

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

**MEZOMORFİK ÖZELLİKLERİN TERS GAZ
KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ**

FEYZA SESİGÜR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ÖZLEM CANKURTARAN**

İSTANBUL, 2011

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

**MEZOMORFİK ÖZELLİKLERİN TERS GAZ
KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ**

FEYZA SESİGÜR

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI
FİZİKOKİMYA PROGRAMI**

**DANIŞMAN
PROF. DR. ÖZLEM CANKURTARAN**

İSTANBUL, 2011

T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MEZOMORFİK ÖZELLİKLERİN TERS GAZ
KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ

Feyza SESİGÜR tarafından hazırlanan tez çalışması 23.06.2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Bahire Filiz ŞENKAL
İstanbul Teknik Üniversitesi

Bu araştırma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'nün 2011-01-02-YULAP02 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

ÖNSÖZ

Hem lisans hem de yüksek lisans tezlerimin hazırlanmasında tüm bilgisi ve sevgisiyle beni yönlendiren, birlikte çalıştığımız süre boyunca ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilimsel çalışma yapmanın önemini ve değerini yaşatan hocam Sayın Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN'a, kullanılan sıvı kristali sentezleyen ve sıvı kristallerle ilgili tüm çalışmalara bilgi ve tecrübesiyle yol gösterici olan Sayın Prof. Dr. Belkıs BİLGİN ERAN'a, sıvı