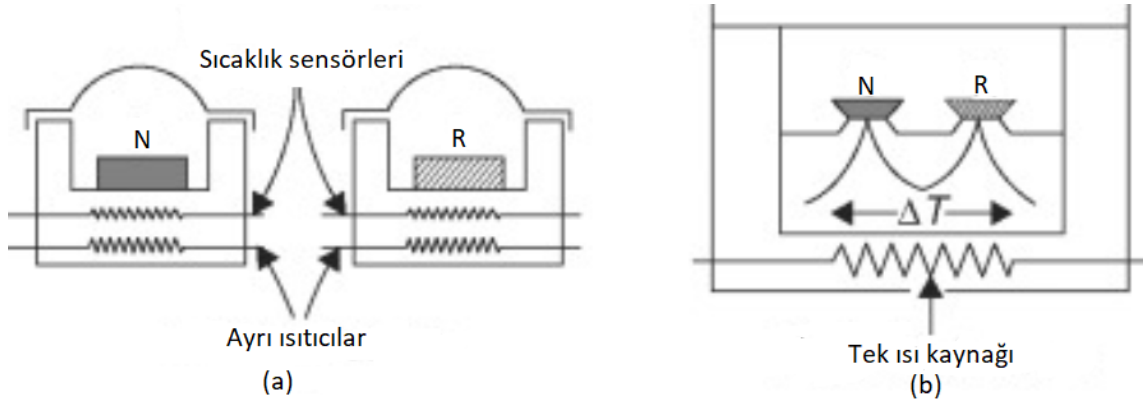
DSC, sabit (izotermal) sıcaklıkta ısıtılırken, soğutulurken veya tutulurken bir numune tarafından absorplanan veya salınan enerji (ısı) miktarını ölçer [164]. Bir sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpilerini tek bir veri çalışmasından hesaplayabilen DSC, çok çeşitli termodinamik verilerin elde edilebildiği analitik bir araçtır. Bir sıvı kristalin DSC termogramı Şekil 3.6'da gösterilmiştir. Erime ve berraklaşma noktaları arasındaki geçiş sıcaklığı farkı, sıvı kristal fazların stabilite aralığını verir [165]. Fizikokimyada çoğunlukla kullanılan bir terim olan entalpi, sistemin kapladığı hacimden dolayı enerji içeren bir sistemin enerjisinin ölçüsüdür [166].



Şekil 3.6 Bir sıvı kristalin ısıtma / soğutma döngüleri üzerine DSC termogramı [167]

DSC aletleri Şekil 3.7’de gösterildiği gibi ısı akışı ve güç dengeleyici olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir [168]. Öncelikle tartılan numune bir alüminyum tavaya (pan) yerleştirilir, bir sızdırmazlık presi ile sıkıca kapatılır. Sonrasında, bir ısı akışı (heat flux) DSC’de, numunenin yerleştirildiği bir tava ve boş bir referans tava, bir fırın içerisindeki termoelektrik disk üzerine yerleştirilir. Fırın doğrusal bir ısıtma hızında ısıtıldığında, ısı termoelektrik disk aracılığıyla numune ve referans tavaya iletilir [169]. Bir faz geçişinde, numunenin ısı kapasitesindeki veya entalpisindeki büyük değişiklik sebebiyle numune ile referans tava (pan) arasında önemli bir sıcaklık farkı oluşur. Kalibrasyon deneyleri kullanılarak termokupllerle ölçülüp sonrasında kaydedilen sıcaklık farkları numunenin ısı akışı farklarına dönüştürülür. Entalpi değişiklikleri birim kütle başına enerji birimleri olarak tanımlanır.

Güç dengeleyici (power compensation) DSC’de ise numune ve referans iki ayrı fırına yerleştirilir. Güç dengeleyici DSC’de ısı bir olay gerçekleşse bile teoride sıcaklık farkının oluşmasına izin verilmez ($\Delta T = 0$) [170]. Isıtıcıların gücünün artırılması veya azaltılması yoluyla numune ve referansın sıcaklıkları aynı tutulur. Sıcaklık eşitlemesi için gerekli enerji, referansa göre numunenin entalpi veya ısı kapasitesinin bir ölçüsüdür.



Şekil 3.7 İki tip DSC ekipmanı: (a) güç dengeleyici DSC ve (b) ısı akışı DSC; N: numune, R: referans malzemesi [171]

4

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında kullanılan çözücüler olan *n*-hekzan (Hk), *n*- heptan (Hp), *n*-oktan (O), *n*-nonan (N), *n*-dekan (D), *n*-undekan (UD), *n*-dodekan (DD), *n*-tridekan (TD), *n*-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA), ter-butil asetat (tBA), etil asetat (EA), *n*-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI), ter-butil alkol (tBAI), *n*-propil benzen (nPB), izopropil benzen (iPB), etil benzen (EB), klorobenzen (KB), toluen (T), tetrahidrofuran (THF), kloroform (TKM), diklorometan (DKM), aseton (A) ve dietil eter (DEE) Merck şirketinden alındı. Kolonda destek katısı olarak kullanılan Chromosorb-W (AW-DMCS-treated, 80/100 mesh) Merck şirketinden, kolon uçlarını kapatmada kullanılan silanize cam yünü Alltech şirketinden temin edildi.

4-Benziloksifenil 4-[4-(*n*-dodesiloksi)benzoiloksi]benzoat (BDBB), 4-benziloksifenil 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoat (BDTB) ve 4-[4-(10 undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (UBBA) sıvı kristalleri sabit faz olarak kullanıldı.

4.2 Kullanılan Cihazlar

4.2.1 Gaz Kromatografisi

Bu tez çalışmasında Agilent Technologies 6890N Network Gaz Kromatografi cihazı ile çalışıldı.

4.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre

Sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklıkları ve entalpileri Perkin Elmer-6 model DSC cihazı ile belirlendi.

4.2.3 Polarizasyon Mikroskobu

Sentezlenen sıvı kristal bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları, mezofaz tipi ve tekstür özellikleri, "Leitz Laborlux 12 Pol" polarizasyon mikroskobu, "Leica DFC295" dijital kamera ve "Linkam TMS93" sıcaklık kontrollü "Linkam TMS 600" ve "Mettler Toledo FP-82 HT" ısıtma plakaları ile belirlendi.

4.3 Ters Gaz Kromatografisi Yöntemi

TGK sistemi sonsuz seyreltiklikte gaz kromatografi cihazı ile puls deneyleri yapmak için kullanıldı. Henry yasasına uygun olarak çözücü-çözücü etkileşimleri ihmal edilebilir kabul edildi.

4.3.1 Gaz Kromatografi Cihazı

Gaz kromatografi cihazının ana bileşenleri; taşıyıcı gaz, numune girişı, kolon, dedektör ve bir kayıt cihazıdır. Tez çalışmasında kullanılan GK cihazı Şekil 4.1’de gösterildi.



Şekil 4.1 Gaz kromatografi cihazı

4.3.1.1 Taşıyıcı Gaz

Tez çalışmasında taşıyıcı gaz olarak Ucar Union Carbide marka helyum gazı (He) kullanıldı. He tüpü üzerine Hewlett Packard marka manometre başlığı takıldı. Deneylerde doğruluk ve tekrarlanabilirlik elde etmek için kritik sistem bileşenlerinden biri olan taşıyıcı gaz akış hızının kontrolü regülatörler ile yapıldı ve basıncın düşürülmesi sağlandı. Bu sayede taşıyıcı gaz sabit akış hızında kolona gönderildi. Taşıyıcı gazın akış hızının 6 ml/dk altında olduğu zaman, alıkonma hacmi ve akış hızının değişmediği deneysel olarak gözlemlendiği için He taşıyıcı gazının akış hızı 3-4 ml/dk aralığında olacak şekilde çalışıldı.

4.3.1.2 Numune Girişi

Bu tez çalışmasında 0,01 µL duyarlılık 1 µL'lik Hamilton marka şırınga ile enjeksiyon yapıldı. Öncelikle tekrarlanabilir enjeksiyon miktarları için şırınga kullanılacak çözücü ile temizlendi. Sıvı çözücüler her sıcaklık için en az 3 kez olmak üzere, septumdan şırınga ile manuel olarak enjekte edilerek buharlaşması ve taşıyıcı gaz vasıtasıyla kolona taşınması sağlandı. Hesaplamalar için kullanılan alıkonma zamanı ortalama enjeksiyon sayısı üzerinden alındı.

4.3.1.3 Kolon

Literatürde farklı uygulamalar için farklı kolon uzunlukları ve çapları verilmektedir. Tez çalışmasında 1m uzunluğunda 1/8"lik içi boş paslanmaz çelik kolonlar Alltech Associates Inc. firmasından tedarik edilmiştir. Kolon çıkış basıncı olarak deneyin yapıldığı günün atmosfer basıncı alınmıştır.

Bu çalışmada kullanılan boş çelik kolon, aseton ve metanolle yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutuldu. Sabit faz olarak kullanılan sıvı kristal kloroform içinde çözündü ve bu çözeltiye destek katısı Chromosorb-W (AW-DMCS-treated, 80/100 mesh) eklendi. Burada kolon verimi için, sıvı kristal miktarının ağırlıkça destek katısının %30'unu aşmaması ve destek katısının üzerinde bir film tabakası oluşturacak miktarda olmasına dikkat edildi. Ardından ısıtma işlemi ile çözücü uçuruldu ve kaplama işlemi gerçekleştirildi. Hazırlanan sıvı kristal ile kaplanmış destek katısını içeren dolgu malzemesi 50°C'de 48 saat vakumda kurutuldu. Kolonun bir ucu silanize cam yünü ile kapatıldıktan sonra diğer ucundan manuel olarak kolon dolgusu dolduruldu ve silanize cam yünü ile kapatıldı. Ölçümlerden önce hazırlanan kolon 100°C'de içerisinden 12 saat süresince He gazı geçirilerek fiziksel olarak adsorbe edilen safsızlıkları ortadan kaldırmak için şartlandırıldı.

Destek katısı üzerindeki sıvı kristal miktarı yaklaşık 0,2 g dolgu malzemesinin 800°C'lik kül fırınında yakılması ile tespit edildi. Yakmadan sonra elde edilen ağırlıktaki fark hesaba katılarak 4-benziloksifenil 4-[4-(*n*-dodesiloksi)benzoiloksi]benzoat sıvı kristali için $w=0,1621$, 4-benziloksifenil 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoat için $w=0,1425$ ve 4-[4-(10 undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit için $w=0,1179$ bulundu. Üç sıvı kristal için kaplama yüzdeleri sırasıyla %13,15, %11,77 ve %9,73 olarak tespit edildi.

4.3.1.4 Dedektör

Tez çalışmasında termal iletkenlik dedektörü (TCD) ile çalışıldı.

4.3.1.5 Kayıt Cihazı

Tez çalışmasında HP-3365 yazılımı ile dedektör sinyalleri kaydedildi.

5

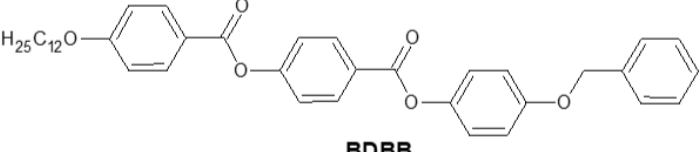
SONUÇ VE ÖNERİLER

5.1 BDBB Sıvı Kristalinin İncelenmesi

5.1.1 BDBB Sıvı Kristalinin Mezomorfik Özelliklerinin İncelenmesi

Yeni kalamitik sıvı kristal 4-benziloksifenil 4-[4-(*n*-dodesiloksi)benzoiloksi]benzoat (BDBB)'nin [172] mezomorfik özellikleri polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi. Tablo 5.1'de BDBB sıvı kristalinin kimyasal yapısı, mezofaz tipi, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri gösterildi.

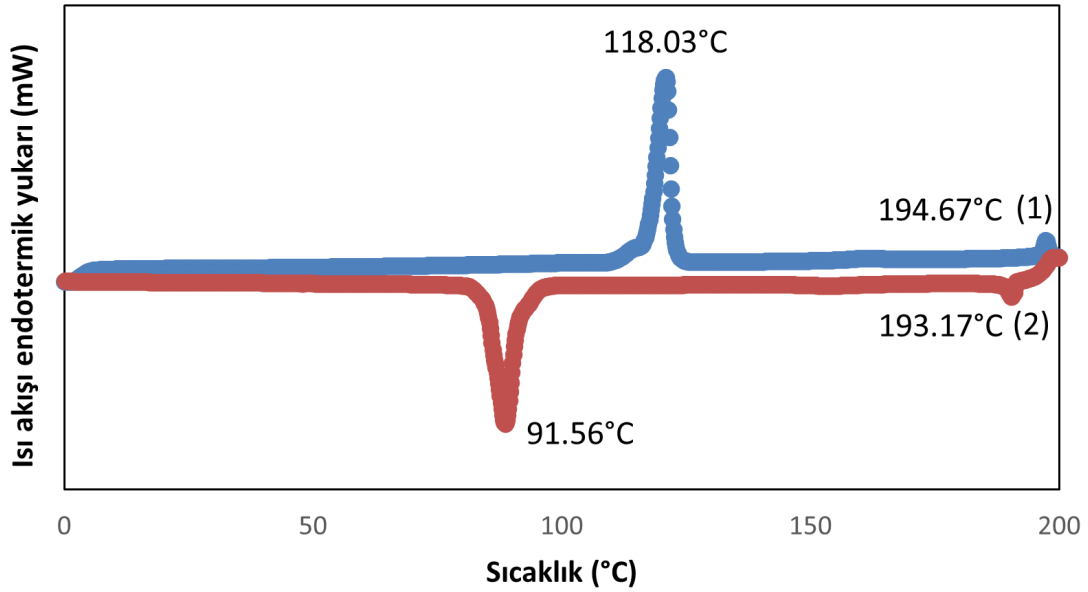
Tablo 5.1 BDBB sıvı kristalinin kimyasal yapısı, mezofaz tipi ve faz geçişleri

 BDBB	
Bileşik	T (°C) ($\Delta H_{kJ/mol}$)
BDBB ^a	Isıtma: <i>K</i> 118,03 [45,82] <i>SmC</i> 159 ^b <i>N</i> 194,67 [1,31] <i>Iso</i> Soğutma: <i>Iso</i> 193,17 [-1,75] <i>N</i> 159 ^b <i>SmC</i> 91,56 [-44,12] <i>K</i>

^aDSC, Perkin Elmer-6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10,0°C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde. Kısaltmalar: *K*=Kristal, *SmC*=Smektik C mezofazı, *N*=Nematik mezofaz, *Iso*=İzotropik sıvı faz.

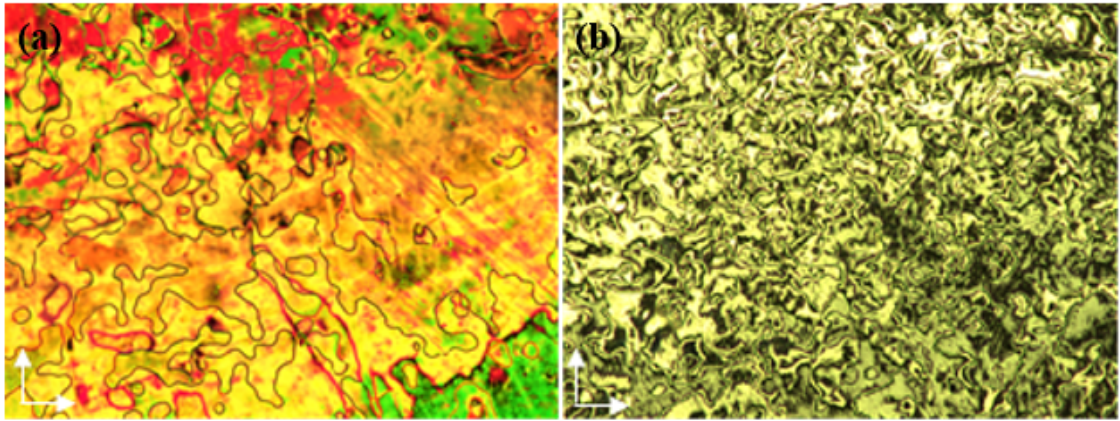
^bPolarizasyon mikroskobu ile belirlenmiştir.

Şekil 5.1'deki DSC termogramından BDBB sıvı kristalinin 2. ısıtma sırasındaki *K-SmC* ve *N-Iso* faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 118,03°C ve 194,67°C olarak, 2. soğutma sırasındaki *Iso-N* ve *SmC-K* faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 193,17°C ve 91,56°C olarak belirlendi. Bununla birlikte, Tablo 5.1'de verilen *SmC-N* geçişinin sıcaklığı, DSC tarafından saptanamayan entalpi değişikliklerinden dolayı PM ile elde edilmiştir.



Şekil 5.1 BDBB sıvı kristalinin 2. ısıtmada (1) ve 2. soğutmada (2) DSC termogramı

Polarizasyon mikroskopundan (PM) BDBB sıvı kristalinin ısıtmada $K-SmC$, $SmC-N$ ve $N-Iso$ faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 119°C, 159°C ve 199°C, soğutmada $Iso-N$, $N-SmC$ ve $SmC-K$ faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 194,5°C, 159°C ve 91°C olarak belirlenmiştir. Sıvı kristalin soğutma sırasındaki PM tekstürleri Şekil 5.2’de verildi.



Şekil 5.2 BDBB sıvı kristalinin oklarla gösterilen çapraz polarizörler arasında soğutma sırasında gözlenen a) 180,0°C’de nematik faz tekstürü b) 145,0°C’de smektik C fazının Schlieren tekstürü

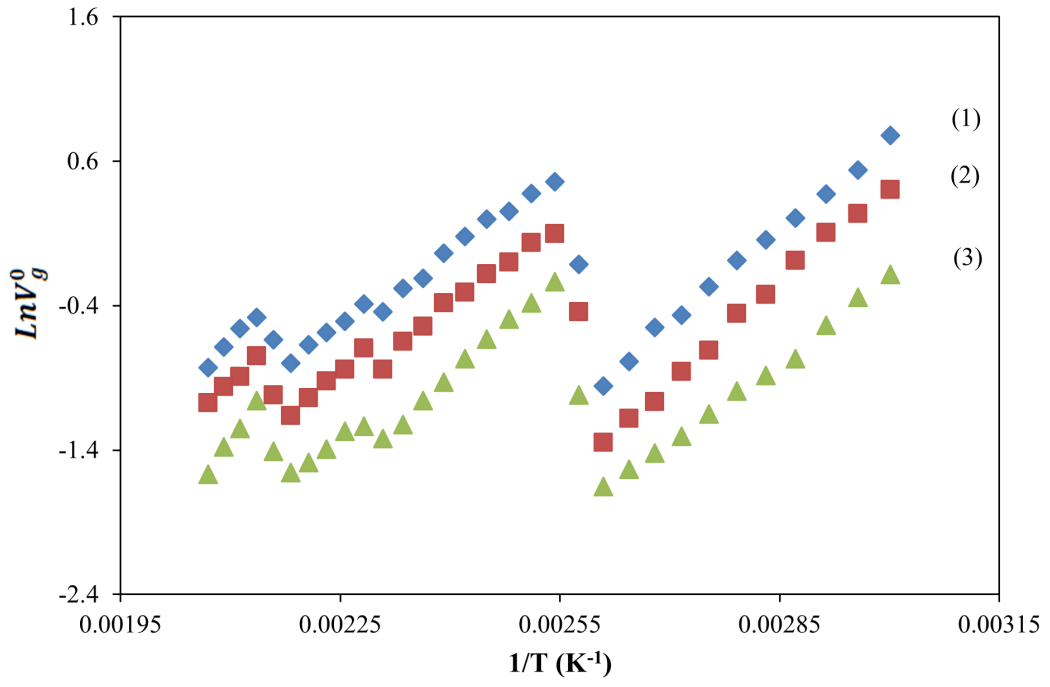
5.1.2 TGK Yöntemi ile BDBB Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının İncelenmesi

Çözücülerin sıvı kristal üzerindeki alıkonma diyagramları oluşturularak BDBB sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları belirlendi. Kolondan 60-210°C arasında 5’er derece

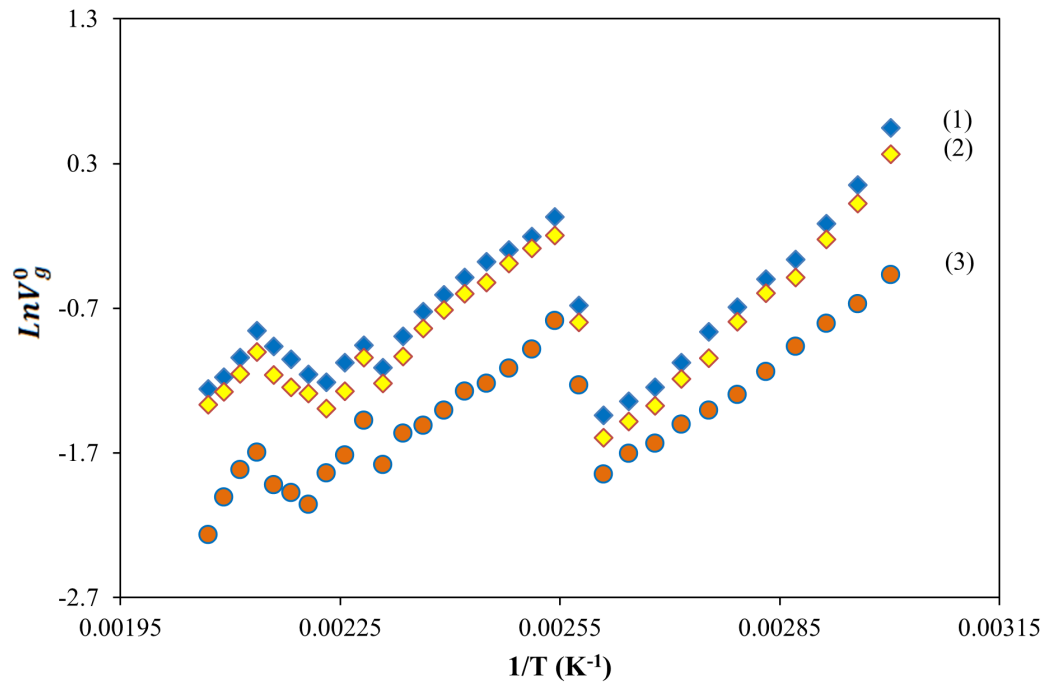
aralıklarla *n*-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA), ter-butil asetat (tBA), *n*-butil alkol (nBAI), izobutil alkol (iBAI) ve ter-butil alkol (tBAI) izomerleri geçirildi. (2.2) eşitliğinden bu çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 hesaplandı ve 60-210°C sıcaklık aralığında elde edilen değerler Tablo 5.2’de sunuldu. Çözücülerin LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden elde edilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.3 ve Şekil 5.4’te gösterildi.

Tablo 5.2 Asetat ve alkol izomerlerinin BDBB üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0

T (°C)	nBA	iBA	tBA	nBAI	iBAI	tBAI
60	2,18	1,50	0,83	1,73	1,44	0,63
65	1,71	1,27	0,71	1,16	1,02	0,51
70	1,45	1,11	0,59	0,89	0,80	0,45
75	1,23	0,92	0,46	0,69	0,61	0,38
80	1,06	0,72	0,41	0,61	0,55	0,32
85	0,92	0,64	0,37	0,50	0,45	0,27
90	0,76	0,49	0,32	0,42	0,35	0,25
95	0,63	0,43	0,27	0,34	0,30	0,22
100	0,58	0,34	0,24	0,29	0,25	0,20
105	0,46	0,31	0,22	0,26	0,23	0,18
110	0,38	0,26	0,19	0,24	0,20	0,16
115	0,89	0,64	0,36	0,51	0,45	0,29
120	1,58	1,10	0,79	0,93	0,82	0,46
125	1,46	1,04	0,68	0,82	0,75	0,37
130	1,29	0,91	0,61	0,74	0,68	0,33
135	1,22	0,83	0,53	0,68	0,59	0,30
140	1,08	0,74	0,46	0,61	0,55	0,28
145	0,96	0,68	0,39	0,54	0,49	0,25
150	0,81	0,58	0,35	0,48	0,43	0,22
155	0,76	0,52	0,29	0,41	0,36	0,21
160	0,64	0,43	0,27	0,33	0,30	0,17
165	0,68	0,50	0,29	0,38	0,35	0,23
170	0,60	0,43	0,28	0,34	0,28	0,18
175	0,56	0,40	0,25	0,30	0,25	0,16
180	0,51	0,35	0,23	0,31	0,28	0,13
185	0,45	0,31	0,21	0,35	0,29	0,14
190	0,53	0,36	0,24	0,38	0,31	0,15
195	0,62	0,47	0,35	0,43	0,37	0,18
200	0,57	0,41	0,29	0,35	0,32	0,16
205	0,50	0,38	0,25	0,31	0,28	0,13
210	0,44	0,34	0,21	0,28	0,26	0,10



Şekil 5.3 60-210°C aralığında BDBB üzerinde nBA (1), iBA (2) ve tBA (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı



Şekil 5.4 60-210°C aralığında BDBB üzerinde nBAI (1), iBAI (2) ve tBAI (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı

Çizilen alıkonma diyagramlarında çözücülerin maksimum gösterdiği sıcaklıklar alınarak BDBB sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları belirlendi. Şekil 5.3 ve Şekil 5.4'ten *K-SmC*, *SmC-N* ve *N-Iso* faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 120°C, 165°C ve 195°C olarak bulundu. BDBB sıvı kristalinin TKG ile bulunan faz geçiş sıcaklıklarının PM ve DSC ile bulunan sıcaklıklarla uyumlu olduğu görülmüştür.

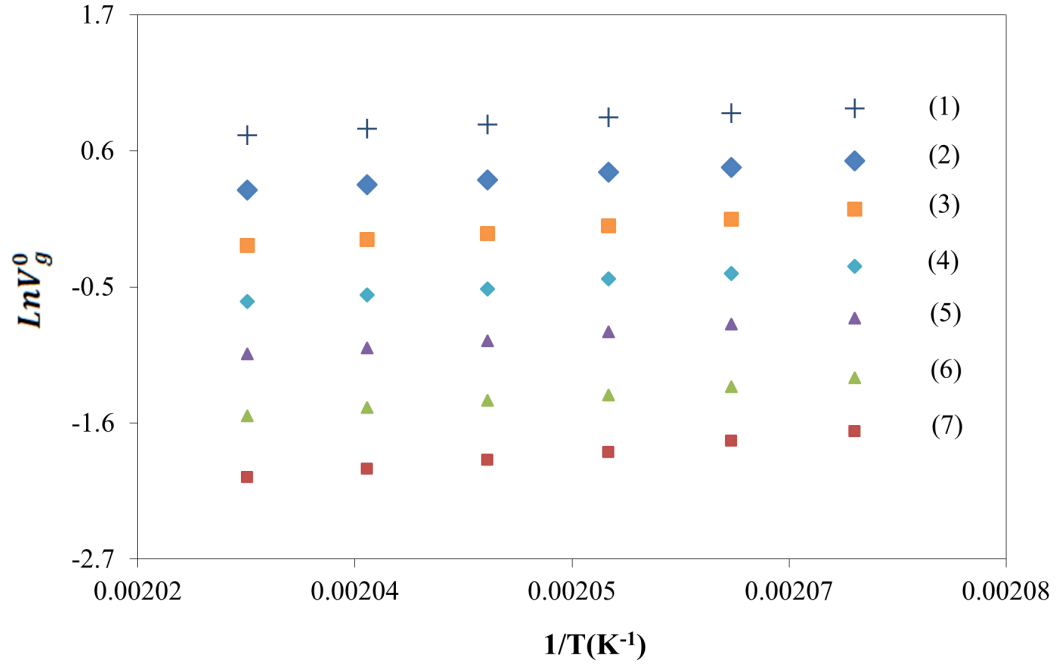
5.1.3 TKG Yöntemi ile BDBB Sıvı Kristalinin Termodinamik Karakterizasyonu

Alıkonma diyagramlarında gözlenen doğrusallık, sıvı kristal sabit fazının bu aralıkta aynı termodinamik halde bulunduğunu belirtir. Faz geçişleri olduğunda sıvı kristalin yapısında meydana gelen değişiklik doğrusallıktan sapma olarak görünür.

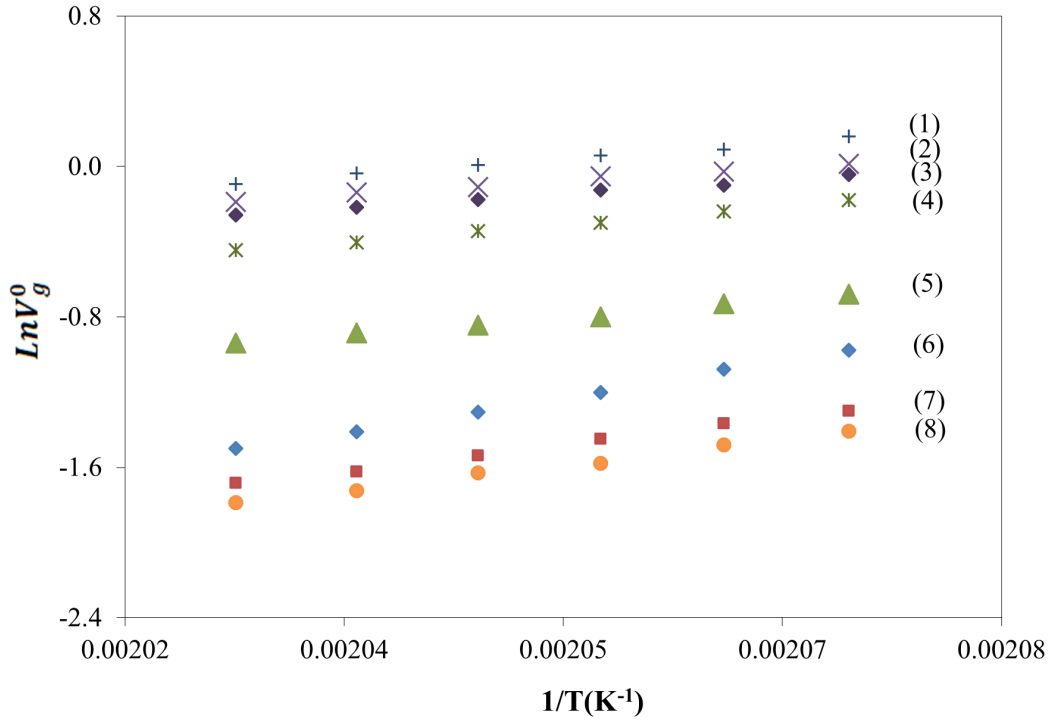
210-220°C sıcaklık aralığında LnV_g^0 değerlerinin $1/T$ değerleri ile değişimi doğrusal olduğundan bu sıcaklık aralığında termodinamik dengeye ulaşıldığı anlaşılmaktadır. Bu sebeple *n*-heptan (Hp), *n*-oktan (O), *n*-nonan (N), *n*-dekan (D), *n*-undekan (UD), *n*-dodekan (DD), *n*-tridekan (TD), *n*-butil asetat (nBA), izobutil asetat (iBA), etil asetat (EA), *n*-propil benzen (nPB), izopropil benzen (iPB), etil benzen (EB), klorobenzen (KB) ve toluen (T) çözücülerini ile termodinamik dengenin sağlandığı 210-220°C aralığında çalışıldı. Bu çözücüler için (2.2) eşitliğine göre hesaplanan spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 Tablo 5.3'te gösterildi. Şekil 5.5'te BDBB üzerinde Hk, Hp, O, N, D, UD, DD, TD ve Şekil 5.6'da nBA, iBA, EA, nPB, iPB, EB, KB ve T çözücülerinin spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0), mutlak sıcaklığın tersi ($1/T$) ile değişimi sunuldu.

Tablo 5.3 Çalışılan çözücülerin BDBB üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0

T (°C)	210	212	214	216	218	220
Hp	0,19	0,17	0,16	0,15	0,14	0,13
O	0,29	0,27	0,25	0,24	0,23	0,21
N	0,47	0,45	0,42	0,39	0,37	0,35
D	0,72	0,68	0,65	0,60	0,57	0,54
UD	1,14	1,05	0,99	0,93	0,89	0,85
DD	1,68	1,60	1,54	1,44	1,39	1,33
TD	2,57	2,47	2,38	2,26	2,17	2,06
nBA	0,38	0,34	0,30	0,27	0,24	0,22
iBA	0,27	0,25	0,23	0,21	0,20	0,19
EA	0,24	0,23	0,21	0,20	0,18	0,17
nPB	1,17	1,09	1,06	1,01	0,97	0,91
iPB	1,01	0,97	0,95	0,90	0,87	0,83
EB	0,84	0,79	0,74	0,71	0,67	0,64
KB	0,96	0,90	0,88	0,84	0,81	0,77
T	0,51	0,48	0,45	0,43	0,41	0,39



Şekil 5.5 210-220°C aralığında BDBB üzerinde TD (1), DD (2), UD (3), D (4), N (5), O (6) ve Hp (7) çözücülerinin alıkonma diyagramı



Şekil 5.6 210-220°C aralığında BDBB üzerinde nPB (1), iPB (2), KB (3), EB (4), T (5), nBA (6), iBA (7) ve EA (8) çözücülerinin alıkonma diyagramı

(2.4) ve (2.5) eşitliklerine göre hesaplanan sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* , Tablo 5.4 ve Tablo 5.5'te verildi. Flory-Huggins teorisine göre çözücü;

$\chi < 0,5$: sıvı kristal için iyi çözücü,

$\chi = 0,5$: çözücü teta,

$\chi > 0,5$: zayıf çözücüdür.

Tablo 5.4 ve Tablo 5.5'e göre çalışılan çözücülerin χ değerleri 0,5'ten büyük olduğu için tüm çözücüler BDBB sıvı kristali için zayıf çözücülerdir. TD dışında χ değerleri artan sıcaklıkla artmakta, çözünürlük ise sıcaklıkla azalmaktadır. Sıcaklıkla çözünürlüğün azalması ekzotermik çözünürlüğe, artması ise endotermik çözünürlüğe işaret etmektedir.

Tablo 5.4 BDBB / çözücü sistemleri için Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞}

T (°C)	210	212	214	216	218	220
Hp	3,51	3,56	3,62	3,66	3,70	3,74
O	3,52	3,56	3,59	3,60	3,63	3,67
N	3,47	3,48	3,51	3,55	3,57	3,58
D	3,48	3,50	3,50	3,55	3,56	3,57
UD	3,45	3,49	3,50	3,52	3,53	3,54
DD	3,49	3,50	3,49	3,51	3,50	3,50
TD	3,50	3,49	3,47	3,48	3,47	3,47
nBA	3,33	3,40	3,49	3,56	3,63	3,69
iBA	3,42	3,46	3,51	3,56	3,62	3,65
EA	3,00	3,04	3,11	3,13	3,20	3,23
nPB	2,98	3,01	3,01	3,02	3,03	3,05
iPB	2,89	2,90	2,89	2,91	2,90	2,92
EB	2,88	2,90	2,93	2,94	2,97	2,97
KB	2,86	2,88	2,87	2,89	2,90	2,91
T	2,87	2,90	2,93	2,95	2,96	2,99

Tablo 5.5 BDBB / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*

T (°C)	210	212	214	216	218	220
Hp	3,79	3,83	3,90	3,94	3,98	4,03
O	3,74	3,79	3,82	3,83	3,86	3,90
N	3,67	3,67	3,70	3,74	3,77	3,78
D	3,65	3,67	3,68	3,72	3,73	3,75
UD	3,60	3,64	3,65	3,67	3,68	3,69
DD	3,63	3,63	3,62	3,65	3,64	3,63
TD	3,62	3,61	3,60	3,60	3,59	3,59
nBA	3,57	3,64	3,73	3,80	3,87	3,93
iBA	3,67	3,71	3,76	3,82	3,88	3,91
EA	3,35	3,40	3,47	3,50	3,57	3,60
nPB	3,14	3,17	3,17	3,18	3,19	3,22
iPB	3,07	3,08	3,07	3,09	3,09	3,11
EB	3,08	3,11	3,13	3,14	3,17	3,18
KB	3,04	3,06	3,06	3,07	3,08	3,10
T	3,11	3,13	3,17	3,19	3,20	3,23

(2.6) eşitliğinden hesaplanan hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametresi, $\bar{X}_{12}$ iyi çözücüler için daha düşük, zayıf çözücüler için daha yüksek değerlerde olmaktadır. Tablo 5.6'da verilen değerlere göre $\bar{X}_{12}$ parametrelerinin sayısal değerleri yüksektir ve sıcaklıkla artmaktadır. $\bar{X}_{12}$ sonuçları χ_{12}^∞ ve χ_{12}^* sonuçları ile uyumludur.

Tablo 5.6 BDBB / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkin değişim enerji parametreleri, $\bar{X}_{12}$

T (°C)	210	212	214	216	218	220
Hp	135,68	138,28	141,73	144,00	146,54	149,03
O	118,60	120,71	122,55	123,49	125,05	127,02
N	103,76	104,46	105,88	107,60	108,73	109,67
D	94,18	94,98	95,58	97,20	97,89	98,72
UD	85,15	86,61	87,21	88,05	88,56	89,07
DD	79,53	79,94	80,00	80,82	80,83	81,03
TD	74,40	74,39	74,22	74,58	74,51	74,87
nBA	138,30	142,02	146,95	150,87	154,86	158,30
iBA	130,62	132,72	135,56	138,63	141,65	143,50
EA	180,26	184,21	189,66	192,28	197,52	200,96
nPB	113,16	114,99	115,21	116,19	116,97	118,40
iPB	113,06	113,74	113,70	115,06	115,26	116,50
EB	129,91	131,84	133,64	134,68	136,60	137,58
KB	157,52	159,47	159,66	161,24	162,45	163,77
T	153,80	155,81	158,72	160,42	161,85	164,09

(2.7) eşitliğinden hesaplanan çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı Ω_1^∞ , Tablo 5.7’de verildi. Guillet’e göre;

$\Omega_1^\infty < 5$: sıvı kristal için iyi çözücü,

$5 < \Omega_1^\infty < 10$: orta derece çözücü,

$\Omega_1^\infty > 10$: zayıf çözücüdür.

Tablo 5.7’ye göre çalışılan çözücülerin Ω_1^∞ değerleri 10’dan büyük olduğu için tüm çözücüler BDBB sıvı kristali için zayıf çözücülerdir. Ω_1^∞ sonuçları, χ_{12}^∞ , χ_{12}^* ve $\bar{X}_{12}$ sonuçları ile uyumludur.

Tablo 5.7 BDBB / çözücü sistemleri için sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞

T (°C)	210	212	214	216	218	220
Hp	140,21	147,07	157,35	163,64	171,18	178,82
O	127,73	133,41	138,34	139,97	143,97	149,62
N	113,00	114,05	117,61	122,31	124,96	126,93
D	107,34	109,00	109,94	114,61	115,91	117,71
UD	98,20	102,38	103,47	105,54	106,31	107,12
DD	97,00	97,57	96,81	98,91	97,94	97,72
TD	93,20	92,25	90,72	91,17	90,04	90,49
nBA	89,14	95,49	104,92	112,77	121,29	128,85
iBA	105,96	109,95	116,03	123,06	130,32	134,26
EA	73,65	77,42	83,32	85,77	92,00	95,96
nPB	56,63	58,58	58,32	59,14	59,66	61,09
iPB	55,44	55,79	55,23	56,48	56,21	57,29
EB	56,45	58,13	59,69	60,40	62,11	62,71
KB	42,03	43,00	42,73	43,46	43,91	44,45
T	59,10	60,57	63,01	64,21	65,12	66,94

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta\bar{H}_s$ (2.8) eşitliğinden, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (2.9) eşitliğinden, molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$ (2.10) eşitliğinden hesaplanarak Tablo 5.8’de verildi. Tablo 5.8’e göre $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerleri negatiftir (TD dışında) ve ekzotermik çözünürlüğe işaret etmektedir. Çözücünün kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakın olduğunda TKG ile bulunan $\Delta\bar{H}_v$ değerleri literatürden alınan $\Delta\bar{H}_{vL}$ ile yakın çıktığından kaynama noktası 196°C olan UD ve 216°C olan DD’da en fazla uyuşmanın olduğu görülmüştür. Çözücülerin düşük kaynama noktaları TKG ve literatür arasında uyumsuzluğa neden olmaktadır.

Tablo 5.8 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_S$ (kcal/mol), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), molar buharlaşma $\Delta\bar{H}_V$ (kcal/mol) ve literatürden alınan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{VL}$ (kcal/mol)

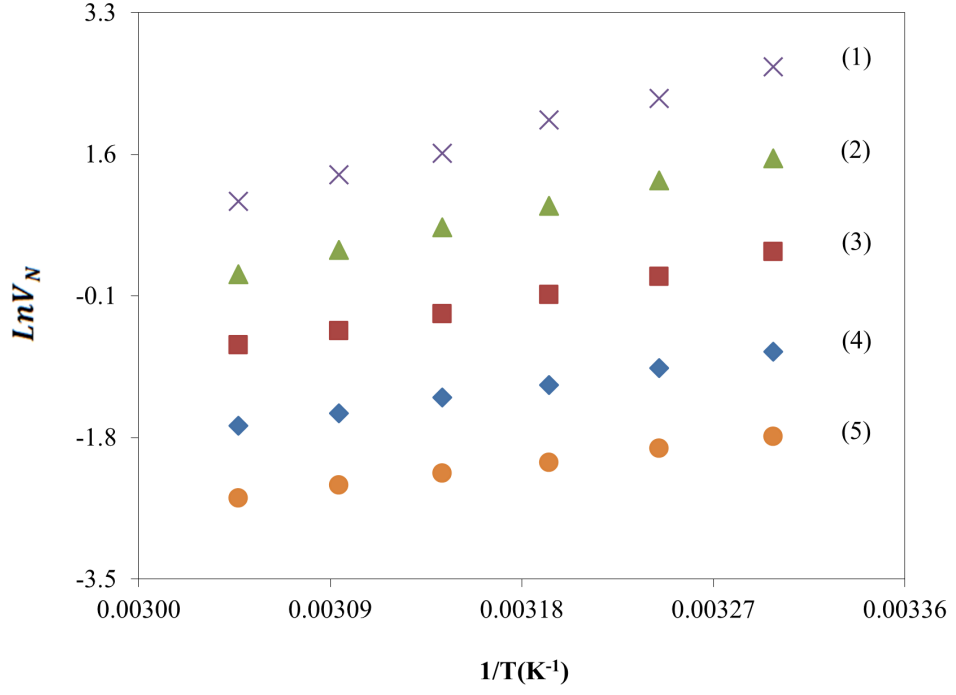
Çözücüler	$\Delta\bar{H}_S$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_V$	$\Delta\bar{H}_{VL}$
Hp	-17,5	-11,6	5,9	7,6
O	-14,0	-7,0	7,0	8,2
N	-14,0	-6,0	8,0	8,8
D	-13,6	-4,6	9,0	9,4
UD	-13,7	-3,8	9,9	9,9
DD	-11,3	-0,5	10,8	10,4
TD	-10,2	1,5	11,7	10,9
nBA	-25,2	-17,8	7,4	8,6
iBA	-18,8	-11,9	6,9	8,7
EA	-18,1	-12,6	5,5	7,7
nPB	-11,4	-3,0	8,4	9,1
iPB	-9,4	-14,2	8,0	9,0
EB	-12,6	-5,0	7,6	8,5
KB	-10,0	-2,4	7,6	8,7
T	-12,3	-5,8	6,5	7,9

5.1.4 TGK Yöntemi ile BDBB Sıvı Kristalinin Yüzey Karakterizasyonu

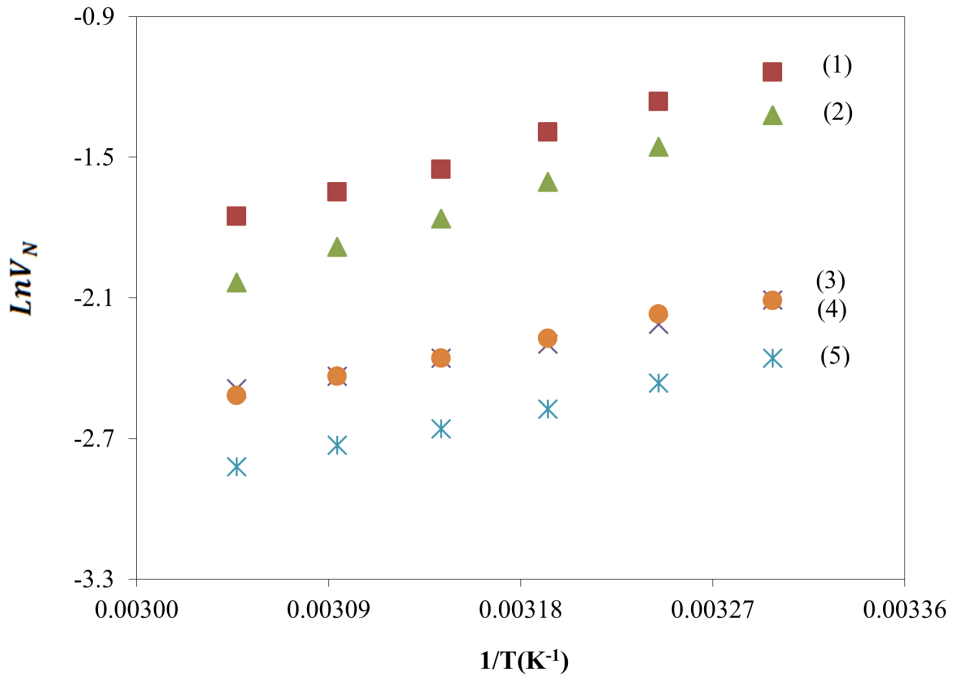
Sıvı kristal yüzeyinin dağıtıcı ve spesifik etkileşimlerini belirleyebilmek için 30-55°C arasında 5'er derece aralıklarla apolar *n*-hekzan (Hk), *n*- heptan (Hp), *n*-oktan (O), *n*-nonan (N), *n*-dekan (D) çözücüler ve polar tetrahidrofuran (THF), kloroform (TKM), diklorometan (DKM), aseton (A) ve dietil eter (DEE) çözücüler kolondan geçirildi. (2.11) eşitliği yardımıyla hesaplanan çözücülerin net alıkonma hacimleri, V_N Tablo 5.9'da sunuldu. Çözücülerin LnV_N değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden çizilen alıkonma diyagramları ise Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de gösterildi.

Tablo 5.9 Çalışılan çözücülerin BDBB üzerindeki net alıkonma hacimleri, V_N

T (°C)	30	35	40	45	50	55
Hk	0,17	0,15	0,12	0,11	0,09	0,08
Hp	0,46	0,38	0,31	0,27	0,22	0,19
O	1,54	1,14	0,92	0,73	0,60	0,50
N	4,70	3,62	2,66	2,05	1,58	1,18
D	14,12	9,70	7,47	5,01	3,88	2,81
DKM	0,12	0,11	0,10	0,09	0,09	0,08
TKM	0,26	0,23	0,20	0,17	0,15	0,13
THF	0,31	0,27	0,24	0,21	0,19	0,17
A	0,12	0,11	0,10	0,09	0,09	0,08
DEE	0,09	0,08	0,08	0,07	0,06	0,06



Şekil 5.7 30-55°C aralığında BDBB üzerinde D (1), N (2), O (3), Hp (4) ve Hk (5) çözücülerinin alıkonma diyagramı



Şekil 5.8 30-55°C aralığında BDBB üzerinde THF (1), TKM (2), A (3), DKM (4) ve DEE (5) çözücülerinin alıkonma diyagramı

5.1.4.1 Katı Yüzeyin Dağıtıcı Etkileşimleri

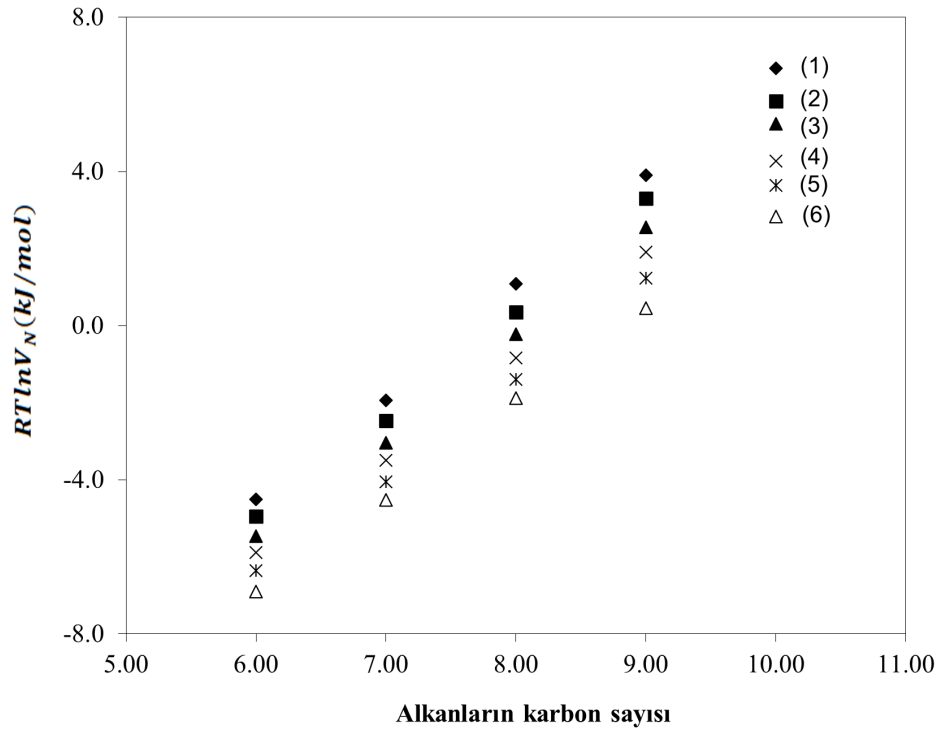
Sıvı kristal yüzeyinin serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeninin, γ_S^D hesaplanması için Dorris-Gray yöntemi ve Schultz yöntemi olmak üzere iki farklı yöntem kullanıldı.

Dorris-Gray Yöntemi:

Dorris-Gray yöntemine göre 30-55°C aralığında (2.13) eşitliği kullanılarak hesaplanan bir metilen grubunun adsorbsiyon serbest enerjisi, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve sırasıyla (2.15) ve (2.17) eşitliklerinden hesaplanan $\gamma_{[CH_2]}^D$ ve γ_S^D değerleri Tablo 5.10'da verildi. Eğimi $\Delta G_{A[CH_2]}$ 'e karşılık gelen, alkan zincirindeki karbon atomlarının sayısına karşı $RT \ln V_N$ değerlerinin doğrusal grafiği Şekil 5.9'daki gibi çizildi.

Tablo 5.10 BDBB sıvı kristalinin 30-55°C aralığında Dorris-Gray yöntemine göre hesaplanan $\gamma_{[CH_2]}^D$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri

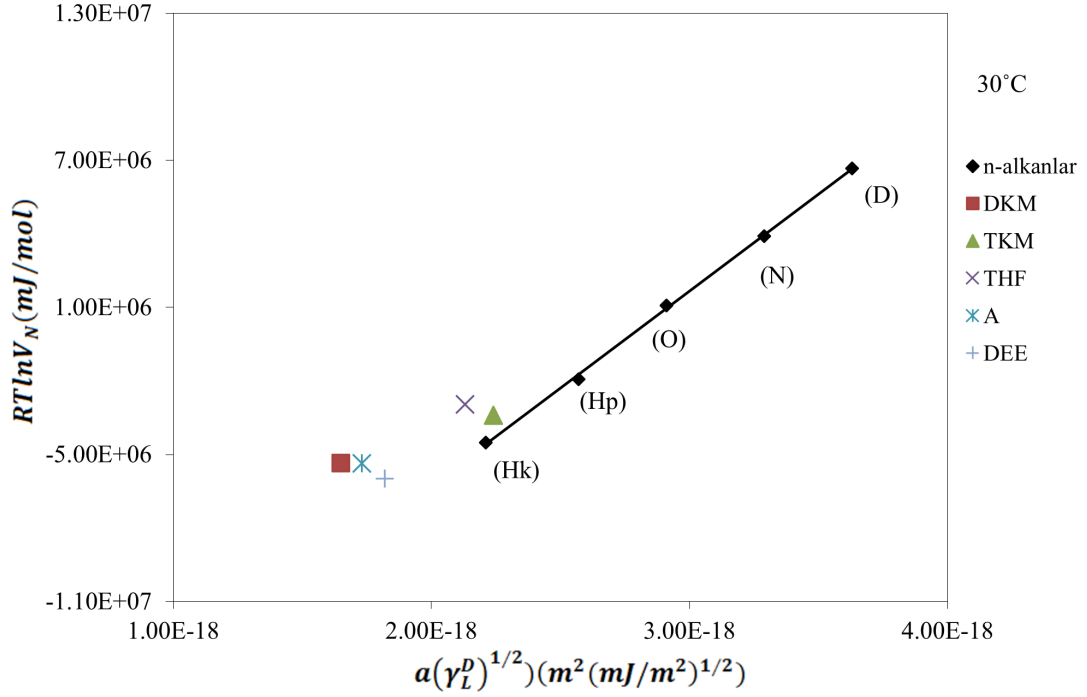
T (°C)	$\gamma_{[CH_2]}^D (mJ/m^2)$	$\Delta G_{A[CH_2]} (10^6 mJ/mol)$	$\gamma_S^D (mJ/m^2)$
30	33,86	-2,82	44,97
35	33,57	-2,73	42,53
40	33,28	-2,70	41,92
45	32,99	-2,57	38,37
50	32,70	-2,53	37,46
55	32,41	-2,44	35,19



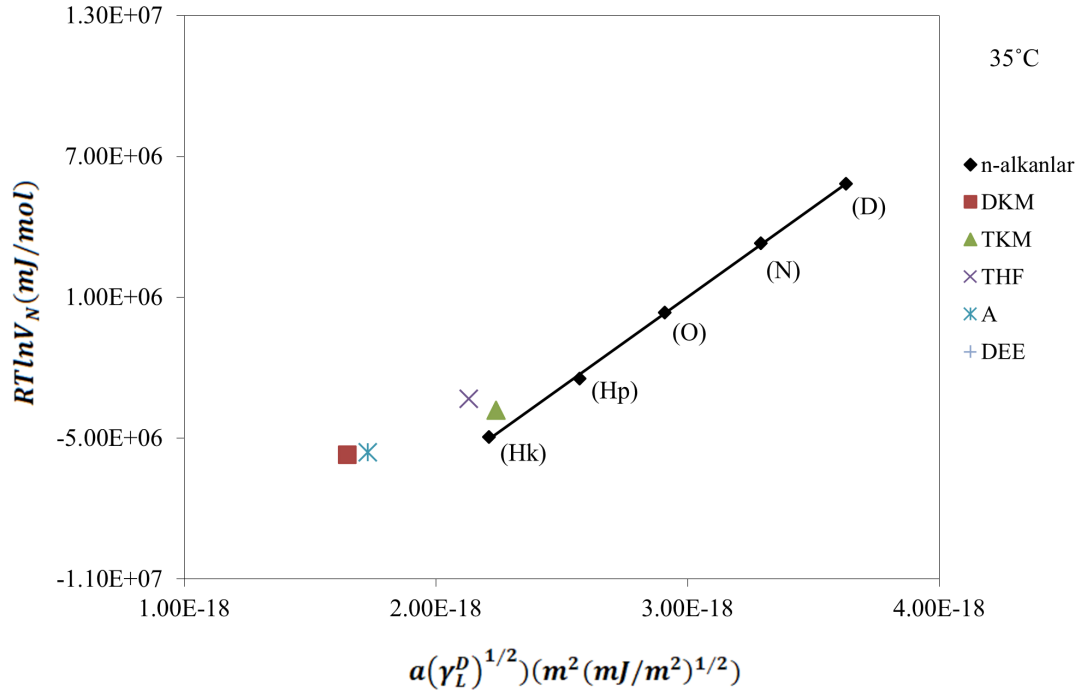
Şekil 5.9 BDBB için 30°C (1), 35°C (2), 40°C (3), 45°C (4), 50°C (5), 55°C (6)'de $RT \ln V_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi

Schultz Yöntemi:

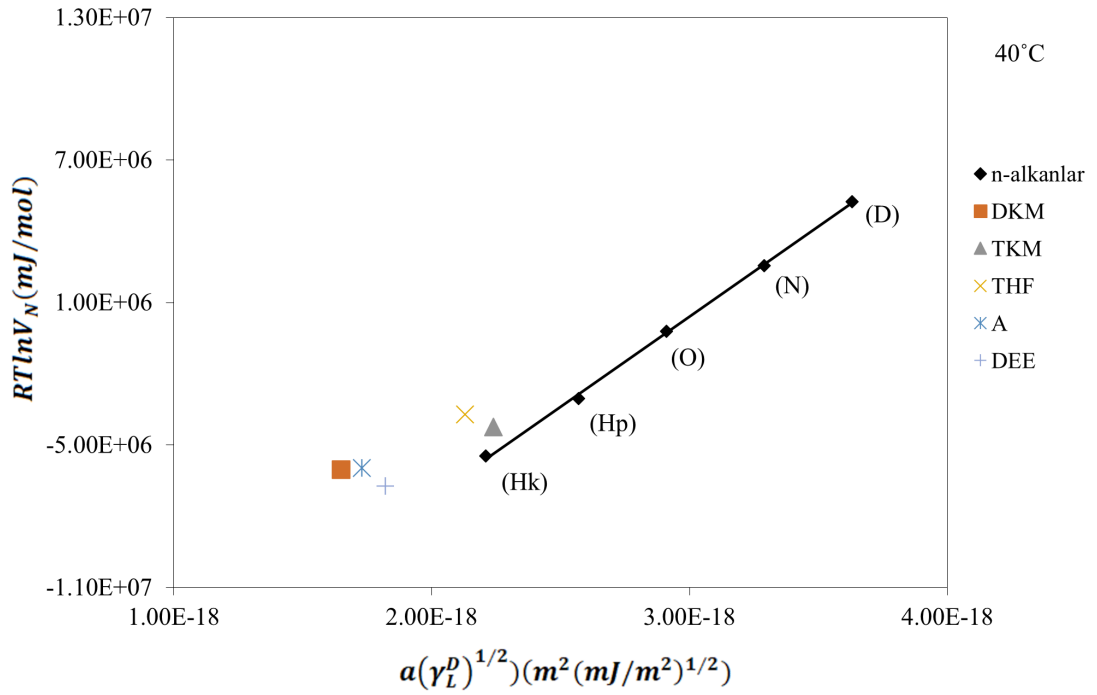
Literatürden alınan çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ değerlerine karşı (2.21) eşitliğinden hesaplanan $RT\ln V_N$ grafikleri Şekil 5.10, 5.11, 5.12, 5.13, 5.14, 5.15'te verildi. Çizilen doğrusal grafiklerin eğiminden elde edilen γ_s^D değerleri Tablo 5.11'de gösterildi.



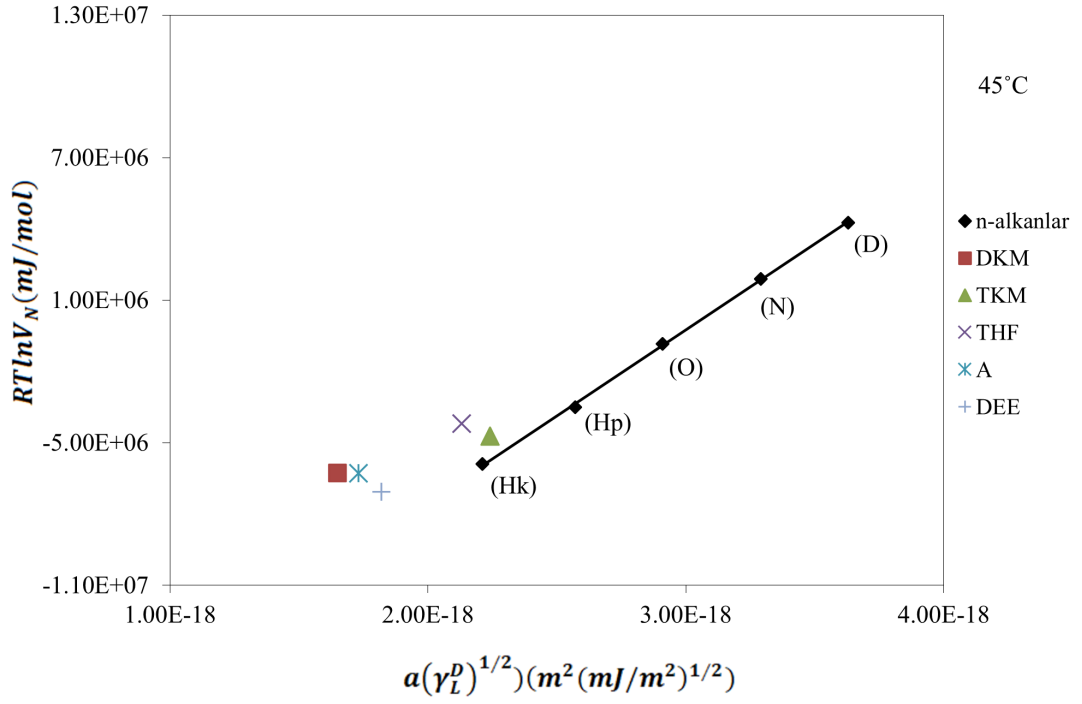
Şekil 5.10 BDBB sıvı kristalinin 30°C'deki $RT\ln V_N$ - $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



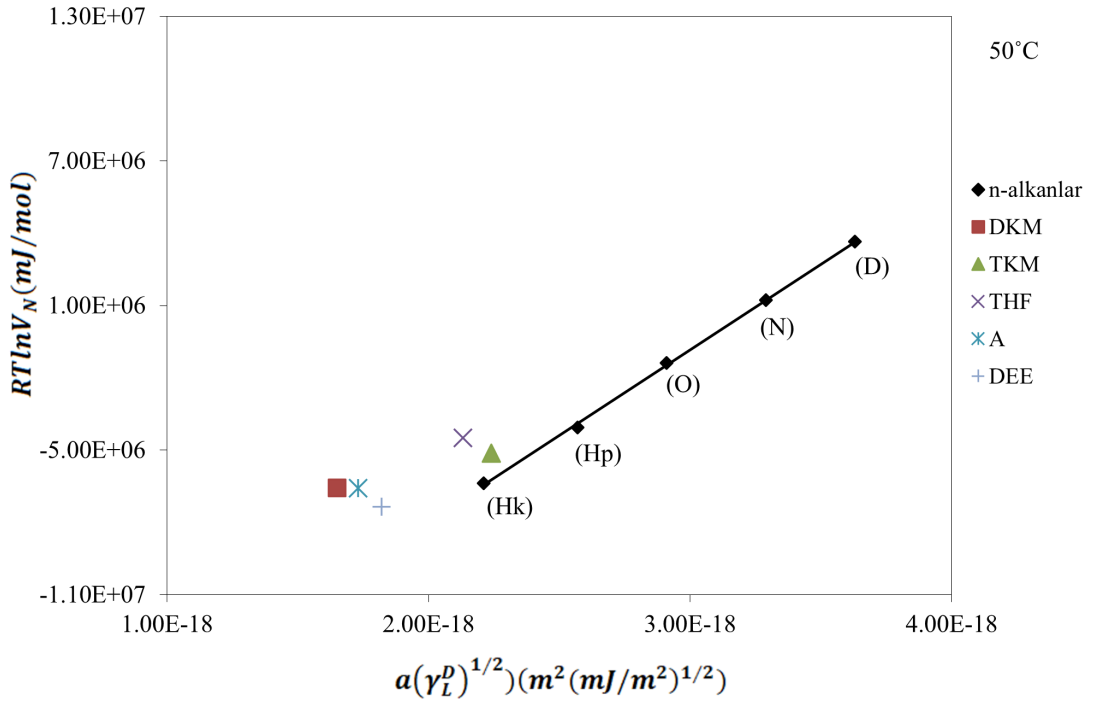
Şekil 5.11 BDBB sıvı kristalinin 35°C'deki $RT\ln V_N$ - $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



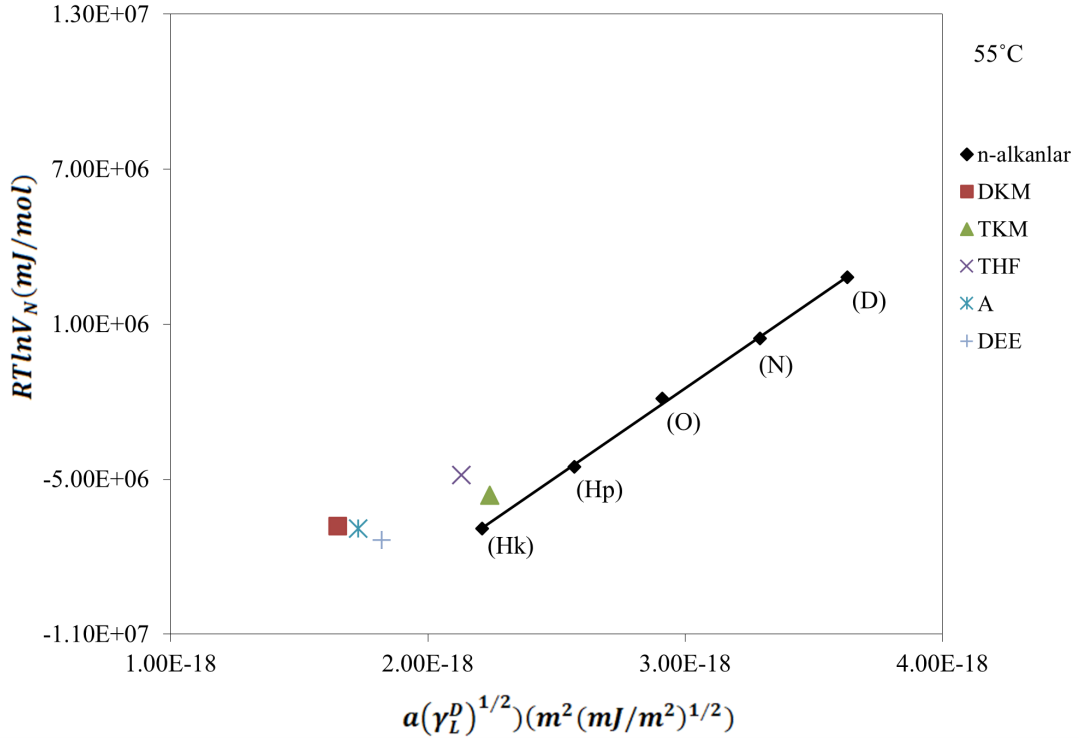
Şekil 5.12 BDBB sıvı kristalinin 40°C'deki $RT\ln V_N$ - $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.13 BDBB sıvı kristalinin 45°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.14 BDBB sıvı kristalinin 50°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.15 BDBB sıvı kristalinin 55°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği

Tablo 5.11 BDBB sıvı kristalinin 30-55°C aralığında Schultz yöntemine göre hesaplanan γ_S^D değerleri

T (°C)	Eğim ($\times 10^{24}$)	$\gamma_S^D (mJ/m^2)$
30	7,92	43,27
35	7,67	40,59
40	7,58	39,65
45	7,22	35,99
50	7,10	34,82
55	6,85	32,40

γ_S^D değerleri Dorris-Gray yaklaşımına göre 44,97 ile 35,19 mJ/m^2 aralığında, Schultz yaklaşımına göre 43,27 ile 32,40 mJ/m^2 aralığında değişti. Dorris-Gray ve Schultz yaklaşımlarına göre γ_S^D değerleri arasında önemli bir değişiklik görülmemiştir.

5.1.4.2 Katı Yüzeyin Spesifik Etkileşimleri

(2.22) eşitliği ile hesaplanan BDBB ve polar çözücüler arasındaki spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG_A^S Tablo 5.12'de gösterildi.

(2.23) eşitliğine göre her bir polar çözücü için $1/T$ 'ye karşı $\Delta G_A^S/T$ grafiğinin eğiminden spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH_A^S , kesim noktasından ise spesifik adsorpsiyon entropisi, ΔS_A^S belirlendi ve Tablo 5.13'te gösterildi.

Tablo 5.12 30-55°C aralığında BDBB ve polar çözücüler arasındaki spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, $-\Delta G_A^S(kJ/mol)$

T (°C)	DKM	TKM	THF	A	DEE
30	3,66	0,95	2,27	3,03	1,70
35	3,63	1,02	2,34	3,13	1,70
40	3,81	1,11	2,48	3,26	1,81
45	3,72	1,01	2,35	3,14	1,71
50	3,84	1,11	2,51	3,28	1,86
55	3,61	0,63	2,17	2,96	1,50

Tablo 5.13 BDBB üzerinde polar çözücüler için bulunan spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH_A^S ve spesifik adsorpsiyon entropisi, ΔS_A^S

Çözücüler	$-\Delta H_A^S(kJ/mol)$	$\Delta S_A^S 10^3(kJ/molK)$
DKM	3,13	1,83
TKM	3,34	-7,49
THF	2,49	-0,41
A	3,01	0,38
DEE	2,68	-3,07

$-\Delta H_A^S$ değeri, çözücü ve BDBB yüzeyi arasındaki etkileşim derecesini gösterdiğinden çözücülerin yüzeydeki etkileşimleri büyükten küçüğe; $TKM > DKM > A > DEE > THF$ şeklindedir. BDBB sıvı kristali bazik özellik göstermektedir. Kullanılan çözücüler içerisinde THF yüksek bazik karakter göstermektedir ve bu nedenle düşük $-\Delta H_A^S$ değeri vermektedir. TKM ise asidik karakterde olduğundan bazik karakterdeki sıvı kristal yüzeyi ile kuvvetli bir şekilde etkileşim göstermiştir.

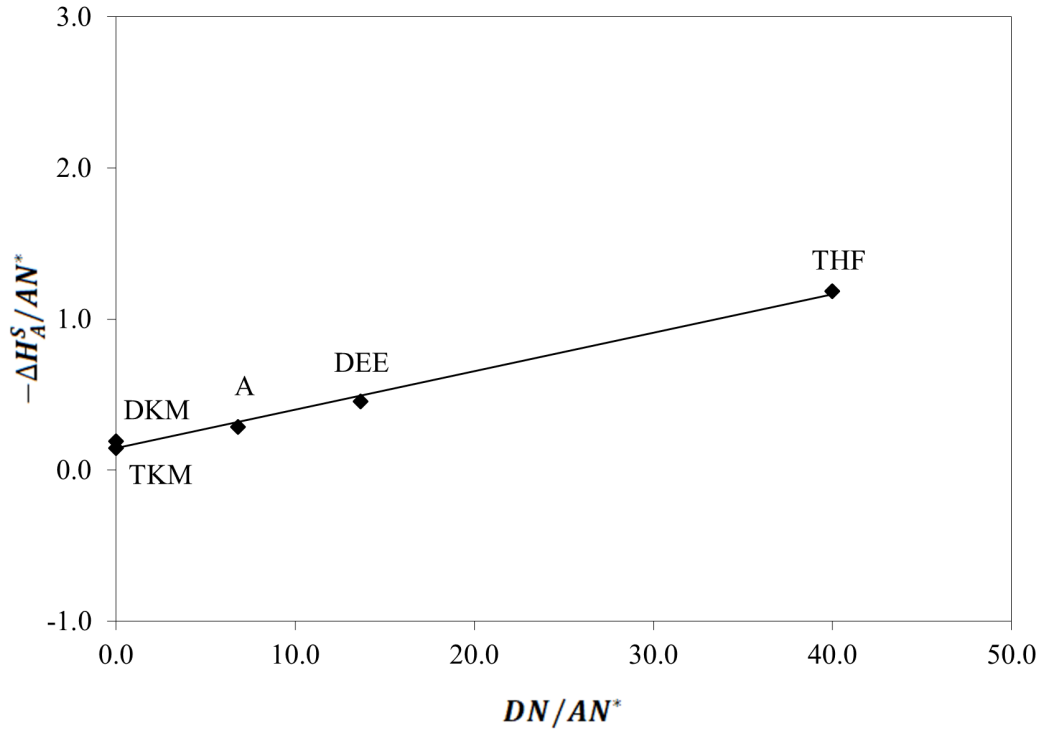
Asit-Baz Sabiti:

Asidik etkileşim sabiti K_A ve bazik etkileşim sabiti K_B (2.26) eşitliği kullanılarak hesaplandı. $-\Delta H_A^S/AN^*$, DN/AN^* 'a karşı çizildiğinde elde edilen Şekil 5.16'daki grafiğin eğiminden K_A değeri 0,0256 olarak, kesim noktasından K_B değeri 0,1526 olarak bulunmuştur.

$K_B/K_A > 1$: bazik yüzey

$K_B/K_A < 1$: asidik yüzey

K_B/K_A , 1'den büyük olduğu için, BDBB sıvı kristal yüzeyi bazik karakter göstermektedir.



Şekil 5.16 BDBB sıvı kristalinin $-\Delta H_A^S/AN^*-DN/AN^*$ grafiği

5.1.5 TGK Yöntemi ile BDBB Sıvı Kristalinin İzomerleri Ayırma Yeteneğinin Değerlendirilmesi

BDBB sıvı kristalinin nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftlerini ayırma yeteneği (2.27) eşitliğindeki ayırma faktörü, α ile termodinamik sıcaklık bölgesinde hesaplandı ve Tablo 5.14'te verildi. α değerleri ne kadar yüksekse sıvı kristalin izomerleri ayırma gücü o kadar yüksektir. Tablo 5.14'e göre BDBB sıvı kristalinin izomerleri ayırabildiği, nBA/iBA izomer çiftinde ayrılmanın nPB/iPB izomer çiftine göre daha iyi gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 5.14 BDBB sıvı kristalinin nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftleri için ayırma faktörü

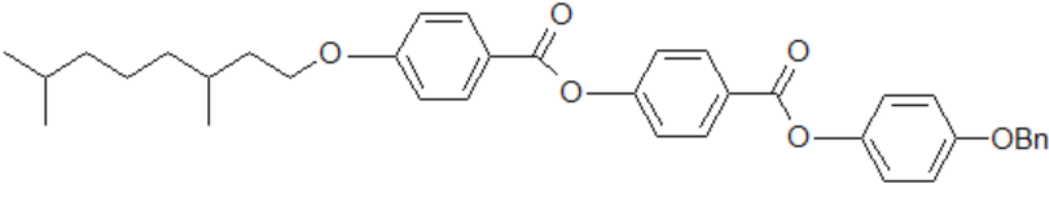
T (°C)	$\frac{(t_{R(nBA)}-t_A)}{(t_{R(iBA)}-t_A)}$	$\frac{(t_{R(nPB)}-t_A)}{(t_{R(iPB)}-t_A)}$
210	1,38	1,19
212	1,33	1,13
214	1,28	1,12
216	1,26	1,12
218	1,24	1,11
220	1,20	1,10

5.2 BDTB Sıvı Kristalinin İncelenmesi

5.2.1 BDTB Sıvı Kristalinin Mezomorfik Özelliklerinin İncelenmesi

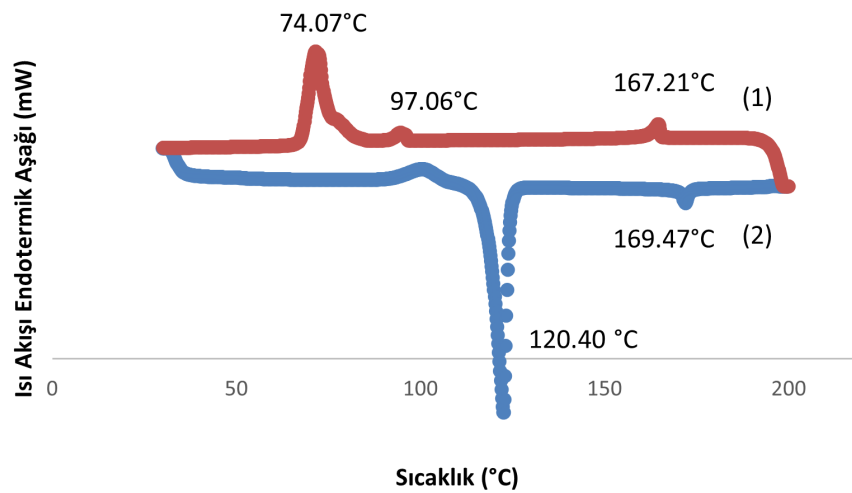
Yeni bir kalamitik sıvı kristal olan 4-benziloksifenil 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoat (BDTB)'nin [173] mezomorfik özellikleri PM ve DSC ile incelendi. BDTB sıvı kristalinin kimyasal yapısı, mezofaz tipi, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri Tablo 5.15'te verildi.

Tablo 5.15 BDTB sıvı kristalinin kimyasal yapısı, mezofaz tipi ve faz geçişleri

	
Bileşik	T (°C) (ΔH kJ/mol)
BDTB ^a	Isıtma: K 120,40 [38,26] N 169,47 [1,04] Iso Soğutma: Iso 167,47 [1,01] N 97,06 [0,92] SmC 74,07 [26,91] K

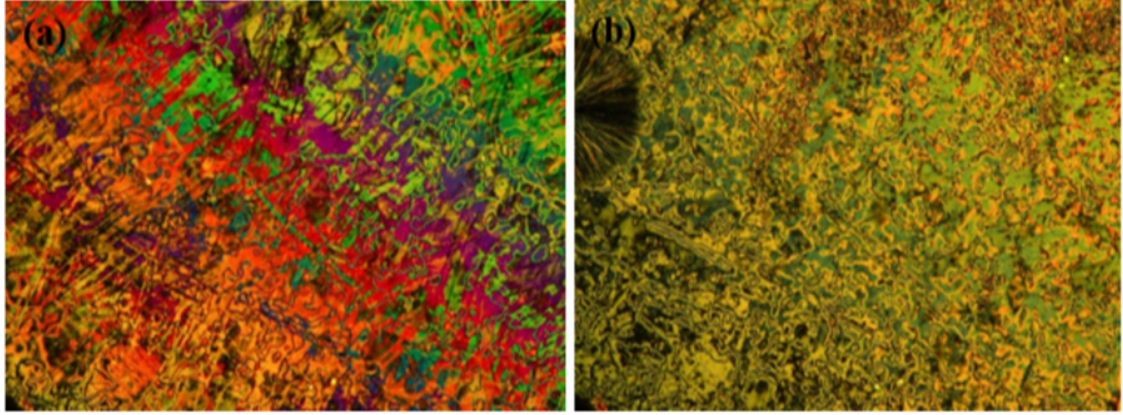
^aDSC, Perkin Elmer-6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10,0°C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde. Kısaltmalar: K=Kristal, SmC=Smektik C mezofazı, N=Nematik mezofaz, Iso=İzotropik sıvı faz.

Şekil 5.17'deki DSC termogramına göre BDTB sıvı kristalinin 2. ısıtma sırasındaki K-N ve N-Iso faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 120,40°C ve 169,47°C olarak, 2. soğutma sırasındaki Iso-N, N-SmC ve SmC-K faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 167,47°C, 97,06°C ve 74,07°C olarak bulunmuştur.



Şekil 5.17 BDTB sıvı kristalinin 2. soğutmada (1) ve 2. ısıtmada (2) DSC termogramı

PM'dan BDTB sıvı kristalinin ısıtmada *K-N* ve *N-Iso* faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 117°C ve 171°C, soğutmada *Iso-N*, *N-SmC* ve *SmC-K* faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 167°C, 100°C ve 86°C olarak belirlendi. Sıvı kristalin soğutmada gözlenen PM tekstürleri Şekil 5.18'de gösterildi.



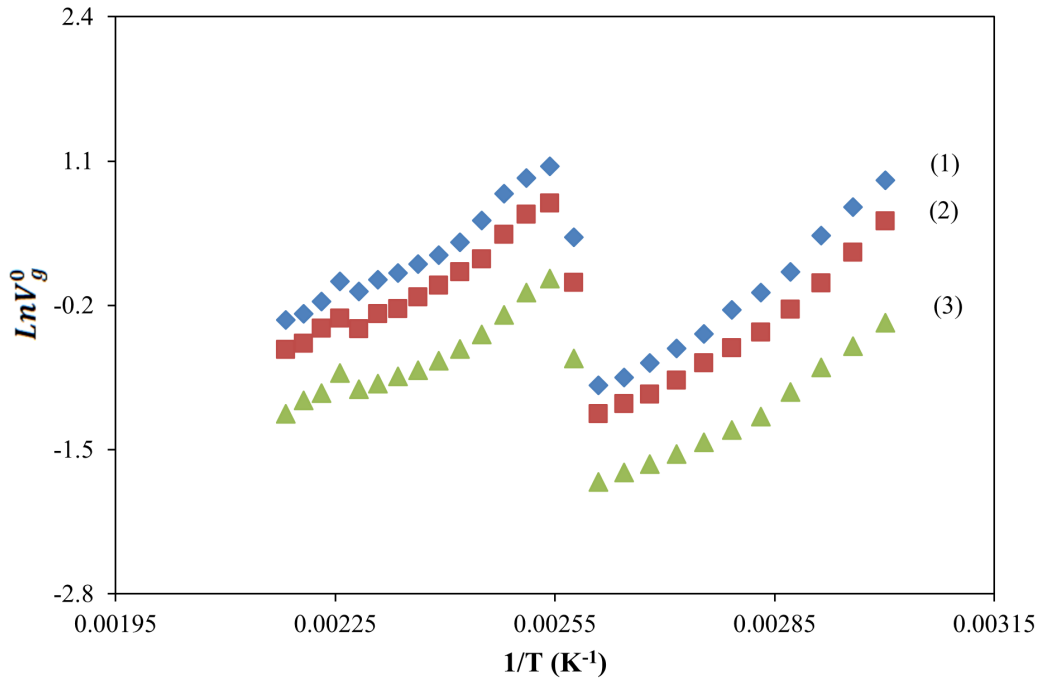
Şekil 5.18 BDTB sıvı kristalinin soğutma sırasında gözlenen a) 144,0°C'de nematik faz tekstürü b) 89,0°C'de smektik C fazının Schlieren tekstürü

5.2.2 TGK Yöntemi ile BDTB Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının İncelenmesi

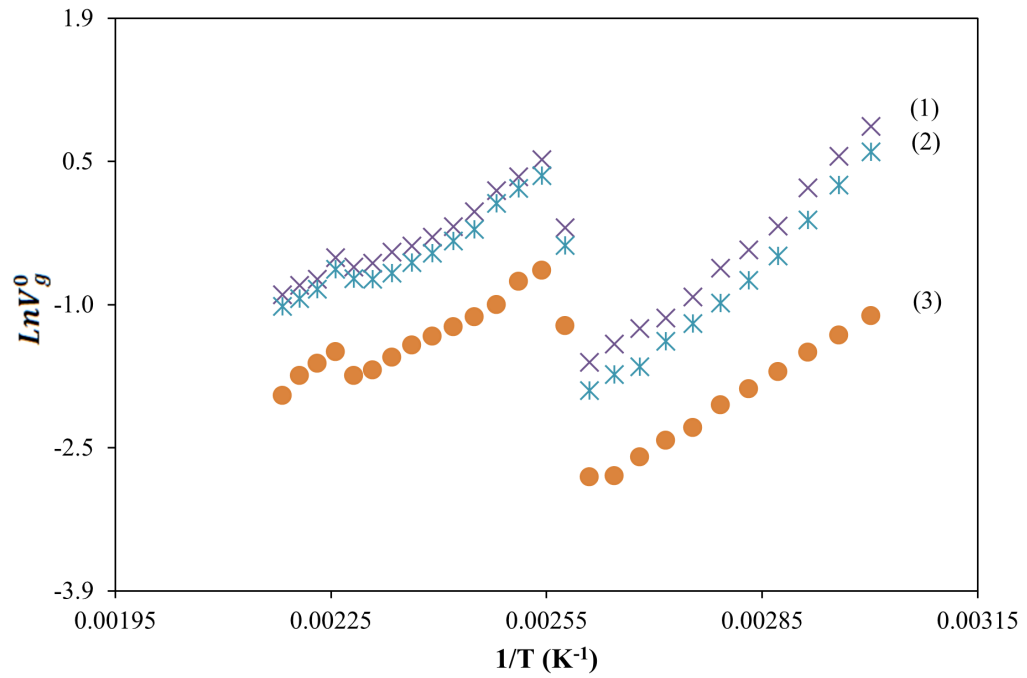
Çözücülerin BDTB sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları oluşturularak faz geçiş sıcaklıkları bulundu. 60-185°C arasında 5'er derece aralıklarla nBA, iBA, tBA, nBAI, iBAI ve tBAI izomerleri kolondan geçirildi. (2.2) eşitliğinden hesaplanan çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 Tablo 5.16'da verildi. Çözücülerin $\ln V_g^0 - 1/T$ arasında çizilen alıkonma diyagramları Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'de gösterildi.

Tablo 5.16 Asetat ve alkol izomerlerinin BDTB üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0

T (°C)	nBA	iBA	tBA	nBAI	iBAI	tBAI
60	2,52	1,75	0,70	2,23	1,72	0,33
65	1,99	1,32	0,57	1,65	1,23	0,27
70	1,53	1,00	0,47	1,20	0,87	0,23
75	1,11	0,79	0,37	0,81	0,60	0,19
80	0,92	0,64	0,30	0,64	0,47	0,16
85	0,79	0,56	0,27	0,53	0,37	0,13
90	0,63	0,49	0,24	0,40	0,30	0,11
95	0,55	0,42	0,21	0,32	0,25	0,09
100	0,49	0,37	0,20	0,29	0,20	0,08
105	0,43	0,34	0,18	0,25	0,18	0,06
110	0,40	0,31	0,17	0,21	0,15	0,06
115	1,51	1,00	0,51	0,80	0,67	0,30
120	2,86	2,06	1,04	1,60	1,36	0,52
125	2,58	1,86	0,92	1,34	1,19	0,46
130	2,24	1,55	0,75	1,17	1,03	0,37
135	1,75	1,24	0,63	0,94	0,79	0,32
140	1,44	1,11	0,55	0,81	0,70	0,29
145	1,29	0,98	0,50	0,73	0,62	0,27
150	1,19	0,88	0,46	0,66	0,56	0,24
155	1,10	0,79	0,43	0,62	0,50	0,22
160	1,03	0,76	0,40	0,56	0,47	0,19
165	0,93	0,66	0,38	0,54	0,48	0,18
170	1,02	0,73	0,44	0,59	0,52	0,23
175	0,85	0,67	0,37	0,47	0,43	0,20
180	0,76	0,58	0,35	0,45	0,39	0,17
185	0,72	0,55	0,31	0,41	0,36	0,15



Şekil 5.19 60-185°C aralığında BDTB üzerinde nBA (1), iBA (2) ve tBA (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı



Şekil 5.20 60-185°C aralığında BDTB üzerinde nBAI (1), iBAI (2) ve tBAI (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı

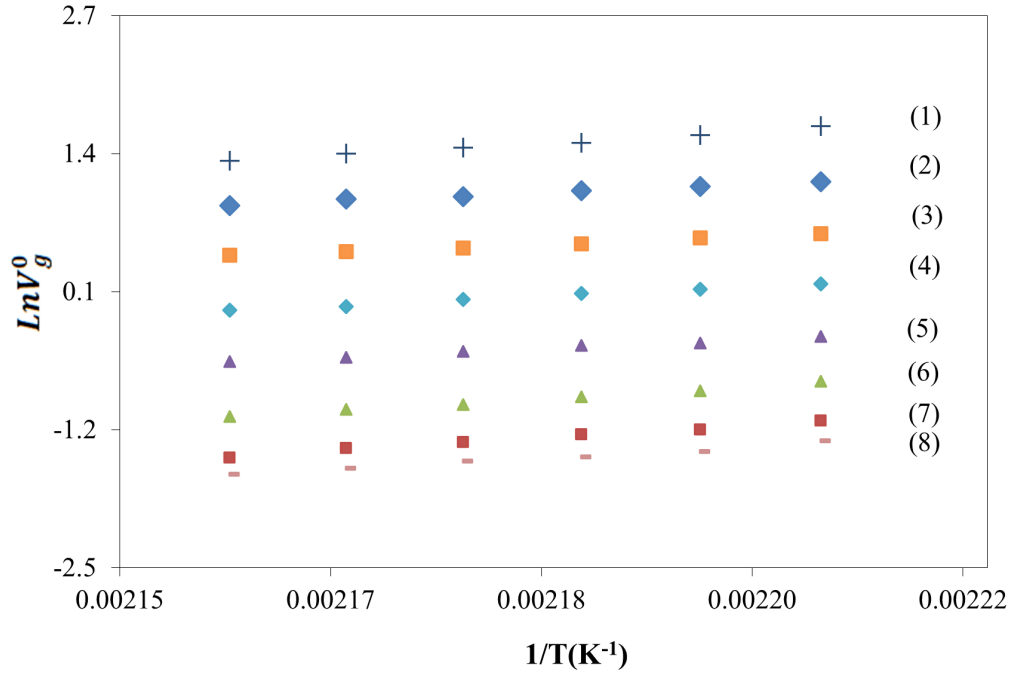
BDTB sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları, alıkonma diyagramlarında çözücülerinin maksimum gösterdiği sıcaklıklar baz alınarak bulundu. Şekil 5.19 ve Şekil 5.20'ye göre TKG ile *K-N* ve *N-Iso* faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 120°C ve 170°C olarak belirlendi. BDTB sıvı kristalinin TKG ile bulunan faz geçiş sıcaklıklarının PM ve DSC ile bulunan sıcaklıklara uyduğu görülmektedir.

5.2.3 TKG Yöntemi ile BDTB Sıvı Kristalinin Termodinamik Karakterizasyonu

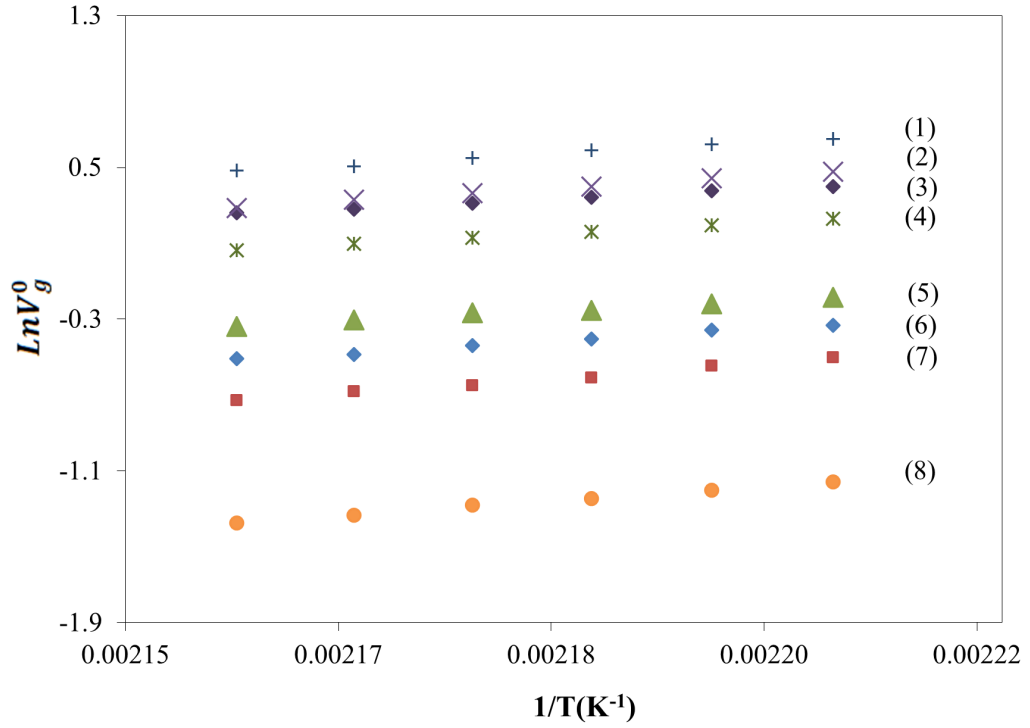
180-190°C sıcaklık aralığında LnV_g^0 değerlerinin $1/T$ değerleri ile değişiminin doğrusal olması termodinamik dengeye ulaşıldığını gösterdiğinden, Hk, Hp, O, N, D, UD, DD, TD, nBA, iBA, EA, nPB, iPB, EB, KB ve T zcleri ile bu sıcaklık aralığında çalışıldı. (2.2) eşıtlığı yardımıyla hesaplanan spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 Tablo 5.17'de sunuldu. Şekil 5.21 ve Şekil 5.22'de BDTB üzerinde çalışılan çözücülerin LnV_g^0-1/T grafikleri verildi.

Tablo 5.17 çalışılan çözücülerin BDTB zerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0

T (°C)	180	182	184	186	188	190
Hk	0,27	0,24	0,23	0,22	0,21	0,20
Hp	0,33	0,30	0,29	0,27	0,25	0,23
O	0,47	0,43	0,41	0,38	0,36	0,34
N	0,72	0,68	0,66	0,63	0,59	0,57
D	1,19	1,13	1,08	1,03	0,96	0,93
UD	1,91	1,83	1,73	1,67	1,61	1,56
DD	3,10	2,97	2,86	2,71	2,64	2,48
TD	5,25	4,83	4,49	4,28	4,05	3,79
nBA	0,72	0,70	0,67	0,64	0,61	0,60
iBA	0,60	0,58	0,54	0,52	0,51	0,48
EA	0,31	0,30	0,29	0,28	0,26	0,25
nPB	1,91	1,86	1,80	1,73	1,65	1,62
iPB	1,61	1,56	1,49	1,44	1,39	1,33
EB	1,26	1,21	1,17	1,14	1,10	1,07
KB	1,49	1,46	1,41	1,36	1,32	1,30
T	0,83	0,80	0,78	0,77	0,74	0,71



Şekil 5.21 180-190°C aralığında BDTB üzerinde TD (1), DD (2), UD (3), D (4), N (5), O (6), Hp (7) ve Hk (8) çözücülerinin alıkonma diyagramı



Şekil 5.22 180-190°C aralığında BDTB üzerinde nPB (1), iPB (2), KB (3), EB (4), T (5), nBA (6), iBA (7) ve EA (8) çözücülerinin alıkonma diyagramı

Sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* , (2.4) ve (2.5) eşitliklerinden hesaplandı ve Tablo 5.18 ve Tablo 5.19'da gösterildi. Flory-Huggins teorisine göre çözücü;

$\chi < 0,5$: sıvı kristal için iyi çözücü,

$\chi = 0,5$: çözücü teta,

$\chi > 0,5$: zayıf çözücüdür.

Tablo 5.18 ve Tablo 5.19'a göre çalışılan çözücülerin χ değerleri 0,5'ten büyüktür ve BDTB sıvı kristali için zayıf çözücülerdir.

Tablo 5.18 BDTB / çözücü sistemleri için Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞}

T (°C)	180	182	184	186	188	190
Hk	3,46	3,39	3,32	3,43	3,36	3,39
Hp	3,60	3,65	3,66	3,79	3,82	3,79
O	3,73	3,78	3,80	3,84	3,85	3,88
N	3,81	3,83	3,81	3,82	3,84	3,84
D	3,81	3,82	3,81	3,82	3,84	3,83
UD	3,83	3,83	3,83	3,79	3,80	3,79
DD	3,86	3,84	3,84	3,77	3,79	3,79
TD	3,81	3,87	3,85	3,80	3,80	3,80
nBA	3,41	3,39	3,40	3,39	3,40	3,39
iBA	3,33	3,36	3,36	3,36	3,36	3,34
EA	3,38	3,39	3,40	3,40	3,42	3,43
nPB	3,19	3,17	3,16	3,16	3,16	3,14
iPB	3,18	3,17	3,17	3,17	3,16	3,13
EB	3,19	3,19	3,18	3,17	3,17	3,16
KB	3,07	3,05	3,05	3,04	3,03	3,01
T	3,03	3,03	3,03	3,01	3,01	3,01

Tablo 5.19 BDTB / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*

T (°C)	180	182	184	186	188	190
Hk	3,71	3,64	3,58	3,69	3,62	3,65
Hp	3,79	3,84	3,85	3,98	4,01	3,98
O	3,88	3,93	3,95	3,98	3,99	4,02
N	3,92	3,94	3,92	3,94	3,95	3,95
D	3,89	3,90	3,89	3,90	3,93	3,92
UD	3,90	3,89	3,89	3,85	3,87	3,85
DD	3,90	3,88	3,88	3,81	3,83	3,84
TD	3,83	3,90	3,88	3,83	3,83	3,82
nBA	3,57	3,56	3,57	3,56	3,57	3,56
iBA	3,50	3,53	3,53	3,54	3,54	3,52
EA	3,65	3,67	3,68	3,68	3,71	3,72
nPB	3,30	3,28	3,27	3,27	3,27	3,25
iPB	3,30	3,29	3,29	3,29	3,28	3,25
EB	3,33	3,33	3,32	3,31	3,31	3,30
KB	3,21	3,19	3,19	3,18	3,18	3,16
T	3,21	3,21	3,21	3,19	3,19	3,19

Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametresi, $\bar{X}_{12}$ (2.6) eşitliği ile hesaplandı. $\bar{X}_{12}$ iyi çözücüler için daha düşük, zayıf çözücüler için daha yüksek değerdedir. $\bar{X}_{12}$ parametreleri Tablo 5.20'ye göre yüksektir ve sıcaklıkla artmaktadır. $\bar{X}_{12}$ değerleri χ_{12}^∞ ve χ_{12}^* değerleri ile uyushmaktadır.

Tablo 5.20 BDTB / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkin değişim enerji parametreleri, $\bar{X}_{12}$

T (°C)	180	182	184	186	188	190
Hk	134,40	132,30	130,13	135,88	133,87	135,90
Hp	119,53	122,02	123,14	128,70	130,46	129,98
O	109,16	111,35	112,57	114,32	115,14	116,70
N	99,32	100,35	100,15	101,00	101,89	102,31
D	89,69	90,26	90,38	91,01	92,06	92,10
UD	82,50	82,61	83,01	82,32	82,96	82,79
DD	76,59	76,31	76,57	75,19	75,90	76,34
TD	70,14	71,78	71,60	70,75	70,93	71,14
nBA	121,93	121,80	122,71	122,99	123,94	123,75
iBA	107,65	109,19	109,89	110,57	110,93	110,97
EA	174,33	176,00	177,80	178,95	181,29	183,04
nPB	106,07	105,85	105,82	106,13	106,69	106,30
iPB	108,57	108,69	109,22	109,34	109,53	108,89
EB	126,31	126,58	126,86	127,03	127,26	127,49
KB	148,86	148,42	148,91	149,10	149,32	148,85
T	140,98	141,60	142,17	141,58	142,43	143,07

Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ (2.7) eşitliğinden hesaplandı ve Tablo 5.21’de sunuldu. Guillet’e göre;

$\Omega_1^\infty < 5$: sıvı kristal için iyi çözücü,

$5 < \Omega_1^\infty < 10$: orta derece çözücü,

$\Omega_1^\infty > 10$: zayıf çözücüdür.

Tablo 5.21’e göre çözücülerin Ω_1^∞ değerleri 10’dan büyüktür ve tüm çözücüler BDTB için zayıf çözücülerdir. Ω_1^∞ değerleri, χ_{12}^∞ , χ_{12}^* ve $\bar{X}_{12}$ değerleri ile uyumludur.

Tablo 5.21 BDTB / çözücü sistemleri için sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞

T (°C)	180	182	184	186	188	190
Hk	121,69	113,97	106,58	119,41	112,07	115,25
Hp	124,76	131,16	132,98	151,13	155,63	151,63
O	130,25	136,93	139,91	145,10	146,51	151,01
N	130,66	133,30	130,75	132,67	134,74	134,81
D	122,59	123,57	122,63	123,86	126,92	125,57
UD	118,75	117,88	118,30	113,89	115,35	113,31
DD	115,84	113,17	113,07	105,61	107,52	108,29
TD	104,41	111,15	109,04	103,80	103,46	103,31
nBA	79,76	78,62	79,37	78,96	79,77	78,51
iBA	79,10	81,27	81,73	82,15	81,88	80,99
EA	86,15	87,31	88,67	89,07	91,23	92,52
nPB	63,19	62,19	61,53	61,39	61,65	60,44
iPB	61,83	61,38	61,56	61,12	60,78	59,24
EB	64,84	64,52	64,22	63,76	63,41	63,07
KB	46,33	45,49	45,42	45,11	44,83	44,01
T	57,75	57,80	57,79	56,57	56,86	56,91

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta\bar{H}_s$ (2.8) eşitliğinden, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (2.9) eşitliğinden, molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$ (2.10) eşitliğinden hesaplandı ve Tablo 5.22’de verildi. Tablo 5.22’ye göre $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerinin negatif olduğu çözücüler (Hp, O, N, D, iBA, EA) ekzotermik çözünürlük, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerinin pozitif olduğu çözücüler (Hk, UD, DD, TD, nBA, nPB, iPB, EB, KB, T) endotermik çözünürlük göstermektedir. Çözücünün kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakın olduğunda TGK ile bulunan $\Delta\bar{H}_v$ değerleri literatürden alınan $\Delta\bar{H}_{vL}$ ile yakın çıktığından kaynama noktası 151°C olan N ve 174°C olan D’da en fazla uyuşma görülmüştür. Çözücülerin düşük kaynama noktaları TGK ve literatür arasında uyumsuzluğun sebebidir.

Tablo 5.22 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ (kcal/mol), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), molar buharlaşma $\Delta\bar{H}_v$ (kcal/mol) ve literatürden alınan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{VL}$ (kcal/mol)

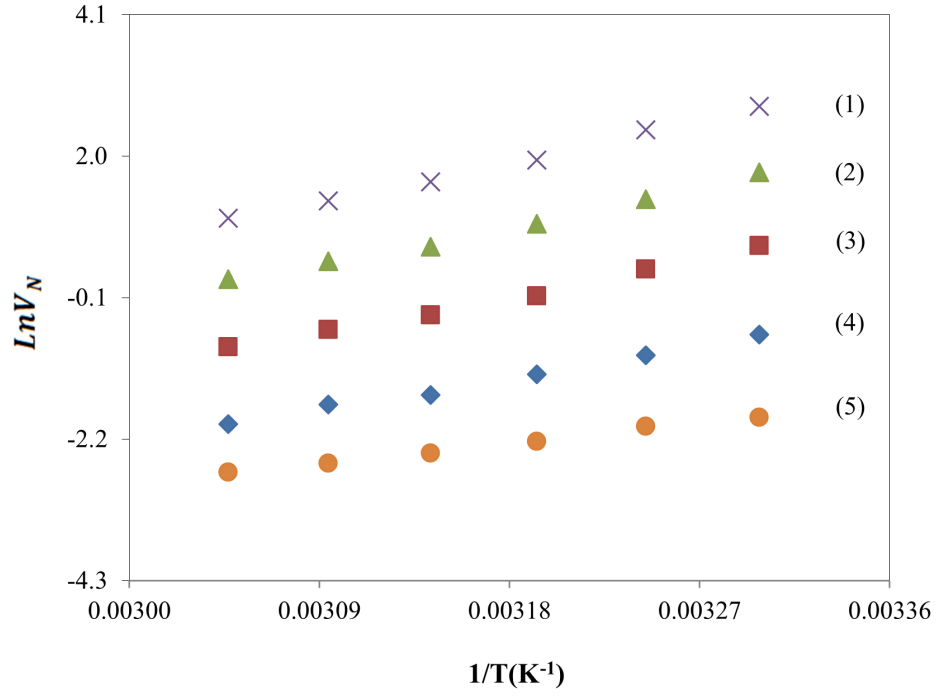
Çözücüler	$\Delta\bar{H}_s$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{VL}$
Hk	-4,1	1,3	5,4	6,9
Hp	-16,1	-9,6	6,5	7,6
O	-13,3	-5,8	7,5	8,2
N	-9,7	-1,2	8,5	8,8
D	-10,7	-1,3	9,5	9,4
UD	-8,4	2,0	10,4	9,9
DD	-8,0	3,3	11,4	10,4
TD	-10,4	1,9	12,3	10,9
nBA	-7,6	0,2	7,9	8,6
iBA	-8,4	-0,9	7,5	8,7
EA	-9,0	-2,9	6,1	7,7
nPB	-7,3	1,5	8,8	9,1
iPB	-7,0	1,5	8,5	9,0
EB	-6,9	1,2	8,0	8,5
KB	-6,1	1,8	7,9	8,7
T	-6,1	0,9	6,9	7,9

5.2.4 TGK Yöntemi ile BDTB Sıvı Kristalinin Yüzey Karakterizasyonu

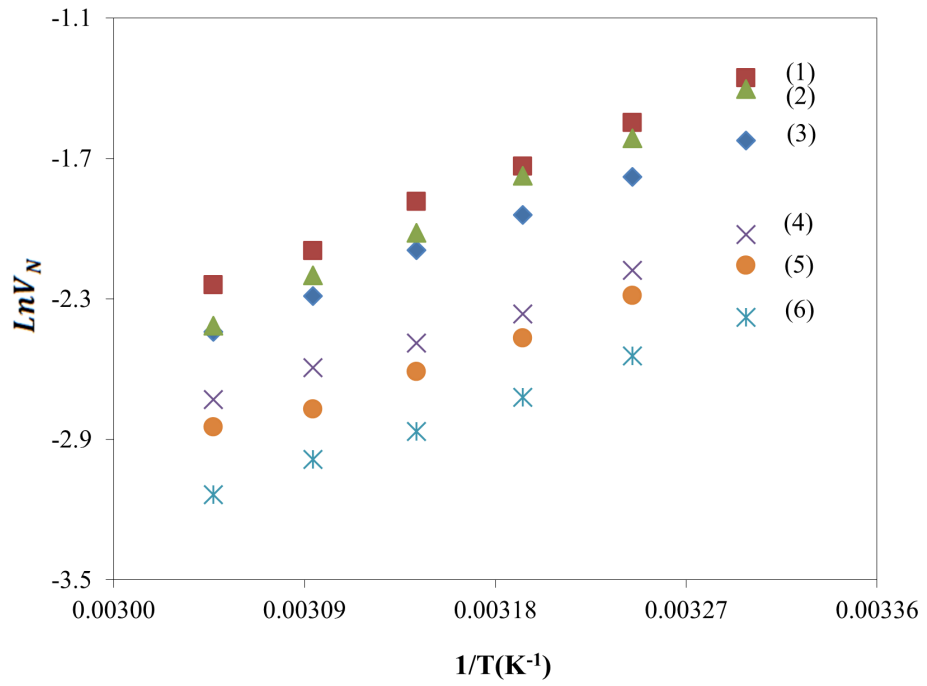
Sıvı kristal yüzey karakterizasyonu için 30-55°C arasında 5'er derece aralıklarla apolar Hk, Hp, O, N, D ve polar THF, TKM, DKM, A, EA ve DEE çözücülerini kolondan geçirildi. Çözücülerin net alıkonma hacimleri, V_N (2.11) eşitliği yardımıyla hesaplandı ve Tablo 5.23'te verildi. Çözücülerin $\ln V_N - 1/T$ arasında çizilen alıkonma diyagramları Şekil 5.23 ve Şekil 5.24'te verildi.

Tablo 5.23 Çalışılan çözücülerin BDTB üzerindeki net alıkonma hacimleri, V_N

T (°C)	30	35	40	45	50	55
Hk	0,15	0,13	0,11	0,09	0,08	0,07
Hp	0,52	0,38	0,29	0,21	0,18	0,14
O	1,95	1,38	0,93	0,70	0,56	0,43
N	5,78	3,89	2,71	1,93	1,54	1,19
D	15,41	10,87	6,97	5,02	3,79	2,94
DKM	0,13	0,11	0,09	0,08	0,07	0,07
TKM	0,25	0,20	0,17	0,13	0,11	0,09
THF	0,26	0,21	0,18	0,15	0,12	0,11
A	0,12	0,10	0,08	0,07	0,06	0,06
EA	0,20	0,17	0,14	0,12	0,10	0,09
DEE	0,09	0,08	0,07	0,06	0,05	0,04



Şekil 5.23 30-55°C aralığında BDTB üzerinde D (1), N (2), O (3), Hp (4) ve Hk (5) çözücülerinin alıkonma diyagramı



Şekil 5.24 30-55°C aralığında BDTB üzerinde THF (1), TKM (2), EA (3), DKM (4), A (5) ve DEE (6) çözücülerinin alıkonma diyagramı

5.2.4.1 Katı Yüzeyin Dağıtıcı Etkileşimleri

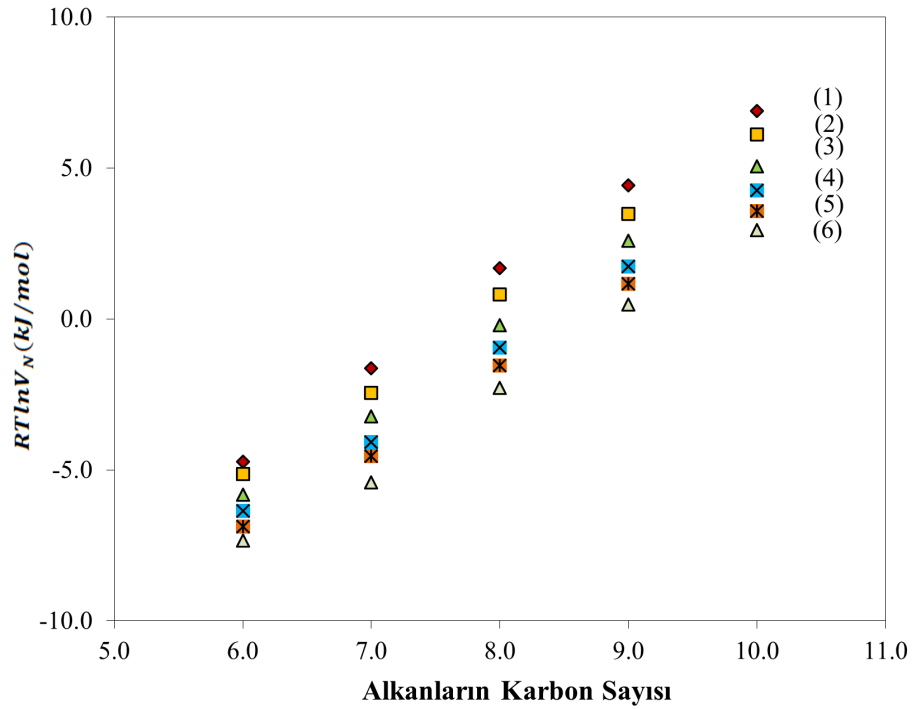
Dorris-Gray yöntemi ve Schultz yöntemleri BDTB sıvı kristal yüzeyinin serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeninin, γ_S^D hesaplanmasında kullanıldı.

Dorris-Gray Yöntemi:

30-55°C aralığında Dorris-Gray yöntemine göre (2.13) eşitliğine göre hesaplanan bir metilen grubunun adsorbsiyon serbest enerjisi, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve sırasıyla (2.15) ve (2.17) eşitliklerinden hesaplanan $\gamma_{[CH_2]}^D$ ve γ_S^D değerleri Tablo 5.24'te gösterildi. Alkan zincirindeki karbon atomlarının sayısına karşı $RT \ln V_N$ değerlerinin doğrusal grafiğinin eğiminden $\Delta G_{A[CH_2]}$ elde edildi ve Şekil 5.25'te gösterildi.

Tablo 5.24 BDTB sıvı kristalinin 30-55°C aralığında Dorris-Gray yöntemine göre hesaplanan $\gamma_{[CH_2]}^D$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri

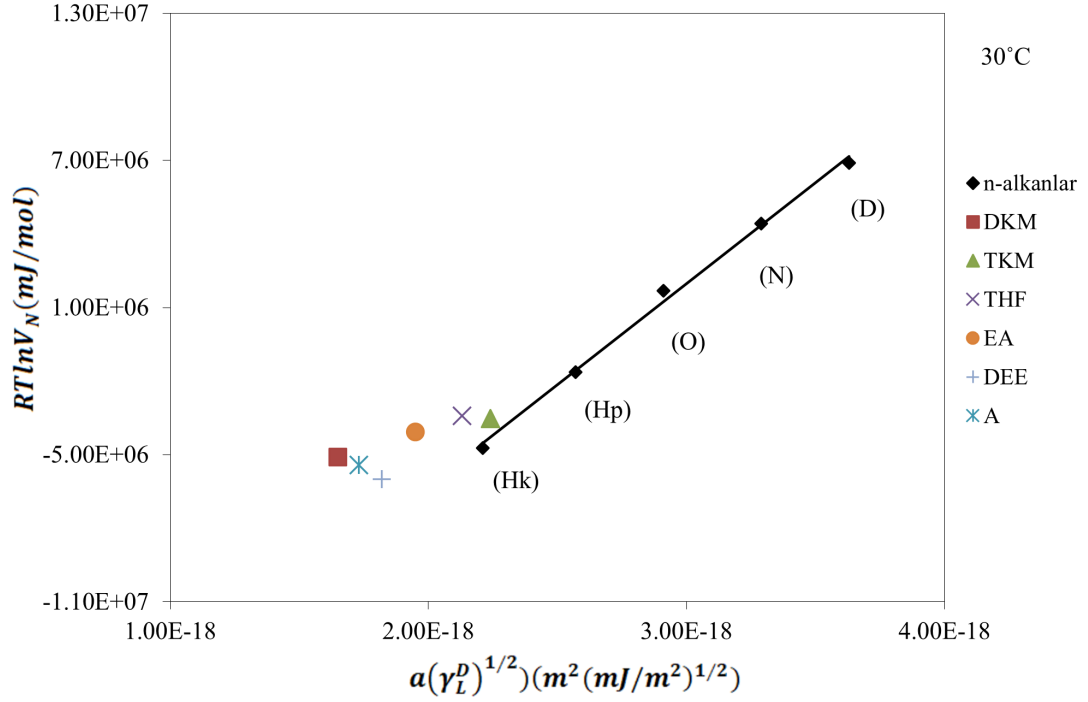
T (°C)	$\gamma_{[CH_2]}^D (mJ/m^2)$	$\Delta G_{A[CH_2]} (10^6 mJ/mol)$	$\gamma_S^D (mJ/m^2)$
30	33,86	-2,93	48,53
35	33,57	-2,84	46,15
40	33,28	-2,76	43,81
45	32,99	-2,71	42,58
50	32,70	-2,66	41,44
55	32,41	-2,64	41,32



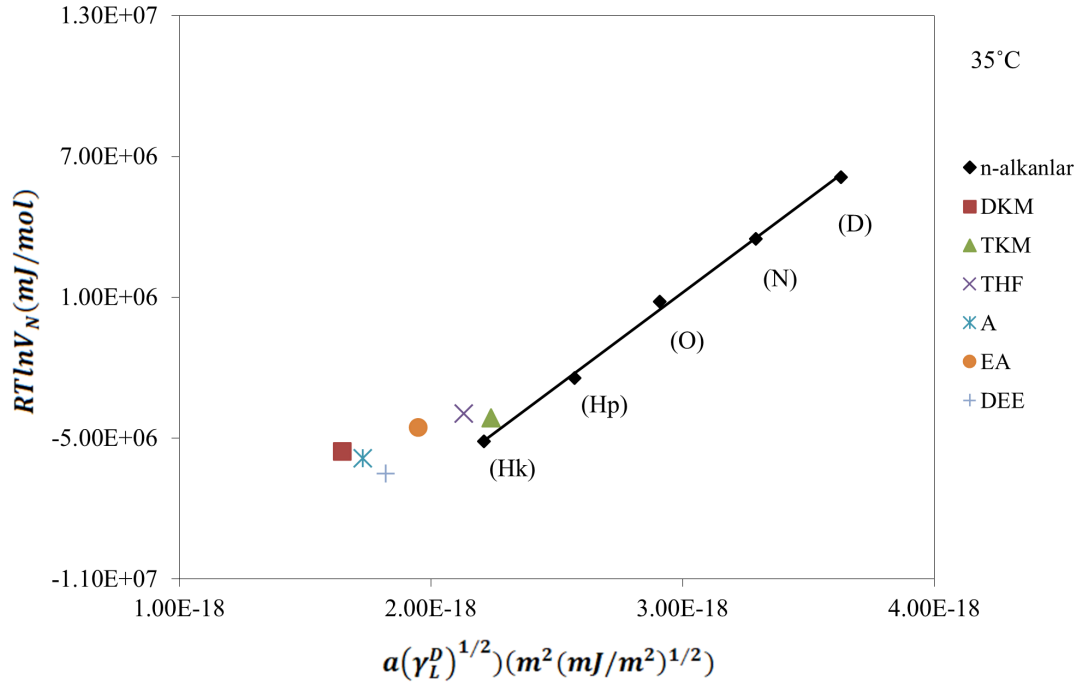
Şekil 5.25 BDTB için 30°C (1), 35°C (2), 40°C (3), 45°C (4), 50°C (5), 55°C (6)'de $RT \ln V_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi

Schultz Yöntemi:

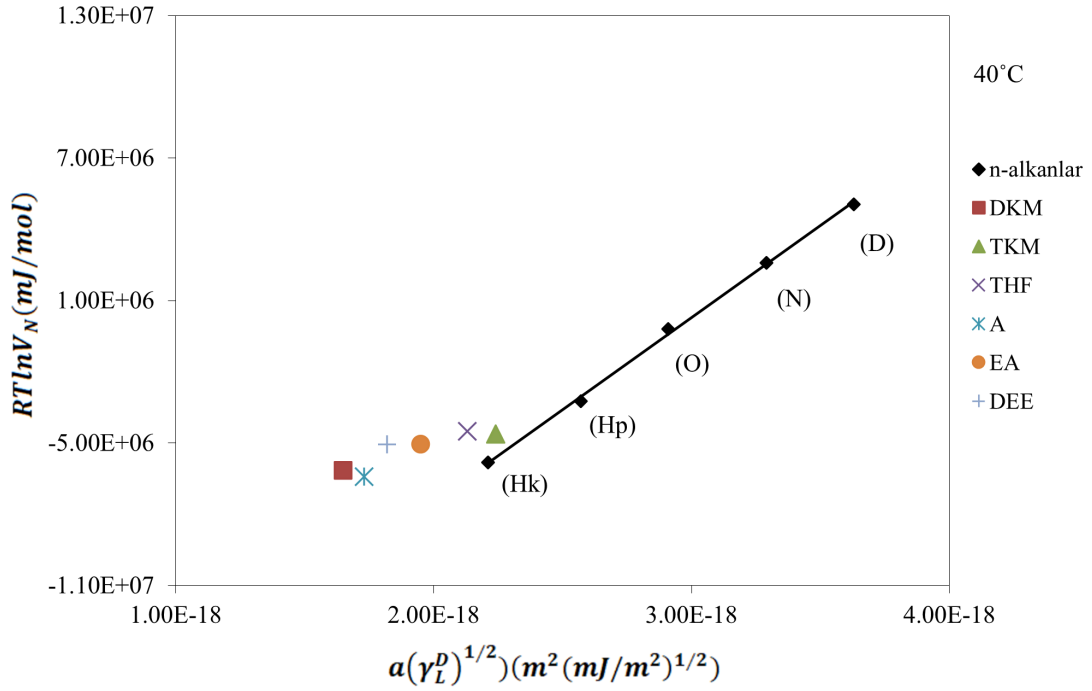
$a(\gamma_L^D)^{1/2}$ değerleri literatürden alındı ve (2.21) eşitliği kullanılarak hesaplanan $RT\ln V_N$ 'e karşı grafikleri Şekil 5.26, 5.27, 5.28, 5.29, 5.30, 5.31'de gösterildi. Çizilen doğrusal grafiklerin eğiminden γ_s^D değerleri elde edildi ve Tablo 5.25'te sunuldu.



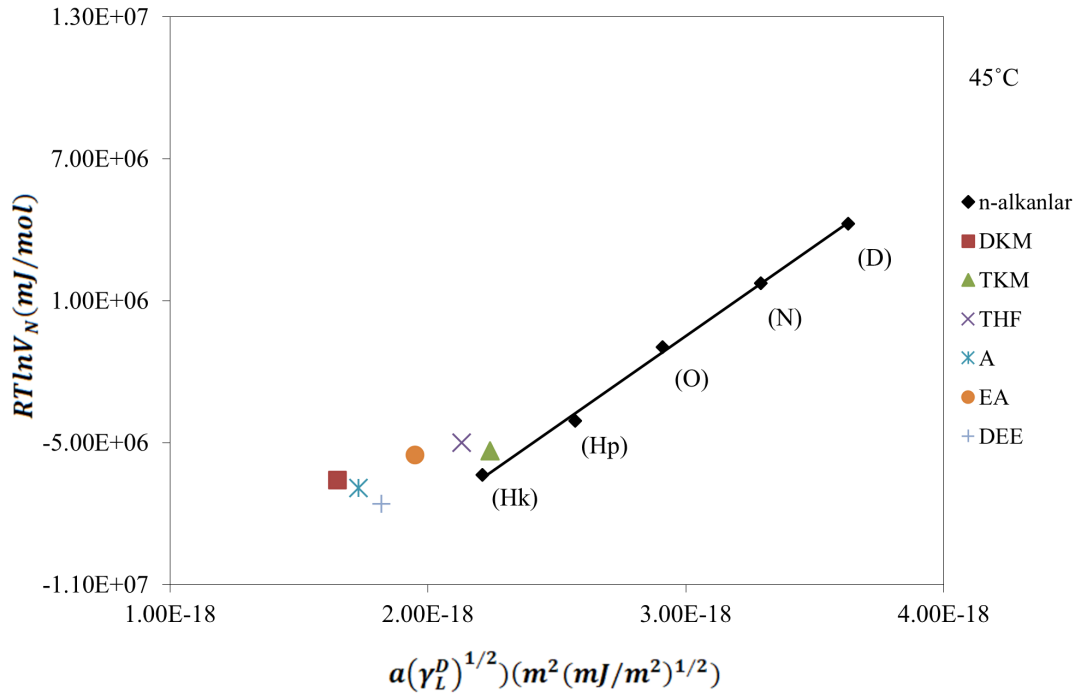
Şekil 5.26 BDTB sıvı kristalinin 30°C'deki $RT\ln V_N$ - $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



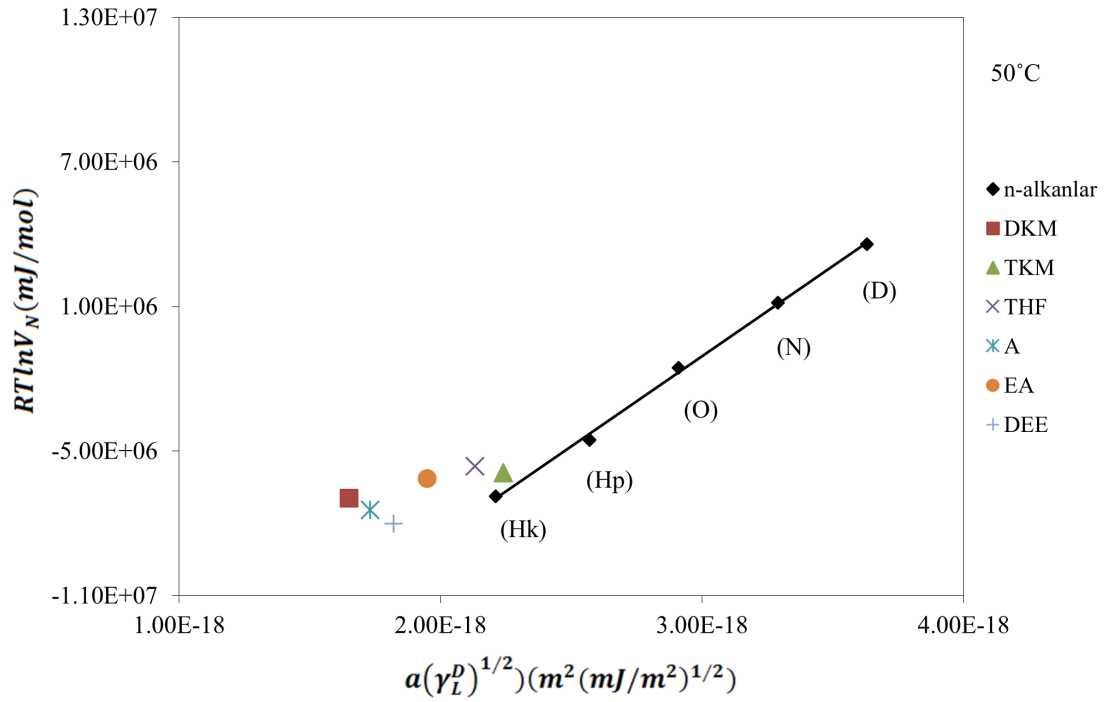
Şekil 5.27 BDTB sıvı kristalinin 35°C'deki $RT\ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



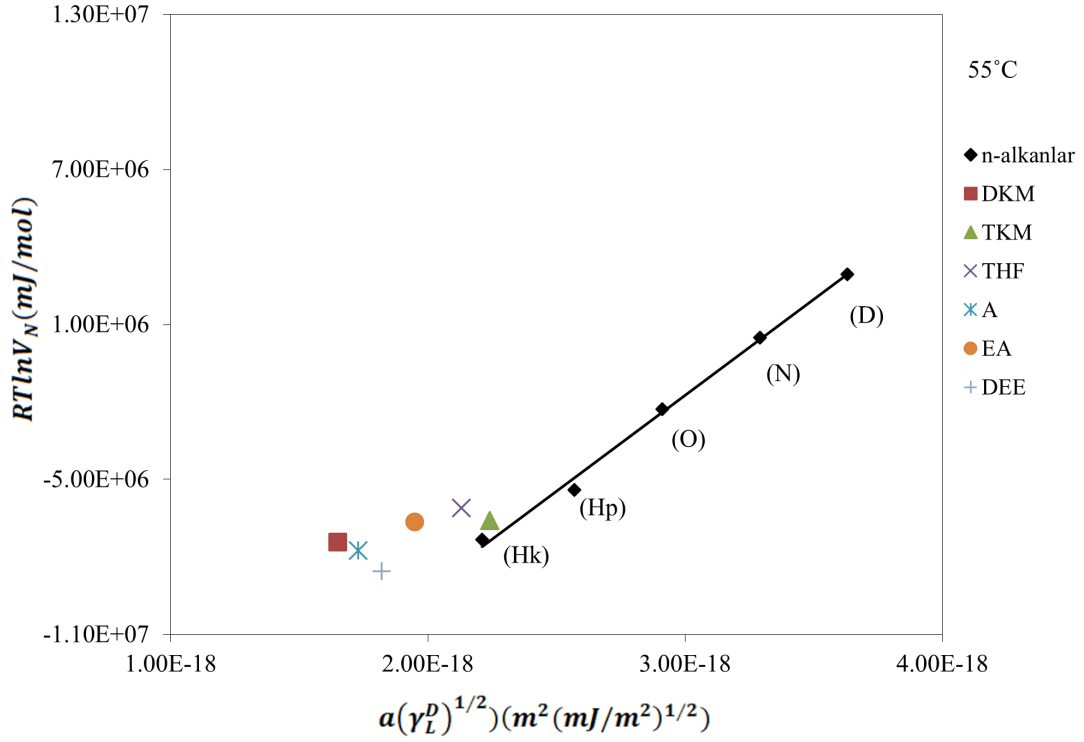
Şekil 5.28 BDTB sıvı kristalinin 40°C'deki $RT\ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.29 BDTB sıvı kristalinin 45°C'deki $RT\ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.30 BDTB sıvı kristalinin 50°C'deki $RT\ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.31 BDTB sıvı kristalinin 55°C'deki $RT\ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği

Tablo 5.25 BDTB sıvı kristalinin 30-55°C aralığında Schultz yöntemine göre hesaplanan γ_S^D değerleri

T (°C)	Eğim($\times 10^{24}$)	$\gamma_S^D (mJ/m^2)$
30	8,23	46,69
35	7,99	44,01
40	7,75	41,44
45	7,61	39,91
50	7,47	38,51
55	7,43	38,05

γ_S^D değerleri Dorris-Gray metoduna göre 48,53 ile 41,32 mJ/m^2 aralığında, Schultz metoduna göre 46,69 ile 38,05 mJ/m^2 aralığındadır. γ_S^D değerlerinde Dorris-Gray ve Schultz metodlarına göre önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.

5.2.4.2 Katı Yüzeyin Spesifik Etkileşimleri

BDTB ve polar çözücüler arasındaki spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG_A^S (2.22) eşitliği ile hesaplandı ve Tablo 5.26'da gösterildi.

(2.23) eşitliğine göre her bir polar çözücü için $1/T$ 'ye karşı $\Delta G_A^S/T$ grafiğinin eğiminden spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH_A^S , kesim noktasından ise spesifik adsorpsiyon entropisi, ΔS_A^S bulundu ve Tablo 5.27'de sunuldu.

Tablo 5.26 30-55°C aralığında BDTB ve polar çözücüler arasındaki spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, $-\Delta G_A^S(kJ/mol)$

T (°C)	DKM	TKM	THF	A	EA	DEE
30	4,03	0,74	1,77	3,04	2,57	1,74
35	4,02	0,75	1,80	3,10	2,64	1,72
40	4,03	0,99	1,95	3,14	2,80	1,78
45	4,17	0,93	2,12	3,24	2,94	1,88
50	4,17	0,83	1,93	3,10	2,76	1,86
55	3,70	0,15	1,45	2,78	2,25	1,32

Tablo 5.27 BDTB üzerinde polar çözücüler için bulunan spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH_A^S ve spesifik adsorpsiyon entropisi, ΔS_A^S

Çözücüler	$-\Delta H_A^S(kJ/mol)$	$\Delta S_A^S 10^3(kJ/molK)$
DKM	5,74	-5,46
TKM	5,37	-14,70
THF	3,40	-4,96
A	5,04	-6,26
EA	4,43	-5,60
DEE	4,38	-8,44

$-\Delta H_A^S$ değeri, çözücü ve BDTB yüzeyi arasındaki etkileşim derecesini gösterdiğinden çözücülerin yüzeydeki etkileşimleri büyükten küçüğe; DKM > TKM > A > EA > DEE > THF şeklindedir. BDTB sıvı kristali bazik özellik göstermektedir. Kullanılan çözücüler içerisinde THF yüksek bazik karakter göstermektedir ve bu nedenle düşük $-\Delta H_A^S$ değeri vermektedir. DKM ise asidik karakterde olduğundan bazik karakterdeki sıvı kristal yüzeyi ile kuvvetli bir şekilde etkileşim göstermiştir.

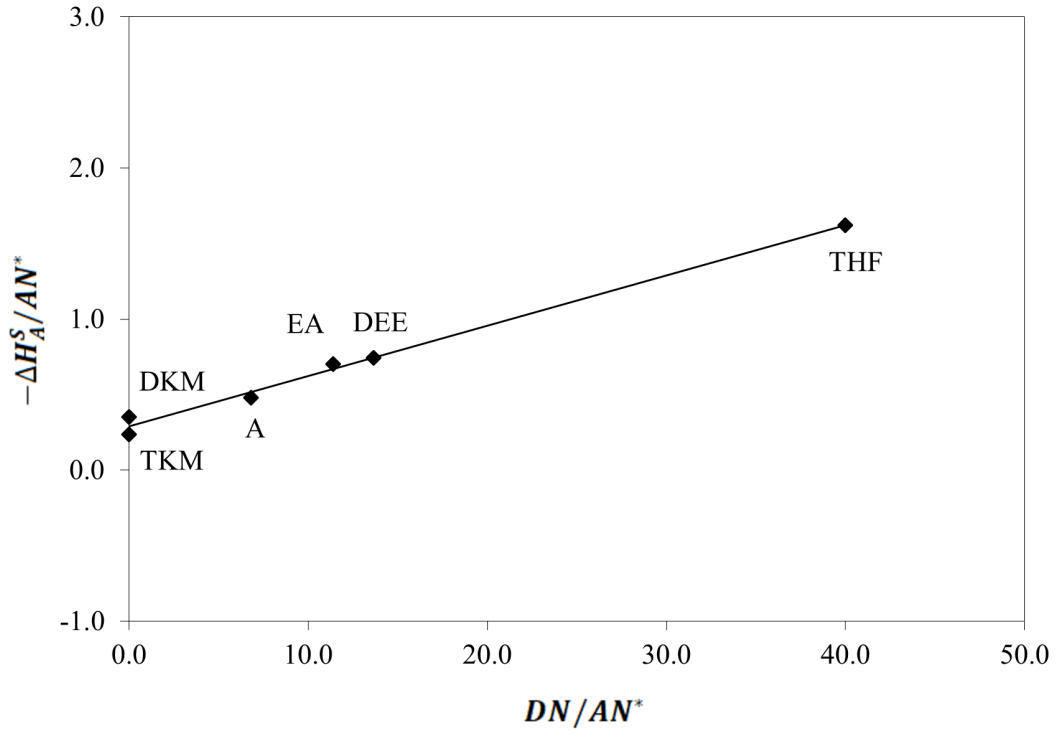
Asit-Baz Sabiti:

Asidik etkileşim sabiti K_A ve bazik etkileşim sabiti K_B (2.26) eşitliğine göre hesaplandı. $-\Delta H_A^S/AN^*$, DN/AN^* 'a karşı çizildiğinde elde edilen Şekil 5.32'deki grafiğin eğiminden K_A değeri 0,0333 olarak, kesim noktasından K_B değeri 0,2901 olarak bulunmuştur.

$K_B/K_A > 1$: bazik yüzey

$K_B/K_A < 1$: asidik yüzey

K_B/K_A , 1'den büyük olduğu için, BDTB sıvı kristal yüzeyi bazik karakterdedir.



Şekil 5.32 BDTB sıvı kristalinin $-\Delta H_A^S/AN^*-DN/AN^*$ grafiği

5.2.5 TKG Yöntemi ile BDTB Sıvı Kristalinin İzomerleri Ayırma Yeteneğinin Değerlendirilmesi

BDTB sıvı kristalinin nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftlerini ayırma yeteneği (2.27) eşitliğindeki ayırma faktörü, α ile termodinamik sıcaklık bölgesinde hesaplandı ve Tablo 5.28'de verildi. α değerleri ne kadar yüksekse sıvı kristalin izomerleri ayırma gücü o kadar yüksektir. Tablo 5.28'e göre BDTB sıvı kristalinin nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftlerini ayırabildiği görülmektedir.

Tablo 5.28 BDTB sıvı kristalinin nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftleri için ayırma faktörü

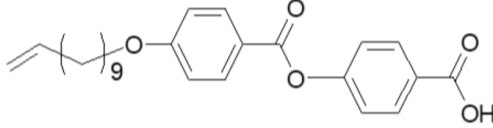
T (°C)	$\frac{(t_{R(nBA)}-t_A)}{(t_{R(iBA)}-t_A)}$	$\frac{(t_{R(nPB)}-t_A)}{(t_{R(iPB)}-t_A)}$
180	1,19	1,22
182	1,24	1,19
184	1,22	1,21
186	1,23	1,20
188	1,22	1,19
190	1,22	1,18

5.3 UBBA Sıvı Kristalinin İncelenmesi

5.3.1 UBBA Sıvı Kristalinin Mezomorfik Özelliklerinin İncelenmesi

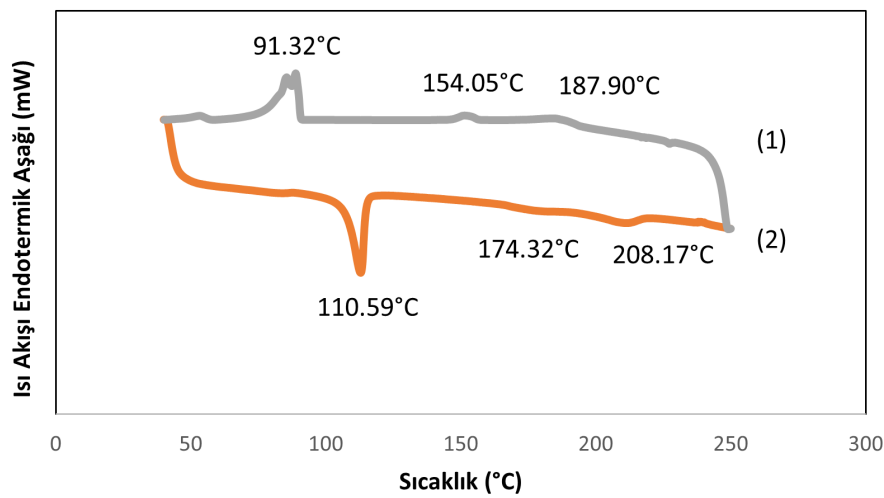
Kalamitik bir sıvı kristal olan 4-[4-(10 undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asitin (UBBA)'nın [174] mezomorfik özellikleri PM ve DSC ile belirlendi. UBBA sıvı kristalinin kimyasal yapısı, mezofaz tipi, faz geçiş sıcaklıkları ve entalpi değerleri Tablo 5.29'da verildi.

Tablo 5.29 UBBA sıvı kristalinin kimyasal yapısı, mezofaz tipi ve faz geçişleri

	
Bileşik	T (°C) ($\Delta H_{kJ/mol}$)
UBBA ^a	Isıtma: K 110,59 [-23,33] SmC 174,32 [-1,89] N 208,17 [-3,71] Iso Soğutma: Iso 187,90 [3,08] N 154,05 [1,63] SmC 91,32 [21,91] K

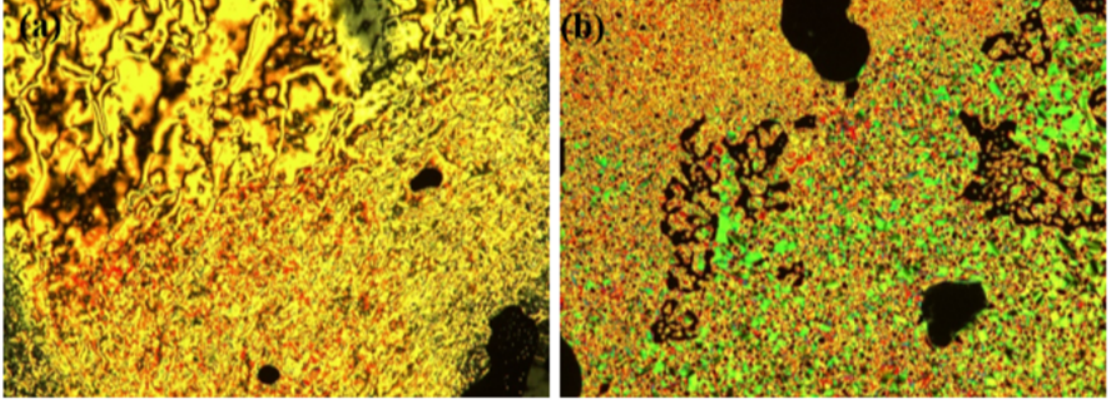
^aDSC, Perkin Elmer-6, erime ve berraklaşma noktası prosesleri için ısıtma ve soğutma 10,0°C/dakika oranında gerçekleştirilmiştir, entalpiler parantez içerisinde. Kısaltmalar: K=Kristal, SmC=Smektik C mezofazı, N=Nematik mezofaz, Iso=İzotropik sıvı faz.

Şekil 5.33'teki DSC termogramına göre UBBA sıvı kristalinin 2. ısıtma sırasındaki K-SmC, SmC-N ve N-Iso faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 110,59°C, 174,32°C ve 208,17°C olarak, 2. soğutma sırasındaki Iso-N, N-SmC ve SmC-K faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 187,90°C, 154,05°C ve 91,32°C'dir.



Şekil 5.33 UBBA sıvı kristalinin 2. soğutmada (1) ve 2. ısıtmada (2) DSC termogramı

PM'dan UBBA sıvı kristalinin ısıtmada *K-SmC*, *SmC-N* ve *N-Iso* faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 120°C, 186°C ve 215°C, soğutmada *Iso-N*, *N-SmC* ve *SmC-K* faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 200°C, 170°C ve 98°C olarak belirlendi. Sıvı kristalin soğutmada gözlenen PM tekstürleri Şekil 5.34'te gösterildi.



Şekil 5.34 UBBA sıvı kristalinin soğutma sırasında gözlenen a) 188,0°C'de nematik faz tekstürü b) 143,0°C'de smektik C fazının Schlieren tekstürü

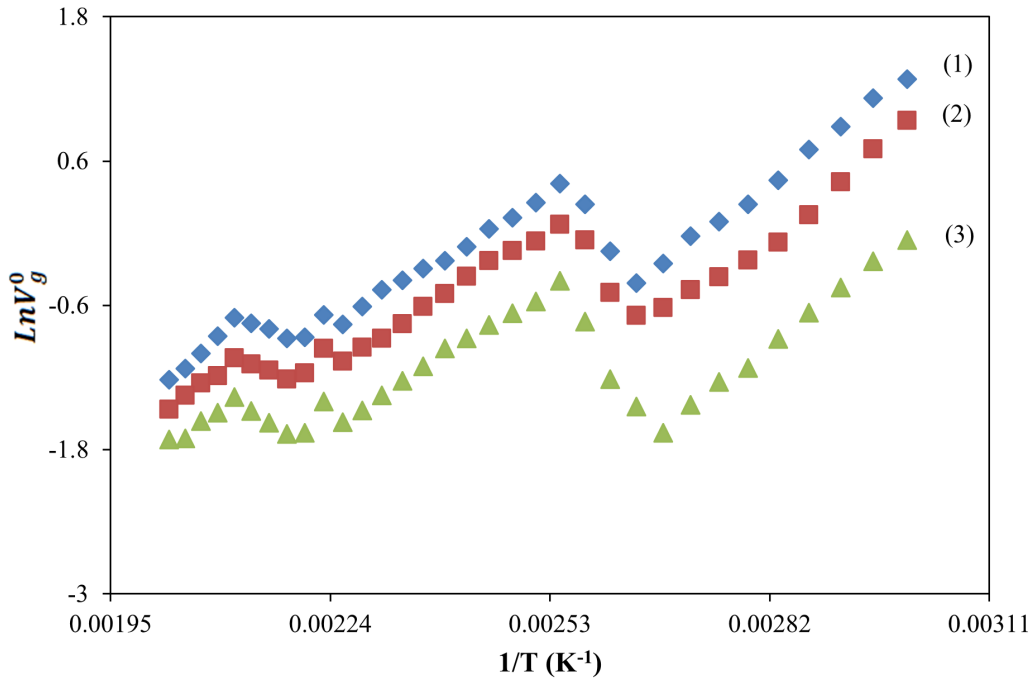
5.3.2 TGK Yöntemi ile UBBA Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının İncelenmesi

Çözücülerin UBBA sıvı kristali üzerindeki alıkonma diyagramları oluşturularak faz geçiş sıcaklıkları bulundu. 60-220°C arasında 5'er derece aralıklarla nBA, iBA ve tBA izomerleri kolondan geçirildi. (2.2) eşitliği kullanılarak hesaplanan çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 Tablo 5.30'da sunuldu. Çözücülerin LnV_g^0-1/T arasında çizilen alıkonma diyagramları Şekil 5.35'te gösterildi.

Tablo 5.30 Asetat izomerlerinin UBBA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0

T (°C)	nBA	iBA	tBA
60	3,60	2,55	0,95
65	3,08	2,01	0,79
70	2,43	1,53	0,64
75	2,00	1,16	0,52
80	1,56	0,93	0,42
85	1,27	0,80	0,33
90	1,10	0,69	0,29
95	0,98	0,62	0,24
100	0,78	0,54	0,19
105	0,66	0,50	0,24
110	0,86	0,61	0,30
115	1,27	0,94	0,48
120	1,51	1,07	0,67
125	1,29	0,94	0,57
130	1,14	0,86	0,51
135	1,04	0,80	0,47
140	0,89	0,70	0,42
145	0,79	0,60	0,38
150	0,74	0,54	0,33
155	0,68	0,47	0,29
160	0,62	0,42	0,26
165	0,54	0,39	0,23
170	0,47	0,34	0,21
175	0,51	0,38	0,25
180	0,42	0,31	0,19
185	0,42	0,30	0,19
190	0,45	0,32	0,21
195	0,47	0,34	0,23
200	0,50	0,35	0,26
205	0,42	0,30	0,22
210	0,37	0,29	0,21
215	0,32	0,26	0,18
220	0,30	0,23	0,18

Alıkonma diyagramlarında çözücülerin maksimum gösterdiği sıcaklıklar baz alınarak UBBA sıvı kristalinin faz geçiş sıcaklıkları bulundu. Şekil 5.35'e göre TKG ile *K-SmC*, *SmC-N* ve *N-Iso* faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 120°C, 175°C ve 200°C olarak belirlendi. UBBA sıvı kristalinin TKG ile bulunan faz geçiş sıcaklıklarının PM ve DSC ile bulunan sıcaklıklara uyduğu görülmektedir.



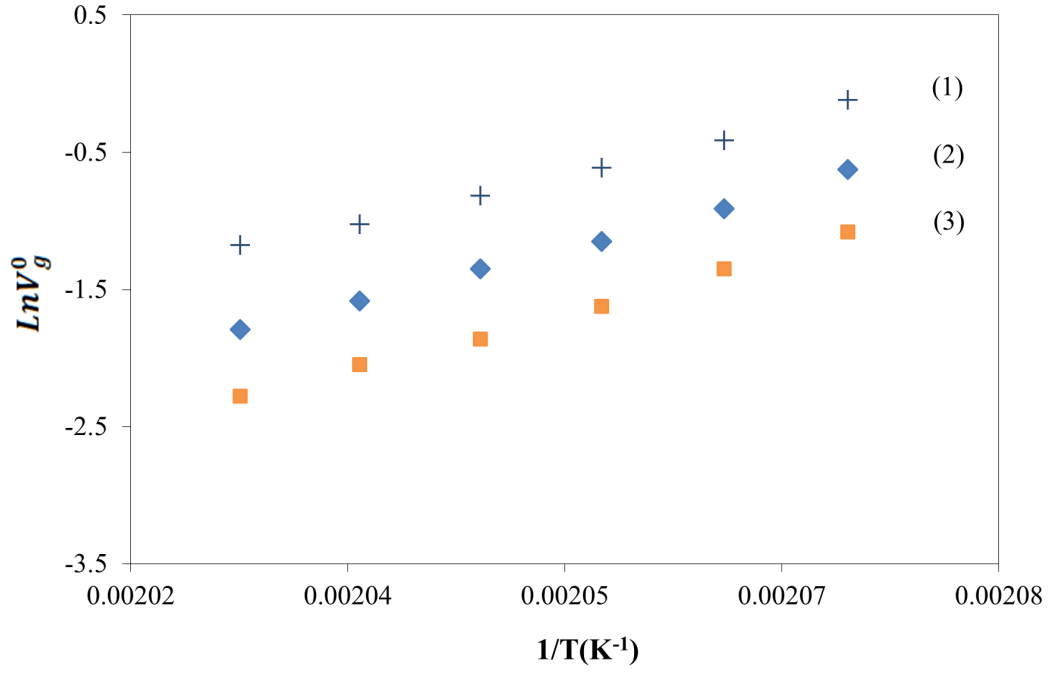
Şekil 5.35 60-220°C aralığında UBBA üzerinde nBA (1), iBA (2) ve tBA (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı

5.3.3 TGK Yöntemi ile UBBA Sıvı Kristalinin Termodinamik Karakterizasyonu

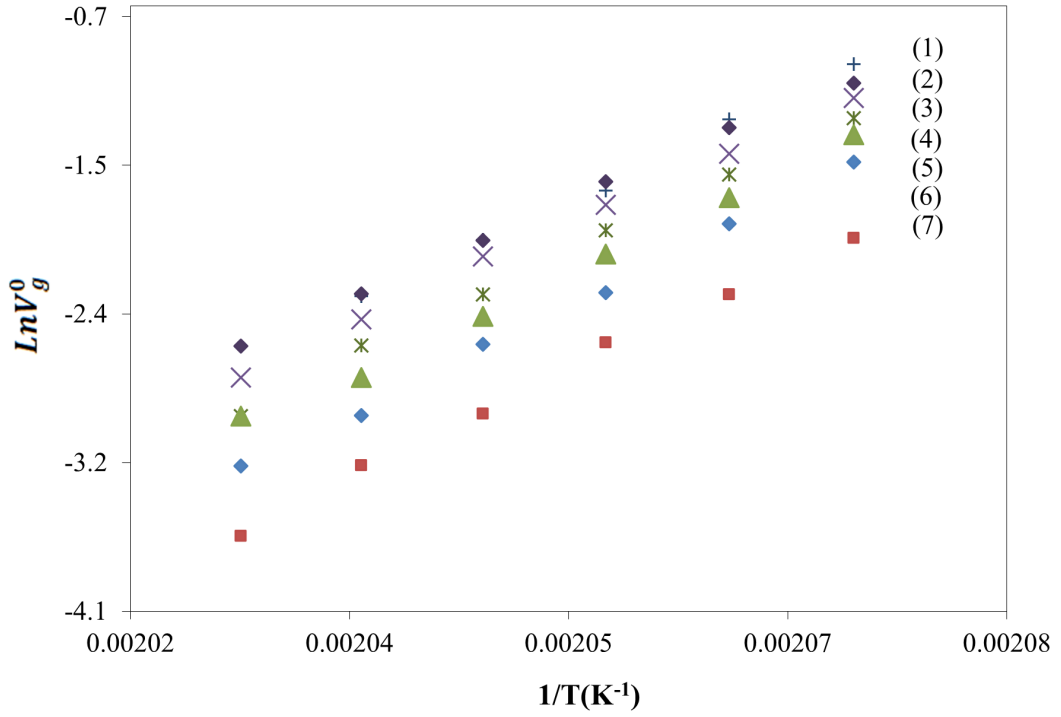
210-220°C sıcaklık aralığında LnV_g^0-1/T grafiğinin doğrusal olması termodinamik dengeye ulaşıldığını belirttiğinden, UD, DD, TD, nBA, iBA, nPB, iPB, EB, KB ve T çözücülerini bu sıcaklık aralığında çalışıldı. (2.2) eşitliğine göre hesaplanan spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 Tablo 5.31’de sunuldu. Şekil 5.36 ve Şekil 5.37’de UBBA üzerinde çalışılan çözücülerin LnV_g^0-1/T grafikleri verildi.

Tablo 5.31 Çalışılan çözücülerin UBBA üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0

T (°C)	210	212	214	216	218	220
UD	0,34	0,26	0,20	0,16	0,13	0,10
DD	0,54	0,40	0,32	0,26	0,21	0,17
TD	0,89	0,66	0,54	0,44	0,36	0,31
nBA	0,22	0,16	0,10	0,08	0,05	0,04
iBA	0,14	0,10	0,08	0,05	0,04	0,03
nPB	0,39	0,29	0,19	0,14	0,10	0,08
iPB	0,32	0,23	0,17	0,13	0,09	0,06
EB	0,29	0,21	0,15	0,10	0,08	0,05
KB	0,35	0,27	0,20	0,14	0,10	0,08
T	0,26	0,18	0,13	0,09	0,06	0,05



Şekil 5.36 210-220°C aralığında UBBA üzerinde TD (1), DD (2) ve UD (3) çözücülerinin alıkonma diyagramı



Şekil 5.37 210-220°C aralığında UBBA üzerinde nPB (1), KB (2), iPB (3), EB (4), T (5), nBA (6) ve iBA (7) çözücülerinin alıkonma diyagramı

(2.4) ve (2.5) eşitliklerinden hesaplanan sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* , Tablo 5.32 ve Tablo 5.33'te sunuldu. Flory-Huggins teorisine göre çözücü;

$\chi < 0,5$: sıvı kristal için iyi çözücü,

$\chi = 0,5$: çözücü teta,

$\chi > 0,5$: zayıf çözücüdür.

Tablo 5.32 ve Tablo 5.33'e göre çalışılan çözücülerin χ değerleri 0,5'ten büyüktür ve UBBA sıvı kristali için zayıf çözücülerdir. χ değerleri artan sıcaklıkla artmakta, çözünürlük ise sıcaklıkla azalmakta ve ekzotermik çözünürlüğe işaret etmektedir.

Tablo 5.32 UBBA / çözücü sistemleri için Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞}

T (°C)	210	212	214	216	218	220
UD	5,14	5,36	5,60	5,79	5,94	6,13
DD	5,13	5,37	5,57	5,72	5,91	6,08
TD	5,08	5,32	5,47	5,63	5,79	5,90
nBA	4,22	4,54	4,91	5,18	5,56	5,82
iBA	4,46	4,75	5,00	5,38	5,65	6,03
nPB	4,36	4,65	5,02	5,27	5,56	5,82
iPB	4,40	4,69	4,95	5,21	5,54	5,85
EB	4,29	4,58	4,87	5,21	5,47	5,85
KB	4,11	4,33	4,61	4,92	5,20	5,47
T	3,86	4,19	4,49	4,82	5,15	5,34

Tablo 5.33 UBBA / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*

T (°C)	210	212	214	216	218	220
UD	5,08	5,30	5,53	5,73	5,88	6,06
DD	5,04	5,28	5,47	5,63	5,82	5,98
TD	4,96	5,21	5,36	5,51	5,67	5,77
nBA	4,32	4,64	5,01	5,28	5,66	5,92
iBA	4,55	4,84	5,09	5,47	5,74	6,12
nPB	4,40	4,69	5,06	5,31	5,60	5,86
iPB	4,45	4,74	5,00	5,26	5,59	5,90
EB	4,37	4,66	4,95	5,29	5,55	5,93
KB	4,21	4,43	4,71	5,02	5,30	5,57
T	3,99	4,32	4,62	4,96	5,28	5,48

Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametresi, $\bar{X}_{12}$ (2.6) eşitliği yardımıyla hesaplandı. $\bar{X}_{12}$ iyi çözücüler için daha düşük, zayıf çözücüler için daha yüksektir. $\bar{X}_{12}$ parametreleri Tablo 5.34'e göre yüksektir ve sıcaklıkla artmaktadır. $\bar{X}_{12}$ değerleri χ_{12}^{∞} ve χ_{12}^* değerleri ile uyushmaktadır.

Tablo 5.34 UBBA / çözücü sistemleri için hal denklemi teorisi etkin değişim enerji parametreleri, $\bar{X}_{12}$

T (°C)	210	212	214	216	218	220
UD	121,25	127,98	134,87	140,83	145,52	151,33
DD	111,25	117,76	123,16	127,56	132,90	137,68
TD	102,01	108,14	112,14	116,25	120,45	123,44
nBA	165,98	181,50	199,05	212,12	230,56	243,61
iBA	161,11	174,23	185,45	202,45	214,72	231,61
nPB	159,88	172,29	188,70	199,95	212,90	224,55
iPB	165,89	178,87	190,76	202,86	217,89	232,02
EB	186,77	201,84	217,06	234,67	248,59	268,35
KB	219,19	233,43	251,04	270,51	288,30	148,85
T	197,22	217,21	235,33	255,61	275,48	288,14

Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ (2.7) eşitliğinden hesaplandı ve Tablo 5.35'te sunuldu. Guillet'e göre;

$\Omega_1^\infty < 5$: sıvı kristal için iyi çözücü,

$5 < \Omega_1^\infty < 10$: orta derece çözücü,

$\Omega_1^\infty > 10$: zayıf çözücüdür.

Tablo 5.35'e göre çözücülerin Ω_1^∞ değerleri 10'dan büyüktür ve tüm çözücüler UBBA için zayıf çözücülerdir. Ω_1^∞ değerleri, χ_{12}^∞ , χ_{12}^* ve $\bar{X}_{12}$ değerleri ile uyumludur.

Tablo 5.35 UBBA / çözücü sistemleri için sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^∞

T (°C)	210	212	214	216	218	220
UD	329,59	413,51	520,66	633,07	734,71	886,38
DD	305,12	387,33	470,16	548,03	661,60	780,76
TD	269,76	343,66	399,79	466,50	545,83	607,18
nBA	150,80	208,63	300,95	392,92	575,19	748,01
iBA	201,22	270,49	347,02	509,33	667,39	973,32
nPB	169,19	224,51	327,05	420,14	560,79	724,53
iPB	174,06	232,19	301,35	392,17	545,02	740,03
EB	164,49	220,29	295,16	414,20	538,19	784,76
KB	114,12	142,95	189,08	257,36	339,87	446,30
T	115,04	160,63	216,56	302,42	418,32	510,48

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta\bar{H}_s$ (2.8) eşitliğinden, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısıları, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (2.9) eşitliğinden, molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$ (2.10) eşitliğinden hesaplandı ve Tablo 5.36'da verildi. Tablo 5.36'ya göre $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerleri negatiftir ve ekzotermik çözünürlüğe işaret etmektedir.

Çözücünün kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakın olduğunda TGK ile bulunan $\Delta\bar{H}_V$ değerleri literatürden alınan $\Delta\bar{H}_{VL}$ ile yakın çıktığından kaynama noktası 196°C olan UD ve 216°C olan DD'da en fazla uyuşma görülmüştür. TGK ve literatür arasında uyumsuzluğun sebebi çözücülerin düşük kaynama noktalarıdır.

Tablo 5.36 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_S$ (kcal/mol), sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ (kcal/mol), molar buharlaşma $\Delta\bar{H}_V$ (kcal/mol) ve literatürden alınan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{VL}$ (kcal/mol)

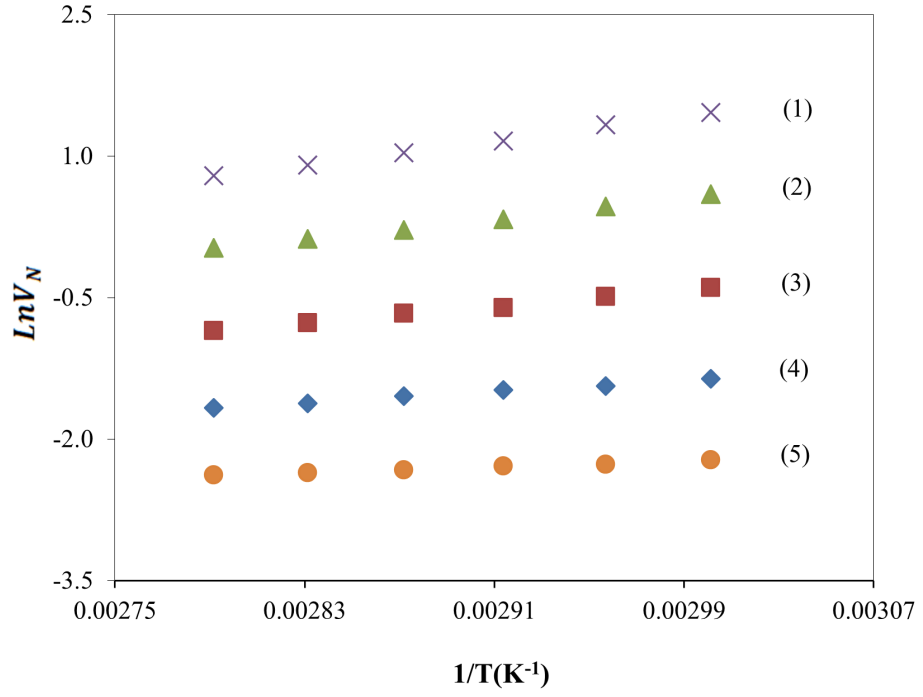
Çözücüler	$\Delta\bar{H}_S$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_V$	$\Delta\bar{H}_{VL}$
UD	-56,4	-46,5	9,9	9,9
DD	-54,5	-43,7	10,8	10,4
TD	-49,6	-37,9	11,7	10,9
nBA	-83,9	-76,6	7,4	8,6
iBA	-81,2	-74,2	6,9	8,7
nPB	-69,5	-69,5	8,4	9,1
iPB	-76,1	-68,0	8,0	9,0
EB	-80,9	-73,3	7,6	8,5
KB	-73,4	-65,8	7,6	8,7
T	-78,6	-72,1	6,5	7,9

5.3.4 TGK Yöntemi ile UBBA Sıvı Kristalinin Yüzey Karakterizasyonu

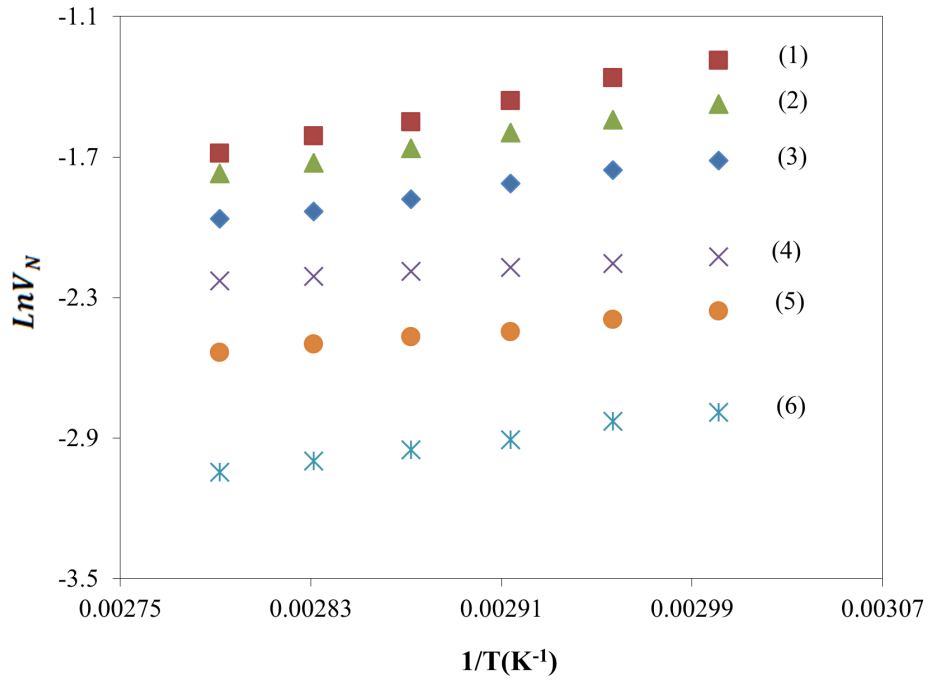
UBBA sıvı kristalinin yüzey karakterizasyonu için 60-85°C arasında 5'er derece aralıklarla apolar Hk, Hp, O, N, D ve polar THF, TKM, DKM, A, EA ve DEE çözücülerini kolondan geçirildi. Çözücülerin net alıkonma hacimleri, V_N (2.11) eşitliği kullanılarak hesaplandı ve Tablo 5.37'de verildi. Çözücülerin $\ln V_N - 1/T$ arasında çizilen alıkonma diyagramları Şekil 5.38 ve Şekil 5.39'da verildi.

Tablo 5.37 Çalışılan çözücülerin UBBA üzerindeki net alıkonma hacimleri, V_N

T (°C)	60	65	70	75	80	85
Hk	0,11	0,10	0,10	0,10	0,09	0,09
Hp	0,26	0,24	0,23	0,21	0,20	0,19
O	0,67	0,61	0,54	0,51	0,46	0,43
N	1,82	1,59	1,39	1,24	1,13	1,03
D	4,31	3,78	3,19	2,81	2,47	2,21
DKM	0,12	0,12	0,11	0,11	0,11	0,11
TKM	0,23	0,21	0,20	0,19	0,18	0,17
THF	0,28	0,26	0,23	0,21	0,20	0,19
A	0,09	0,09	0,09	0,08	0,08	0,08
EA	0,18	0,17	0,16	0,15	0,14	0,14
DEE	0,06	0,06	0,05	0,05	0,05	0,05



Şekil 5.38 60-85°C aralığında UBBA üzerinde D (1), N (2), O (3), Hp (4) ve Hk (5) çözücülerinin alıkonma diyagramı



Şekil 5.39 60-85°C aralığında UBBA üzerinde THF (1), TKM (2), EA (3), DKM (4), A (5) ve DEE (6) çözücülerinin alıkonma diyagramı

5.3.4.1 Katı Yüzeyin Dağıtıcı Etkileşimleri

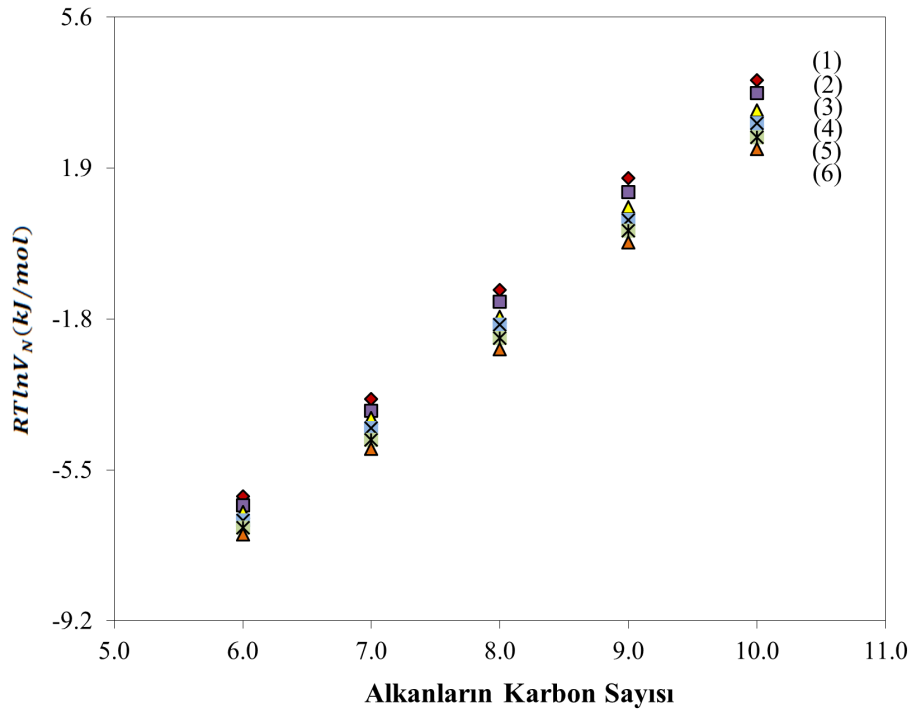
Dorris-Gray yöntemi ve Schultz yöntemleri UBBA sıvı kristal yüzeyinin serbest enerjisinin dağıtıcı bileşeninin, γ_S^D hesaplanmasında kullanıldı.

Dorris-Gray Yöntemi:

60-85°C aralığında Dorris-Gray yöntemine göre (2.13) eşitliğine göre hesaplanan bir metilen grubunun adsorbsiyon serbest enerjisi, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve sırasıyla (2.15) ve (2.17) eşitliklerinden hesaplanan $\gamma_{[CH_2]}^D$ ve γ_S^D değerleri Tablo 5.38’de gösterildi. Alkan zincirindeki karbon atomlarının sayısına karşı $RT \ln V_N$ değerlerinin doğrusal grafiğinin eğiminden $\Delta G_{A[CH_2]}$ elde edildi ve Şekil 5.40’ta gösterildi.

Tablo 5.38 UBBA sıvı kristalinin 60-85°C aralığında Dorris-Gray yöntemine göre hesaplanan $\gamma_{[CH_2]}^D$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri

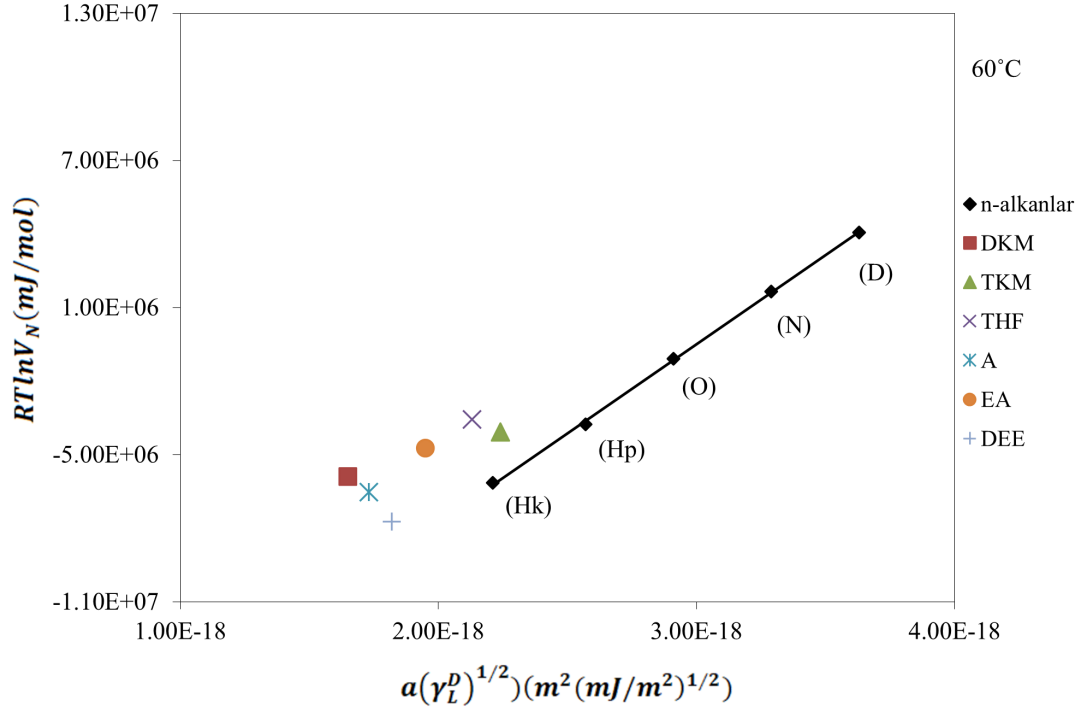
T (°C)	$\gamma_{[CH_2]}^D (mJ/m^2)$	$\Delta G_{A[CH_2]} (10^6 mJ/mol)$	$\gamma_S^D (mJ/m^2)$
60	32,12	-2,58	39,75
65	31,83	-2,56	39,37
70	31,54	-2,48	37,46
75	31,25	-2,46	36,96
80	30,96	-2,43	36,44
55	30,67	-2,39	35,77



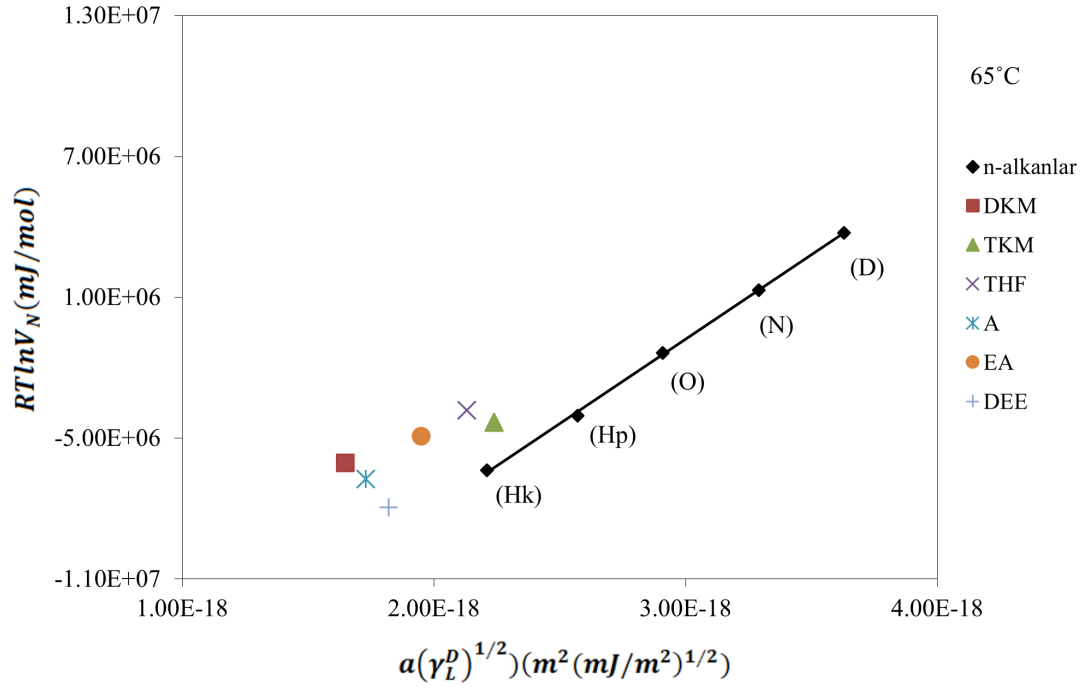
Şekil 5.40 UBBA için 60°C (1), 65°C (2), 70°C (3), 75°C (4), 80°C (5), 85°C (6)’de $RT \ln V_N$ ile alkanların karbon sayısı değişimi

Schultz Yöntemi:

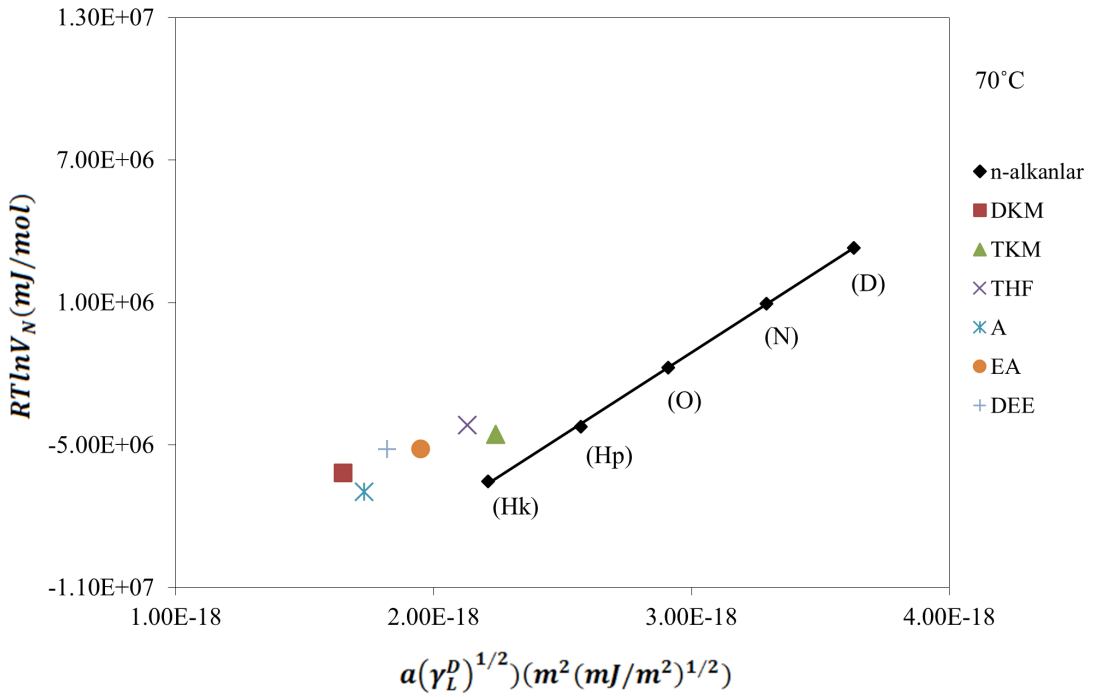
$a(\gamma_L^D)^{1/2}$ değerleri literatürden alındı ve (2.21) eşitliğinden hesaplanan $RT \ln V_N$ 'e karşı grafikleri Şekil 5.41, 5.42, 5.43, 5.44, 5.45, 5.46'da gösterildi. Çizilen doğrusal grafiklerin eğiminden γ_s^D değerleri elde edildi ve Tablo 5.39'da sunuldu.



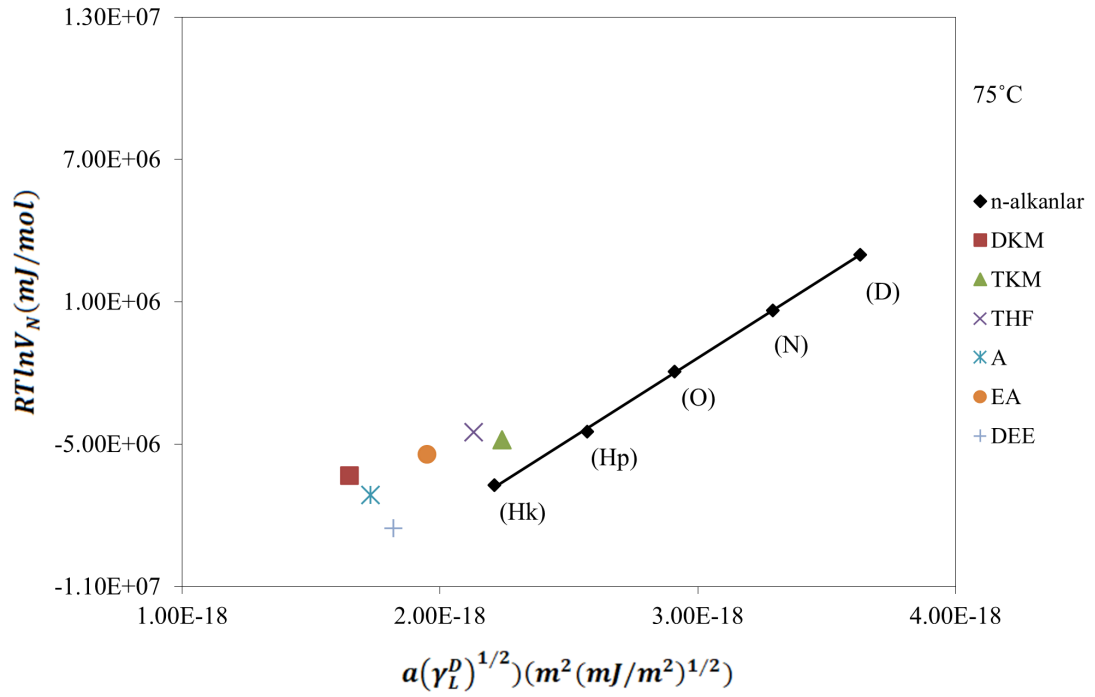
Şekil 5.41 UBBA sıvı kristalinin 60°C'deki $RT \ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



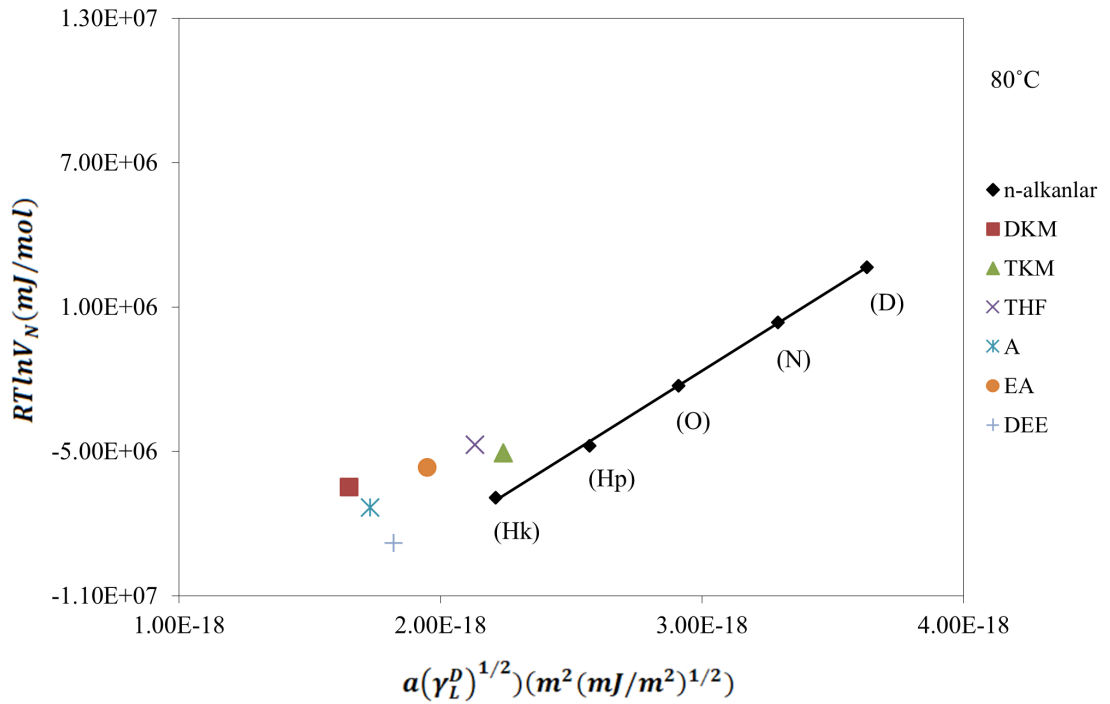
Şekil 5.42 UBBA sıvı kristalinin 65°C'deki $RT\ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



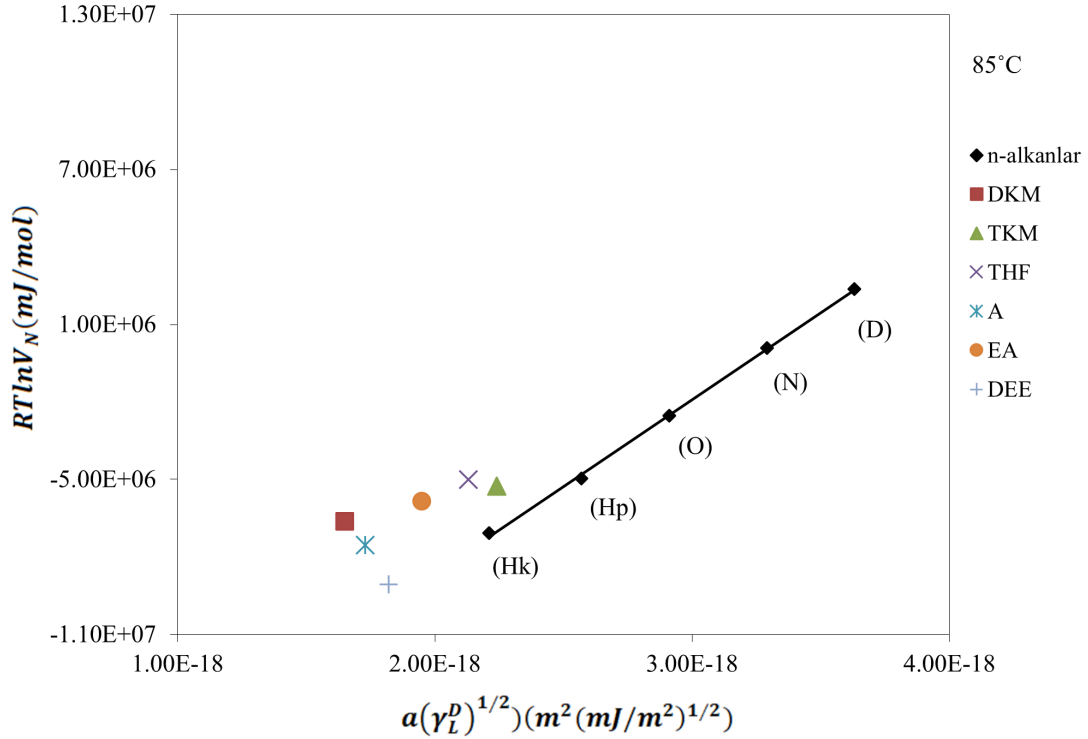
Şekil 5.43 UBBA sıvı kristalinin 70°C'deki $RT\ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.44 UBBA sıvı kristalinin 75°C'deki $RT\ln V_N$ - $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.45 UBBA sıvı kristalinin 80°C'deki $RT\ln V_N$ - $a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği



Şekil 5.46 UBBA sıvı kristalinin 85°C'deki $RT\ln V_N - a(\gamma_L^D)^{1/2}$ grafiği

Tablo 5.39 UBBA sıvı kristalinin 60-85°C aralığında Schultz yöntemine göre hesaplanan γ_s^D değerleri

T (°C)	Eğim ($\times 10^{24}$)	$\gamma_s^D (mJ/m^2)$
60	7,25	36,30
65	7,19	35,62
70	6,98	33,59
75	6,90	32,83
80	6,82	32,08
85	6,73	31,20

γ_s^D değerleri Dorris-Gray yöntemine göre 39,75 ile 35,77 mJ/m^2 aralığında, Schultz yöntemine göre 36,30 ile 31,20 mJ/m^2 aralığındadır. γ_s^D değerlerinde Dorris-Gray ve Schultz yöntemlerine göre önemli bir değişiklik görülmemiştir.

5.3.4.2 Katı Yüzeyin Spesifik Etkileşimleri

UBBA ve polar çözücüler arasındaki spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, ΔG_A^S (2.22) eşitliği ile hesaplandı ve Tablo 5.40'ta gösterildi.

(2.23) eşitliğine göre her bir polar çözücü için $1/T$ 'ye karşı $\Delta G_A^S/T$ grafiğinin eğiminden spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH_A^S , kesim noktasından ise spesifik adsorpsiyon entropisi, ΔS_A^S bulundu ve Tablo 5.41'de sunuldu.

Tablo 5.40 60-85°C aralığında UBBA ve polar çözücüler arasındaki spesifik adsorpsiyon serbest enerjisi, $-\Delta G_A^S(kJ/mol)$

T (°C)	DKM	TKM	THF	A	EA	DEE
60	4,40	1,92	3,24	3,18	3,36	1,33
65	4,43	1,92	3,21	3,18	3,40	1,32
70	4,33	1,86	3,01	2,99	3,26	1,04
75	4,35	1,80	2,88	2,99	3,17	0,97
80	4,37	1,77	2,86	2,97	3,14	0,89
85	4,22	1,56	2,57	2,77	2,97	0,63

Tablo 5.41 UBBA üzerinde polar çözücüler için bulunan spesifik adsorpsiyon entalpisi, ΔH_A^S ve spesifik adsorpsiyon entropisi, ΔS_A^S

Çözücüler	$-\Delta H_A^S(kJ/mol)$	$\Delta S_A^S 10^3(kJ/molK)$
DKM	6,33	1,04
TKM	6,29	2,13
THF	11,93	2,20
A	8,30	1,90
EA	8,76	1,87
DEE	10,54	2,62

$-\Delta H_A^S$ değeri, çözücü ve UBBA yüzeyi arasındaki etkileşim derecesini gösterdiğinden çözücülerin yüzeydeki etkileşimleri büyükten küçüğe; THF > DEE > EA > A > DKM > TKM şeklindedir. UBBA sıvı kristali asidik özellik göstermektedir. Kullanılan çözücüler içerisinde TKM yüksek asidik karakter göstermektedir ve bu nedenle düşük $-\Delta H_A^S$ değeri vermektedir. THF ise bazik karakterde olduğundan asidik karakterdeki sıvı kristal yüzeyi ile kuvvetli bir şekilde etkileşim göstermiştir.

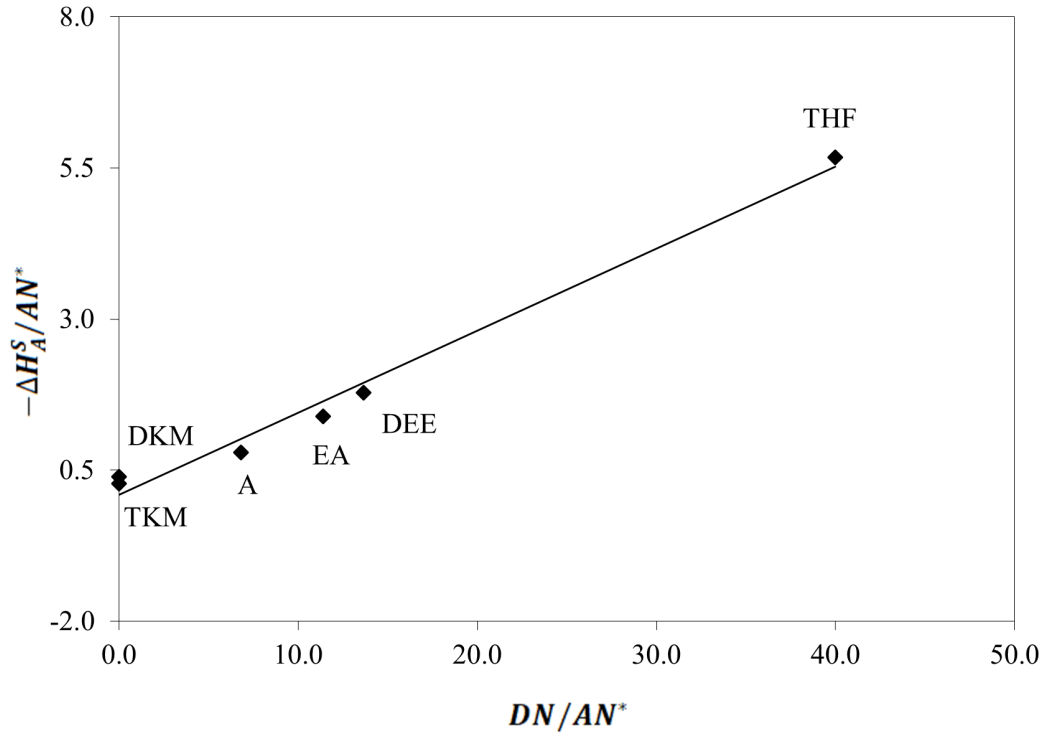
Asit-Baz Sabiti:

Asidik etkileşim sabiti K_A ve bazik etkileşim sabiti K_B (2.26) eşitliğine göre hesaplandı. $-\Delta H_A^S/AN^*$, DN/AN^* 'a karşı çizildiğinde elde edilen Şekil 5.47'deki grafiğin eğiminden K_A değeri 0,1355 olarak, kesim noktasından K_B değeri 0,0954 olarak bulunmuştur.

$K_B/K_A > 1$: bazik yüzey

$K_B/K_A < 1$: asidik yüzey

K_B/K_A , 1'den küçük olduğu için, UBBA sıvı kristal yüzeyi asidik karakterdedir. UBBA sıvı kristalinin yüzey özellikleri literatürde farklı sıcaklıklarda (30-55°C) çalışılmıştır [175]. Bu çalışmada da sıvı kristalin asidik özellikte olduğu bulunmuştur. Literatürde bulunan sonuçlar tez çalışmasında bulunan sonuçlarla uyumludur.



Şekil 5.47 UBBA sıvı kristalinin $-\Delta H_A^S/AN^*-DN/AN^*$ grafiği

5.3.5 TGK Yöntemi ile UBBA Sıvı Kristalinin İzomerleri Ayırma Yeteneğinin Değerlendirilmesi

UBBA sıvı kristalinin nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftlerini ayırma yeteneği (2.27) eşitliğindeki ayırma faktörü, α ile termodinamik sıcaklık bölgesinde hesaplandı ve Tablo 5.42'de verildi. α değerleri ne kadar yüksekse sıvı kristalin izomerleri ayırma gücü o kadar yüksektir. Tablo 5.42'ye göre UBBA sıvı kristalinin izomerleri ayırabildiği, nBA/iBA izomer çiftinde ayrılmanın nPB/iPB izomer çiftine göre daha iyi gerçekleştiği görülmektedir.

Tablo 5.42 UBBA sıvı kristalinin nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftleri için ayırma faktörü

T (°C)	$\frac{(t_{R(nBA)}-t_A)}{(t_{R(iBA)}-t_A)}$	$\frac{(t_{R(nPB)}-t_A)}{(t_{R(iPB)}-t_A)}$
210	1,55	1,25
212	1,50	1,22
214	1,33	1,08
216	1,50	1,10
218	1,33	1,14
220	1,50	1,20

Genel Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, 4-benziloksifenil 4-[4-(*n*-dodesiloksi)benzoiloksi]benzoat (BDBB), 4-benziloksifenil 4-[4-(3,7-dimetiloktiloksi)benzoiloksi]benzoat (BDTB) ve 4-[4-(10 undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit (UBBA) sıvı kristallerinin faz geçiş sıcaklıkları, izomerleri ayırma gleri, termodinamik ve yüzey zellikleri TKG yöntemi ile belirlenmiştir.

1. BDBB sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları DSC ile 2. ısıtmada 118,03°C ve 194,67°C, 2. soğutmada 193,17°C ve 91,56°C olarak, PM ile ısıtmada 119°C, 159°C ve 199°C ve soğutmada 194,5°C, 159°C ve 91°C olarak belirlendi. DSC ve PM faz geçiş sıcaklıklarının TKG yöntemi ile elde edilen 120°C, 165°C ve 195°C sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü.
2. BDBB sıvı kristali için 210-220°C sıcaklık aralığında χ_{12}^{∞} , χ_{12}^* , $\bar{X}_{12}$, Ω_1^{∞} termodinamik parametrelerinin birbiri ile uyumlu çıkan sonuçlarına göre çalışılan tüm çözücüler zayıf çözücüdür. $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$ değerlerine göre TD dışında tüm çözücüler ekzotermik çözünürlük göstermektedir.
3. BDBB sıvı kristalinin 30-55°C aralığında γ_s^D değerleri Dorris-Gray yaklaşımına göre 44,97 ile 35,19 mJ/m^2 aralığında, Schultz yaklaşımına göre 43,27 ile 32,40 mJ/m^2 aralığında değişti. Dorris-Gray ve Schultz yaklaşımlarına göre γ_s^D değerleri arasında önemli bir değişiklik görülmedi.
4. BDBB sıvı kristali için K_B/K_A oranı 5,9609 bulunduğu için BDBB sıvı kristal yüzeyinin bazık karakter gösterdiği bulundu.
5. BDBB sıvı kristalinin termodinamik sıcaklık bölgesinde izomerleri ayırabildiği, nBA/iBA izomer çiftinde ayrılmanın nPB/iPB izomer çiftine göre daha iyi gerçekleştiği görüldü.
6. BDTB sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları DSC ile 2. ısıtmada 120,40°C ve 169,47°C, 2. soğutmada 167,47°C, 97,06°C ve 74,07°C olarak, PM ile ısıtmada 117°C ve 171°C ve soğutmada 167°C, 100°C ve 86°C olarak belirlendi. DSC ve PM faz geçiş sıcaklıklarının TKG yöntemi ile elde edilen 120°C ve 170°C sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü.
7. BDTB sıvı kristali için 180-190°C sıcaklık aralığında χ_{12}^{∞} , χ_{12}^* , $\bar{X}_{12}$, Ω_1^{∞} termodinamik parametrelerinin birbiri ile uyumlu çıkan sonuçlarına göre çalışılan tüm çözücüler zayıf çözücüdür. $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$ değerlerine göre Hp, O, N, D, iBA, EA zcleri ekzotermik znrlk, Hk, UD, DD, TD, nBA, nPB, iPB, EB, KB, T zcleri endotermik çözünürlük göstermektedir.

8. BDTB sıvı kristalinin 30-55°C aralığında γ_s^D değerleri Dorris-Gray metoduna göre 48,53 ile 41,32 mJ/m^2 aralığında, Schultz metoduna göre 46,69 ile 38,05 mJ/m^2 aralığında değişti. Dorris-Gray ve Schultz metodlarına göre γ_s^D değerleri arasında önemli bir değişiklik gözlenmemiştir.
9. BDTB sıvı kristali için K_B/K_A oranı 8,7117 bulunduğu için BDTB sıvı kristal yüzeyinin bazik karakter gösterdiği bulundu.
10. BDTB sıvı kristalinin termodinamik sıcaklık bölgesinde nBA/iBA ve nPB/iPB izomer çiftlerini ayırabildiği görüldü.
11. UBBA sıvı kristali için faz geçiş sıcaklıkları DSC ile 2. ısıtmada 110,59°C, 174,32°C ve 208,17°C, 2. soğutmada 187,90°C, 154,05°C ve 91,32°C olarak, PM ile ısıtmada 120°C, 186°C ve 215°C ve soğutmada 200°C, 170°C ve 98°C olarak belirlendi. DSC ve PM faz geçiş sıcaklıklarının TKG yöntemi ile elde edilen 120°C, 175°C ve 200°C sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü.
12. UBBA sıvı kristali için 210-220°C sıcaklık aralığında χ_{12}^∞ , χ_{12}^* , $\bar{X}_{12}$, Ω_1^∞ termodinamik parametrelerinin birbiri ile uyumlu çıkan sonuçlarına göre çalışılan tüm çözücüler zayıf çözücüdür. $\Delta\bar{H}_1^\infty$ değerlerine göre tüm çözücüler ekzotermik çözünürlük göstermektedir.
13. UBBA sıvı kristalinin 60-85°C aralığında γ_s^D değerleri Dorris-Gray yöntemine göre 39,75 ile 35,77 mJ/m^2 aralığında, Schultz yöntemine göre 36,30 ile 31,20 mJ/m^2 aralığında değişti. Dorris-Gray ve Schultz yöntemlerine göre γ_s^D değerleri arasında önemli bir değişiklik görülmemiştir.
14. UBBA sıvı kristali için K_B/K_A oranı 0,7041 bulunduğu için UBBA sıvı kristal yüzeyinin asidik karakter gösterdiği bulundu.
15. UBBA sıvı kristalinin termodinamik sıcaklık bölgesinde izomerleri ayırabildiği, nBA/iBA izomer çiftinde ayrılmanın nPB/iPB izomer çiftine göre daha iyi gerçekleştiği görüldü.

- [1] L. S. Ettre, "Development of chromatography," *Analytical Chemistry*, vol. 43, no. 14, pp. 20–31, 1971.
- [2] L. S. Ettre, "Early evolution of gas chromatography and gas chromatographic instrumentation," *LC GC*, vol. 8, no. 9, pp. 716–724, 1990.
- [3] L. S. Ettre, "The development of gas chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 112, pp. 1–26, 1975.
- [4] L. S. Ettre, "Early evolution of gas adsorption chromatography. Part I: Displacement development and the beginnings of elution-type investigations," *Chromatographia*, vol. 55, pp. 497–504, 2002.
- [5] M. Tswett, "Physikalisch-chemische studien über das chlorophyll. Die adsorptionen," *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft*, vol. 24, pp. 316–384, 1906.
- [6] C. F. Poole, *Chapter 1-General concepts in column chromatography*. The Essence of Chromatography, Elsevier, 2003, pp. 1–78.
- [7] H. H. Strain, J. Sherma, "Michael Tswett's contributions to sixty years of chromatography," *Journal of Chemical Education*, vol. 44, no. 4, pp. 235–237, 1967.
- [8] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, "A new form of chromatogram employing two liquid phases," *Biochemical Journal*, vol. 35, no. 12, pp. 1358–1368, 1941.
- [9] E. Wicke, "Zur zerlegung von gasgemischen in durchströmter adsorberschicht," *Angewandte Chemie*, vol. 19, no. 1, pp. 15–21, 1947.
- [10] E. Glueckauf, "Theory of chromatography. Part VI. Precision measurements of adsorption and exchange isotherms from column-elution data," *Journal of the Chemical Society*, pp. 3280–3285, 1949.
- [11] D. Butler, D. R. Williams, *Particulate characterization: inverse gas chromatography*, I. D. Wilson, Ed. Encyclopedia of Separation Science, Elsevier Science Ltd., 2000, pp. 3609–3614.
- [12] A. T. James, A. J. P. Martin, "Gas-liquid partition chromatography: The separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid," *Biochemical Journal*, vol. 50, no. 5, pp. 679–690, 1952.
- [13] H. M. McNair, J. M. Miller, N. H. Snow, *Basic gas chromatography*. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [14] J. M. Braun, J. E. Guillet, *Study of polymers by inverse gas chromatography*. Advances in Polymer Science, Springer, Berlin, Heidelberg, 1976, vol. 21, pp. 107–145.

- [15] O. Smidsrød, J. Guillet, "Study of polymer-solute interactions by gas chromatography," *Macromolecules*, vol. 2, no. 3, pp. 272-277, 1969.
- [16] J. R. Conder, C. L. Young, *Physicochemical measurements by gas chromatography*. John Wiley & Sons, Chichester, 1979.
- [17] D. R. Lloyd, T. C. Ward, H. P. Schreiber, *Characterization of polymers and other materials*. Inverse Gas Chromatography, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1989, vol. 391, p. 230.
- [18] E. Papirer, H. Balard, *Inverse gas chromatography: a method for the evaluation of the interaction potential of solid surfaces*, E. Pefferkorn, Ed. Interfacial Phenomena in Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1999, pp. 145-172.
- [19] M. N. Belgacem, A. Gandini, *Inverse gas chromatography as a tool to characterize dispersive and acidbase properties of the surface of fibers and powders*, E. Pefferkorn, Ed. Interfacial Phenomena in Chromatography, Marcel Dekker, New York, 1999, pp. 41-124.
- [20] A. Voelkel, *IGC what is this?* A. Dabrowski, V. A. Tertykh, Eds. Adsorption on New, Modified Inorganic Sorbents, Studies in Surface Science, and Catalysis, Elsevier, Amsterdam, 1996, pp. 465-477.
- [21] A. V. Kiselev, Y. I. Yashin, *Gas-adsorption chromatography*. Plenum Press, New York, 1969.
- [22] J. M. Braun, J. E. Guillet, "Determination of crystallinity of olefin copolymers and polyolefin powders by inverse gas chromatography," *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 13, no. 5, pp. 1119-1131, 1975.
- [23] K. Ito, J. E. Guillet, "Estimation of solubility parameters for some olefin polymers and copolymers by inverse gas chromatography," *Macromolecules*, vol. 12, no. 6, pp. 1163-1167, 1979.
- [24] J. M. Braun, J. E. Guillet, "Inverse gas chromatography in the vicinity of Tg effects of the probe molecule," *Macromolecules*, vol. 9, no. 2, pp. 340-344, 1976.
- [25] M. Evans, R. Newton, "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*, vol. 9, no. 11, pp. 561-566, 1976.
- [26] E. Papirer, H. Balard, Y. Rahmani, A. Legrand, L. Facchini, H. Hommel, "Characterization by inverse gas chromatography of the surface properties of silicas modified by poly (ethylene glycols) and their models (oligomers, diols)," *Chromatographia*, vol. 23, pp. 639-647, 1987.
- [27] E. Papirer, H. Balard, A. Vidal, "Inverse gas chromatography: A valuable method for the surface characterization of fillers for polymers (glass fibres and silicas)," *European Polymer Journal*, vol. 24, no. 8, pp. 783-790, 1988.
- [28] Z. Y. Al-Saigh, P. Munk, "Study of polymer-polymer interaction coefficients in polymer blends using inverse gas chromatography," *Macromolecules*, vol. 17, no. 4, pp. 803-809, 1984.

- [29] A. J. Vukov, D. G. Gray, *Properties of carbon fiber surfaces*. Inverse Gas Chromatography, ACS Symposium Series, 1988, vol. 391, pp. 168–184.
- [30] J. Schultz, L. Lavielle, *Interfacial properties of carbon fiber-epoxy matrix composites*. Inverse Gas Chromatography, ACS Symposium Series, 1989, vol. 391, pp. 185–202.
- [31] J. Anhang, D. G. Gray, “Surface characterization of poly (ethylene terephthalate) film by inverse gas chromatography,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 27, no. 1, pp. 71–78, 1982.
- [32] P. Schmitt, E. Koerper, J. Schultz, E. Papirer, “Characterization, by inverse gas chromatography, of the surface properties of calcium carbonate before and after treatment with stearic acid,” *Chromatographia*, vol. 25, no. 9, pp. 786–790, 1988.
- [33] T. W. Card, Z. Y. Al-Saigh, P. Munk, “Inverse gas chromatography. 2. The role of "inert" support,” *Macromolecules*, vol. 18, no. 5, pp. 1030–1034, 1985.
- [34] G. J. Price, *Calculation of solubility parameters by inverse gas chromatography*. Inverse Gas Chromatography, ACS Symposium Series, 1989, vol. 391, pp. 48–58.
- [35] M. Nardin, E. Papirer, “Relationship between vapor pressure and surface energy of liquids: Application to inverse gas chromatography,” *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 137, no. 2, pp. 534–545, 1990.
- [36] K. Ito, N. Usami, Y. Yamashita, “Synthesis of methyl methacrylate–stearyl methacrylate graft copolymers and characterization by inverse gas chromatography,” *Macromolecules*, vol. 13, no. 2, pp. 216–221, 1980.
- [37] A. Voelkel, B. Strzemiecka, K. Adamska, K. Milczewska, “Inverse gas chromatography as a source of physiochemical data,” *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 10, pp. 1551–1566, 2009.
- [38] M. M. Chehimi, M.-L. Abel, C. Perruchot, M. Delamar, S. F. Lascelles, S. P. Armes, “The determination of the surface energy of conducting polymers by inverse gas chromatography at infinite dilution,” *Synthetic Metals*, vol. 104, no. 1, pp. 51–59, 1999.
- [39] J. B. Donnet, S.-J. Park, H. Balard, “Evaluation of specific interactions of solid surfaces by inverse gas chromatography,” *Chromatographia*, vol. 31, no. 9, pp. 434–440, 1991.
- [40] E. Papirer, E. Brendle, F. Ozil, H. Balard, “Comparison of the surface properties of graphite, carbon black and fullerene samples, measured by inverse gas chromatography,” *Carbon*, vol. 37, no. 8, pp. 1265–1274, 1999.
- [41] T. Hamieh, M.-B. Fadlallah, J. Schultz, “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*, vol. 969, no. 1–2, pp. 37–47, 2002.
- [42] T. J. Bandosz, J. Jagiello, C. B. Andersen, J. A. Schwarz, “Inverse gas chromatography study of modified smectite surfaces,” *Clays and Clay Minerals*, vol. 40, no. 3, pp. 306–310, 1992.

- [43] S. Dong, M. Brendle, J. B. Donnet, "Study of solid surface polarity by inverse gas chromatography at infinite dilution," *Chromatographia*, vol. 28, pp. 496–472, 1989.
- [44] F. Mutelet, J.-N. Jaubert, M. Rogalski, J. Harmand, M. Sindt, J.-L. Mieloszynski, "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*, vol. 112, no. 12, pp. 3773–3785, 2008.
- [45] A.-L. Revelli, L. M. Sprunger, J. Gibbs, J. W. E. Acree, G. A. Baker, F. Mutelet, "Activity coefficients at infinite dilution of organic compounds in trihexyl (tetradecyl) phosphonium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide using inverse gas chromatography," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 54, no. 3, pp. 977–985, 2009.
- [46] M. K. Kozłowska, U. Domańska, M. Lempert, M. Rogalski, "Determination of thermodynamic properties of isotactic poly (1-butene) at infinite dilution using density and inverse gas chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 1068, no. 2, pp. 297–305, 2005.
- [47] E. Papirer, A. Vidal, W. M. Jiao, J. B. Donnet, "Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. II-Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at finite concentration," *Chromatographia*, vol. 23, pp. 279–285, 1987.
- [48] A. Vidal, E. Papirer, W. M. Jiao, J. B. Donnet, "Modification of silica surfaces by grafting of alkyl chains. I-Characterization of silica surfaces by inverse gas-solid chromatography at zero surface coverage," *Chromatographia*, vol. 23, pp. 121–128, 1987.
- [49] F. Thielmann, "Introduction into the characterisation of porous materials by inverse gas chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 1037, no. 1–2, pp. 115–123, 2004.
- [50] P. Mukhopadhyay, H. P. Schreiber, "Aspects of acid–base interactions and use of inverse gas chromatography," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 100, pp. 47–71, 1995.
- [51] A. Voelkel, "Inverse gas chromatography: Characterization of polymers, fibers, modified silicas, and surfactants," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 22, no. 5, pp. 411–439, 1991.
- [52] C. Tisserand, R. Calvet, S. Patry, L. Galet, J. A. Dodds, "Comparison of two techniques for the surface analysis of alumina (Al₂O₃): Inverse Gas Chromatography at Finite Concentration (IGC-FC) and Dynamic Vapor Sorption (DVS)," *Powder Technology*, vol. 190, no. 1, pp. 53–58, 2009.
- [53] Q. Zhou, K. R. Cadwallader, "Inverse gas chromatographic method for measurement of interactions between soy protein isolate and selected flavor compounds under controlled relative humidity," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 52, no. 20, pp. 6271–6277, 2004.
- [54] R. Menzel, A. F. Lee, A. Bismarck, M. S. P. Shaffer, "Inverse gas chromatography of as-received and modified carbon nanotubes," *Langmuir*, vol. 25, no. 14, pp. 8340–8348, 2009.

- [55] J. Y. Y. Heng, D. F. Pearse, F. Thielmann, T. Lampke, A. Bismarck, "Methods to determine surface energies of natural fibres: A review," *Composite Interfaces*, vol. 14, no. 7–9, pp. 581–604, 2012.
- [56] I. M. Grimsey, J. C. Feeley, P. York, "Analysis of the surface energy of pharmaceutical powders by inverse gas chromatography," *Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 91, no. 2, pp. 571–583, 2002.
- [57] I. M. Shillcock, G. J. Price, "Inverse gas chromatography study of poly(dimethyl siloxane)-liquid crystal mixtures," *Polymer*, vol. 44, no. 4, pp. 1027–1034, 2003.
- [58] G. J. Price, S. J. Hickling, I. M. Shillcock, "Applications of inverse gas chromatography in the study of liquid crystalline stationary phases," *Journal of Chromatography A*, vol. 969, no. 1–2, pp. 193–205, 2002.
- [59] G. J. Price, I. M. Shillcock, "Investigation of mesophase transitions in liquid crystals using inverse gas chromatography," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 73, no. 11, pp. 1883–1892, 1995.
- [60] G. J. Price, I. M. Shillcock, "Inverse gas chromatographic measurement of solubility parameters in liquid crystalline systems," *Journal of Chromatography A*, vol. 964, no. 1–2, pp. 199–204, 2002.
- [61] F. Sesigur, D. Sakar, O. Yasa-Sahin, H. Ocak, O. Cankurtaran, B. Bilgin-Eran, F. Karaman, "Thermodynamic and surface characterisation of (s)-5-dodecylcyloxy-2-[[[4-(2 methylbutoxy)phenyl]imino]methethyl]phenol thermotropic liquid crystal by inverse gas chromatography," *Liquid Crystals*, vol. 39, no. 1, pp. 87–97, 2012.
- [62] O. Yazici, H. Ocak, O. Yasa-Sahin, D. Sakar, O. Cankurtaran, F. Karaman, B. B.-E. B, "Investigation of acid–base and surface characteristics of a thermotropic semifluorinated salicylaldimine liquid crystal by inverse gas chromatography," *Liquid Crystals*, vol. 39, no. 12, pp. 1421–1426, 2012.
- [63] C. Yorur-Goreci, F. Cakar, M. Gultekin, O. Cankurtaran, F. Karaman, B. Bilgin-Eran, "Synthesis and surface characterizations of new banana-shaped liquid crystal 4-bromo-1,3-phenylene-bis[4-[4-(10-undecenyloxy)-benzoyloxy]]benzoate," *Liquid Crystals*, vol. 587, no. 1, pp. 28–40, 2013.
- [64] F. Cakar, H. Ocak, E. Ozturk, S. Y. Mutlu, D. Kaya, N. San, O. Cankurtaran, B. Bilgin-Eran, F. Karaman, "Investigation of thermodynamic and surface characterisation of 4-[4-(2-ethylhexyloxy)benzoyloxy]benzoic acid thermotropic liquid crystal by inverse gas chromatography," *Liquid Crystals*, vol. 41, no. 9, pp. 1323–1331, 2014.
- [65] F. Sesigur, D. Sakar, O. Yazici, F. Cakar, O. Cankurtaran, F. Karaman, "Dispersive surface energy and acid-base parameters of tosylate functionalized poly(ethylene glycol) via inverse gas chromatography," *Journal of Chemistry*, vol. 2014, pp. 1–7, 2014.
- [66] I. Erol, F. Cakar, H. Ocak, H. Cankurtaran, O. Cankurtaran, B. Bilgin-Eran, F. Karaman, "Thermodynamic and surface characterisation of 4-[4-((s)-citronellyloxy)benzoyloxy]benzoic acid thermotropic liquid crystal," *Liquid Crystals*, vol. 43, no. 1, pp. 142–151, 2016.

- [67] Ö. Yazıcı, F. Çakar, Ö. Cankurtaran, B. Bilgin-Eran, F. Karaman, "Thermodynamic interactions of 5-decyloxy-2-[[[4-hexyloxyphenyl]imino]methyl]phenol with various solvents," *Journal of Engineering and Natural Sciences*, vol. 27, pp. 39–48, 2009.
- [68] I. M. Shillcock, G. J. Price, "Interactions of solvents with low molar mass and side chain polymer liquid crystals measured by inverse gas chromatography," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 42, pp. 16 405–16 414, 2004.
- [69] F. Ammar-Khodja, S. Guermouche, M. H. Guermouche, E. Rogalska, M. Rogalski, P. Judeinstein, J. P. Bayle, "A thermodynamic approach to understanding liquid crystal selectivity in gas chromatography," *Chromatographia*, vol. 57, no. 3, pp. 249–253, 2003.
- [70] H. Ocak, O. Yazici, B. Bilgin-Eran, O. Cankurtaran, F. Karaman, "Synthesis and characterization of (s)-5-(2-methylbutoxy)-2-[[[4-hexylphenyl]imino]methyl]phenol liquid crystal by inverse gas chromatography," *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol. 2, no. 5, pp. 303–308, 2008.
- [71] O. Yazici, H. Ocak, a. O. C. F. Cakar, B. Bilgin-Eran, F. Karaman, "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*, vol. 2, no. 6, pp. 366–370, 2008.
- [72] F. Cakar, C. Yorur, O. Cankurtaran, B. Bilgin-Eran, F. Karaman, "Synthesis, characterization and retention behavior of 4-(tetradecyloxy)-n-(4-hexyloxyphenyl)-2-hydroxybenzalimine," *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol. 2, no. 6, pp. 374–378, 2008.
- [73] H. Ocak, D. Sakar, F. Cakar, O. Cankurtaran, B. Bilgin-Eran, F. Karaman, "Use of inverse gas chromatography on physicochemical characterization of a new synthesized liquid crystal: (s)-5-(2-methylbutoxy)-2-[[[4-dodecyloxyphenyl]imino]methyl]phenol," *Liquid Crystals*, vol. 35, no. 12, pp. 1351–1358, 2008.
- [74] F. Cakar, O. Yazici, B. Bilgin-Eran, O. Cankurtaran, F. Karaman, "Physicochemical characterization of 5-decyloxy-2-[[[4-hexyloxyphenyl]imino]methyl]phenol liquid crystal by inverse gas chromatography," *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol. 2, no. 12, pp. 871–875, 2008.
- [75] F. Sesigur, D. Sakar, O. Yasa-Sahin, F. Kuruoglu, F. Cakar, M. Mogulkoc, M. Caliskan, O. Cankurtaran, M. Serin, B. Bilgin-Eran, "Electrical and thermodynamical characterization of thermotropic liquid crystal," *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, vol. 5, no. 5, pp. 572–576, 2011.
- [76] Z. Witkiewicz, "Liquid-crystalline stationary phases for gas chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 251, no. 3, pp. 311–337, 1982.

- [77] O. Yasa-Sahin, O. Yazici, B. Karaagac, D. Sakar, O. Cankurtaran, B. Bilgin-Eran, F. Karaman, "A new liquid crystal of considerable value for the separation of closely related solvents by gas chromatography," *Liquid Crystals*, vol. 37, no. 9, pp. 1111–1118, 2010.
- [78] H. Ocak, S. Y. Mutlu, F. Cakar, B. Bilgin-Eran, D. Guzeller, F. Karaman, O. Cankurtaran, "A study of the thermodynamical interactions with solvents and surface characterisation of liquid crystalline 5-((s)-3,7-dimethyloctyloxy)-2-[[[4-(dodecyloxy)phenyl]imino]-methyl]phenol by inverse gas chromatography," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 223, pp. 861–867, 2016.
- [79] S. V. Blokhina, M. V. Ol'khovich, A. V. Sharapova, N. Y. Borovkov, "Thermodynamics of sorption in the binary liquid crystalline system composed of the poly(propyleneimine) dendrimer and p-n-pentyloxy-p-cyanobiphenyl by inverse gas chromatography," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 114, no. 23, pp. 7703–7709, 2010.
- [80] Z. Witkiewicz, *Liquid crystals: applications and uses*. World Scientific Publishing, Singapore, 1991.
- [81] Z. Witkiewicz, J. Mazur, "Liquid-crystal stationary phases in capillary columns," *LC GC*, vol. 8, no. 3, pp. 224–236, 1990.
- [82] A. J. Ashworth, C. F. Chien, D. L. Furio, D. M. Hooker, M. M. Kopečni, R. J. Laub, G. J. Price, "Comparison of static with gas-chromatographic solute infinite-dilution activity coefficients with poly(dimethylsiloxane) solvent," *Macromolecules*, vol. 17, no. 5, pp. 1090–1094, 1984.
- [83] W. R. Summers, Y. B. Tewari, H. P. Schreiber, "Thermodynamic interaction in polydimethylsiloxane-hydrocarbon systems from gas-liquid chromatography," *Macromolecules*, vol. 5, no. 1, pp. 12–16, 1972.
- [84] L. C. Chow, D. E. Martire, "Thermodynamics of solutions with liquid crystal solvents. III. Molecular interpretation of solubility in nematogenic solvents," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 75, no. 13, pp. 2005–2015, 1971.
- [85] G. A. Oweimreen, G. C. Lin, D. E. Martire, "Thermodynamics of solutions with liquid crystal solvents. 9. Gas-liquid chromatographic study of nonmesomorphic solutes in nematic and isotropic n-(p-methoxybenzylidene)-p'-n-butylaniline and p-n-pentyl-p'-cyanobiphenyl," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 83, no. 16, pp. 2111–2119, 1979.
- [86] D. E. Martire, "Molecular theory of selectivity based on solute structure for nematic liquid-crystalline phases in gas-liquid chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 406, pp. 27–41, 1987.
- [87] S. Ghodbane, G. A. Oweimreen, D. E. Martire, "Thermodynamics of solution of non-mesomorphic solutes at infinite dilution in the smectic-A, nematic and isotropic phases of p-n-octyl-p-cyanobiphenyl: A gas-liquid chromatographic study," *Journal of Chromatography A*, vol. 556, no. 1–2, pp. 317–330, 1991.

- [88] G. A. Oweimreen, A. M. AlTawfiq, "Thermodynamics of solution of nonmesomorphic solutes at infinite dilution in the isotropic and nematic phases of p-cyanophenyl p-n-alkylbenzoates," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 42, no. 5, pp. 996–1003, 1997.
- [89] F. Orhun, "Gas chromatography, experimental studies on the flow rate effects of carrier gas and application of the method to hydrocarbon analysis of some natural gases in Turkey," *Maden Tetkik ve Arama Dergisi*, vol. 70, no. 70, pp. 106–141, 1968.
- [90] J. M. Davis, J. C. Giddings, "Statistical theory of component overlap in multicomponent chromatograms," *Analytical Chemistry*, vol. 55, no. 3, pp. 418–424, 1983.
- [91] C. F. Poole, S. A. Schuette, *Chapter 3-Instrumental Requirements of Gas Chromatography*. Contemporary Practice of Chromatography, Elsevier Science, 1984, pp. 145–212.
- [92] S. Ahuja, *Chapter 9-Gas Chromatography*. Chromatography, Separation Science, Separation Science, and Technology, Academic Press, 2003, vol. 4, pp. 133–152.
- [93] J. Bonn, "Improved techniques for sampling and sample introduction in gas chromatography," Licentiate Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, 2008.
- [94] M. A. Mohd, *Advanced Gas Chromatography: Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*. InTech, 2012.
- [95] L. S. Ettre, A. Zlatkis, *The practice of gas chromatography*. Inter-science, New York and London, 1967.
- [96] H. M. McNair, "Gas chromatography equipment-II," *Journal of Chromatographic Science*, vol. 16, no. 12, pp. 578–587, 1978.
- [97] F. L. Bayer, "An overview of chromatographic instrumentation: Problems and solutions," *Journal of Chromatographic Science*, vol. 20, no. 9, pp. 393–401, 1982.
- [98] S. M. Sonchik, "Chromatographic needs of the environmental chemist," *Journal of Chromatographic Science*, vol. 20, no. 9, pp. 402–408, 1982.
- [99] R. Evers, "Development of a liquid chromatography ion trap mass spectrometer method for clinical drugs of abuse testing with automated on-line extraction using turbulent flow chromatography," Doctorate Thesis, School of Pharmacy and Biomedical Sciences, Faculty of Science, University of Portsmouth, 2014.
- [100] D. S. Hage, *Chapter1-Chromatography*, N. Rifai, A. R. Horvath, C. T. Wittwer, Eds. Principles and Applications of Clinical Mass Spectrometry, Elsevier Science, 2018, pp. 1–32.
- [101] E. Forgács, T. Cserhádi, *Chapter 9-Gas Chromatography*. Food Authenticity, Traceability, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology, and Nutrition, 2003, pp. 197–217.
- [102] G. Guiochon, "Clark Hamilton seventy years old," *Chromatographia*, vol. 15, no. 6, p. 333, 1982.

- [103] J. Roeraade, "Factors affecting sample transfer from microlitre syringes," *Journal of Chromatography*, vol. 441, pp. 367–371, 1988.
- [104] G. E. Spangler, "Relationships for modeling the performance of rectangular gas chromatographic columns," *Journal of Microcolumn Separations*, vol. 13, no. 7, pp. 285–292, 2001.
- [105] M. M. Rahman, A. M. A. El-Aty, J.-H. Choi, H.-C. Shin, S. C. Shin, J.-H. Shim, *Chapter 3-Basic Overview on Gas Chromatography Columns*, J. L. Anderson, A. Berthod, V. P. Estévez, A. M. Stalcup, Eds. Analytical Separation Science, John Wiley & Sons, Inc., 2015, pp. 823–834.
- [106] E. Stauffer, J. A. Dolan, R. Newman, *Chapter 8-Gas Chromatography and Gas Chromatography-Mass Spectrometry*. Fire Debris Analysis, Academic Press, 2008, pp. 235–293.
- [107] J. M. Davis, M. Pompe, C. Samuel, "Justification of statistical overlap theory in programmed temperature gas chromatography: Thermodynamic origin of random distribution of retention times," *Analytical Chemistry*, vol. 72, no. 22, pp. 5700–5713, 2000.
- [108] C. F. Poole, *Gas Chromatography | Detectors*. Encyclopedia of Analytical Science, Elsevier, 2016, pp. 135–147.
- [109] A. Zlatkis, C. F. Poole, *Electron Capture. Theory and Practice in Chromatography*. Elsevier, Amsterdam, 1981.
- [110] V. V. Brazhnikov, M. V. Gur'ev, K. I. Sakodynsky, "Thermionic detectors in gas chromatography," *Chromatographic Reviews*, vol. 12, no. 1, pp. 1–41, 1970.
- [111] *Gc detectors ideal detector characteristics: 1. Universal response*. [Online]. Available: <https://slideplayer.com/slide/5872357/> (visited on 04/08/2021).
- [112] T. Feng, M. Sun, S. Song, H. Zhuang, L. Yao, *Chapter 12-Gas chromatography for food quality evaluation*. Evaluation Technologies for Food Quality, Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition, 2019, pp. 219–265.
- [113] D. McMinn, *Chromatography: Gas | Detectors: General (Flame Ionization Detectors and Thermal Conductivity Detectors)*. Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering, Encyclopedia of Separation Science, Academic Press, 2000, pp. 443–447.
- [114] Z. Witkiewicz, P. Słomkiewicz, *Gas Chromatography | Inverse Gas Chromatography*. Encyclopedia of Analytical Science, 2019, pp. 193–201.
- [115] R. Ho, J. Y. Y. Heng, "A review of inverse gas chromatography and its development as a tool to characterize anisotropic surface properties of pharmaceutical solids," *KONA Powder and Particle Journal*, vol. 30, pp. 164–180, 2013.
- [116] S. C. Moldoveanu, V. David, *Chapter 2-Parameters that Characterize HPLC Analysis*. Essentials in Modern HPLC Separations, Elsevier, 2013, pp. 53–83.

- [117] C. Perruchot, a. M.-J. V. M. M. Chehimi, K. Benzarti, "Characterisation of the surface thermodynamic properties of cement components by inverse gas chromatography at infinite dilution," *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 305–319, 2006.
- [118] A. Voelkel, *Chapter 20- Physicochemical Measurements (Inverse Gas Chromatography)*, C. Poole, Ed. Gas Chromatography, Elsevier, 2012, pp. 477–494.
- [119] S. Mohammadi-Jam, K. E. Waters, "Inverse gas chromatography applications: A review," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 212, pp. 21–44, 2014.
- [120] D. R. Williams, *Chapter 5-Inverse Gas Chromatography*, H. Ishida, Ed. Characterisation of Composite Materials: Materials Characterisation Series-Surfaces, Interfaces, Thin Films, Butterworth-Heinemann, 1994, pp. 80–103.
- [121] R. Lebron-Aguilar, J. E. Quintanilla-Lopez, A. M. Tello, A. Fernandez-Torres, J. A. Garcia-Dominguez, "New equation for specific retention volumes in capillary column gas chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 697, pp. 441–451, 1995.
- [122] L. Bonifaci, G. Cavalca, D. Frezzotti, E. Malaguti, G. P. Ravanetti, "Thermodynamic studies on Nylon-6/solvent systems by inverse gas chromatography at elevated temperatures," *Polymer*, vol. 33, no. 20, pp. 4343–4346, 1992.
- [123] G. Mensitieri, G. Scherillo, C. Panayiotou, P. Musto, "Towards a predictive thermodynamic description of sorption processes in polymers: The synergy between theoretical EoS models and vibrational spectroscopy," *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 140, p. 100 525, 2020.
- [124] S. Mohammadi-Jam, "An investigation into the applicability of inverse gas chromatography to mineral flotation," PhD Thesis, Department of Mining and Materials Engineering, McGill University, Montreal, Canada, 2016.
- [125] E. Papirer, H. Balard, *Chapter 2.6-Chemical and morphological characteristics of inorganic sorbents with respect to gas adsorption*, A. Dabrowski, V. A. Tertykh, Eds. Adsorption on New, Modified Inorganic Sorbents Studies in Surface Science, and Catalysis, 1996, vol. 99, pp. 479–502.
- [126] F. M. Fowkes, M. A. Mostafa, "Acid-base interactions in polymer adsorption," *Industrial Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 17, no. 1, pp. 3–7, 1978.
- [127] R. Menzel, A. Bismarck, M. S. P. Shaffer, "Deconvolution of the structural and chemical surface properties of carbon nanotubes by inverse gas chromatography," *Carbon*, vol. 50, pp. 3416–3421, 2012.
- [128] G. M. Dorris, D. G. Gray, "Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 77, no. 2, pp. 353–362, 1980.
- [129] J. Schultz, L. Lavielle, C. Martin, "The role of the interface in carbon fibre-epoxy composites," *The Journal of Adhesion*, vol. 23, no. 1, pp. 45–60, 1987.

- [130] J. B. Donnet, S. J. Park, "Surface characteristics of pitched-based carbon fibers by inverse gas chromatography method," *Carbon*, vol. 29, no. 7, pp. 955–961, 1991.
- [131] B. Shi, Y. Wang, L. Jia, "Comparison of Dorris–Gray and Schultz methods for the calculation of surface dispersive free energy by inverse gas chromatography," *Journal of Chromatography A*, vol. 1218, pp. 860–862, 2011.
- [132] F. M. Fowkes, "Attractive forces at interfaces," *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 56, no. 12, pp. 40–52, 1964.
- [133] C. S. Flour, E. Papirer, "Gas-solid chromatography: Method of measuring surface free energy characteristics of short fibers. 2. Through retention volumes measured near zero surface coverage," *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, vol. 21, no. 2, pp. 666–669, 1982.
- [134] D. J. Brookman, D. Sawyer, "Specific interactions affecting gas chromatographic retention for modified alumina columns," *Analytical Chemistry*, vol. 40, no. 1, pp. 106–110, 1968.
- [135] F. Fowkes, S. Maruchi, "Acid–base interactions in polymer adsorption," *ACS Organic Coatings and Plastic Preprints*, vol. 37, p. 605, 1977.
- [136] R. S. Drago, B. B. Wayland, "A double-scale equation for correlating enthalpies of lewis acid-base interactions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 87, no. 16, pp. 3571–3577, 1965.
- [137] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*. Plenum, New York, 1978.
- [138] V. Gutmann, A. Steininger, E. Wyckera, "Donorstarken in 1,2-diehlorathan," *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, vol. 97, p. 460, 1966.
- [139] Y. Y. Lim, R. S. Drago, "Lewis acidity of antimony pentachloride," *Inorganic Chemistry*, vol. 11, no. 1, pp. 202–204, 1972.
- [140] V. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, "The acceptor number-A quantitative empirical parameter for the electrophilic properties of solvents," *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, vol. 106, pp. 1235–1257, 1975.
- [141] F. L. Riddle, F. M. Fowkes, "Spectral shifts in acid-base chemistry. 1. Van der waals contributions to acceptor numbers," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 112, no. 9, pp. 3259–3264, 1990.
- [142] C. Sun, J. C. Berg, "A review of the different techniques for solid surface acid–base characterization," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 105, pp. 151–175, 2003.
- [143] C. S. Flour, E. Papirer, "Gas-solid chromatography: A quick method of estimating surface free energy variations induced by the treatment of short glass fibers," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 91, no. 1, pp. 69–75, 1983.
- [144] N. E. Moustafa, D. S. El-Desouki, "Inverse gas chromatographic characterization of Porapak Q as an extractant of pollutants from aqueous media," *Chemical Papers*, vol. 63, no. 3, pp. 371–376, 2009.

- [145] H. Kelker, "Verhalten einer optisch anisotropen schmelze als stationäre phase in der gas-flüssigkeits-verteilungschromatographie," *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, vol. 67, no. 3, pp. 698–703, 1963.
- [146] B. Isik, F. Cakar, O. Cankurtaran, "The study on cholesteryl chloroformate liquid crystal for separation of isomers and determination of its surface properties," *Separation Science and Technology*, pp. 1–9, 2021.
- [147] F. Reinitzer, "Beiträge zur kenntnis des cholesterins," *Monatshefte für Chemie*, vol. 9, pp. 421–441, 1888.
- [148] O. Lehmann, "Über fließende krystalle," *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, vol. 4, pp. 462–472, 1889.
- [149] P. Oswald, P. Pieranski, "Nematic and cholesteric liquid crystals: Concepts and physical properties illustrated by experiments," *Taylor & Francis*, p. 7, 2005.
- [150] G. Friedel, "Les états mésomorphes de la matière," *Annales de Physique*, vol. 9, no. 18, pp. 273–474, 1922.
- [151] T. J. Sluckin, D. A. Dunmur, H. Stegemeyer, "Crystals that flow: Classic papers from the history of liquid crystals," *Taylor & Francis*, pp. 163–233, 2004.
- [152] T. Geelhaar, K. Griesar, B. Reckmann, "125 years of liquid crystals-a scientific revolution in the home," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, no. 34, pp. 8798–8809, 2013.
- [153] C. W. Oseen, "The theory of liquid crystals," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 29, pp. 883–900, 1933.
- [154] G. H. Brown, W. G. Shaw, "The mesomorphic state - liquid crystals," *Chemical Reviews*, vol. 57, no. 6, pp. 1049–1157, 1957.
- [155] J. L. Fergason, T. P. Vogl, G. Max, *Thermal imaging devices utilizing a cholesteric liquid crystalline phase material*. US Patent 3,114,836, 1963.
- [156] P. J. Collings, M. Hird, *Introduction to Liquid Crystals Chemistry and Physics*. Taylor & Francis, 1997.
- [157] P.-G. de Gennes, J. Badoz, *Kırılğan Nesneler*. TÜBİTAK Yayınları, 2003.
- [158] P.-G. de Gennes, J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [159] S. Chandrasekhar, *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992.
- [160] D. Adrienko, "Introduction to liquid crystals," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 267, no. 1, pp. 520–541, 2018.
- [161] T. Scharf, *Polarized Light in Liquid Crystals and Polymers*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [162] M.-H. Ho, "Super-conducting liquid crystalline water aligned with collagen fibres in the fascia as acupuncture meridians of traditional Chinese medicine," *Onco Therapeutics*, vol. 3, no. 3–4, pp. 221–236, 2012.
- [163] T. Lee, B. Senyuk, R. P. Trivedi, I. I. Smalyukh, *Optical Microscopy of Soft Matter Systems*, A. Fernandez-Nieves, A. M. Puertas, Eds. Fluids, Colloids and Soft Materials: An Introduction to Soft Matter Physics, John Wiley & Sons, Inc., 2016.

- [164] *Pyris user manual*. [Online]. Available: <https://www.tcd.ie/Physics/research/groups/1d-nanostructures/resources/equipment/DSC-TGA.pdf> (visited on 04/23/2021).
- [165] M. Okumus, "Thermal properties of liquid crystal hexylbenzoic acid/octyloxybenzoic acid mixture," in *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, vol. 1653, 2015, p. 020 080.
- [166] G. A. Bonvallet, "Differential scanning calorimetric study of the nematic liquid crystal 5CB," *Physics Department, The College of Wooster*. Available from: <http://physics.wooster.edu/JrIS/Files/bonvallet.pdf>, 1999.
- [167] A. A. Zaki, M. Hagar, R. B. Alnoman, M. Jaremko, A.-H. Emwas, H. A. Ahmed, "Mesomorphic, optical and DFT aspects of near to room-temperature calamitic liquid crystal," *Crystals*, vol. 10, no. 11, p. 1044, 2020.
- [168] M. E. Brown, *Introduction to Thermal Analysis*, A. Fernandez-Nieves, A. M. Puertas, Eds. Kluwer Academic Publishers, USA, 2004.
- [169] J. Abraham, A. P. Mohammed, M. P. A. Kumar, S. C. George, S. Thomas, *Chapter 8 - Thermoanalytical Techniques of Nanomaterials*, S. M. Bhagyaraj, O. S. Oluwafemi, N. Kalarikkal, S. Thomas, Eds. Woodhead Publishing, 2018.
- [170] Z. Bashir, N. Khan, D. M. Price, "Transition-temperature differences on cooling for a monotropic liquid-crystal polyester observed in DSCs of different design," *Thermochimica Acta*, vol. 319, no. 1–2, pp. 47–53, 1998.
- [171] Y. Z. Zhan, Y. Du, Y. H. Zhuang, *Chapter 4 - Determination of Phase Diagrams Using Equilibrated Alloys*, J.-C. Zhao, Ed. Methods for Phase Diagram Determination, Elsevier Science, 2007.
- [172] M. Gündoğdu, "Sıvı kristallerde yapısal segmentlerin mesomorfik davranışa etkisi," *Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul*, 2018.
- [173] D. Vardar, B. Sezgin, G. Karanlık, H. Ocak, B. B. Eran, "The synthesis and mesomorphism of rod-like liquid crystals with benzyl and cyano terminal group," *20th JCF-Frühjahrssymposium, Konstanz, Germany*, vol. 230, 2018.
- [174] R. Achten, R. Cuypers, M. Giesbers, A. Koudijs, A. T. M. Marcelis, E. J. R. Sudhölter, "Asymmetric banana-shaped liquid crystals with two different terminal alkoxy tails," *Liquid Crystals*, vol. 31, no. 8, pp. 1167–1174, 2004.
- [175] N. Haşhaş, "4-[4-(10 undekeniloksi)benzoiloksi]benzoik asit sıvı kristalinin termodinamik ve yüzey özelliklerinin ters gaz kromatografisi ile belirlenmesi," *Yüksek Lisans Tezi, Kimya Bölümü, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul*, 2019.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ YAYINLAR

Makale

1. E. Balkanlı, F. Çakar, H. Ocak, Ö. Cankurtaran, and B. Bilgin-Eran, "Synthesis and characterization of novel 4-benzyloxyphenyl 4-[4-(n-dodecyloxy) benzoyloxy]benzoate liquid crystal", Turkish Journal of Chemistry, vol. 45, no. 1, pp. 71-81, 2021.

Konferans Bildirisi

1. E. Balkanlı, F. Çakar, Ö. Cankurtaran, B. Bilgin-Eran, ve F. Karaman, "4-[4-(10 Undekeniloksi)Benzoiloksi]Benzoik Asit Sıvı Kristalinin Faz Geçişlerinin, Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin ve Yüzey Özelliklerinin Ters Gaz Kromatografi Metodu ile Belirlenmesi", 31. Ulusal Kimya Kongresi, Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul, 10-13 Eylül 2019.
2. O. Cankurtaran, E. Balkanlı, H. Ocak, F. Çakar, N. Hashas, B. Bilgin-Eran, and F. Karaman, "Investigation of Thermodynamic Characterisation of 4-[4-(10-Undecenylloxy)Benzoyloxy]Benzoic Acid Thermotropic Liquid Crystal by Inverse Gas Chromatography", 20th JCF-Frühjahrssymposium, Konstanz, Germany, 21-24 March 2018.
3. E. Balkanlı, F. Çakar, H. Ocak, O. Cankurtaran, B. Bilgin-Eran, and F. Karaman, "The Separation of Isomers on Liquid Crystal Stationary Phase in Gas Chromatography", 19th JCF-Frühjahrssymposium, Mainz, Germany, 29 March-1 April 2017.

Proje

1. "Ters Gaz Kromatografi Metoduyla Sıvı Kristallerin Termodinamik ve Yüzey Özelliklerinin İncelenmesi, Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristal ve Polimerde Dağıtılmış Sıvı Kristal / Kil Kompozitlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Dielektrik Parametrelerinin Belirlenmesi", FDK-2019-3671, Yükseköğretim Kurumları tarafından destekli bilimsel araştırma projesi, Y.T.Ü BAP, Araştırmacı, 2019.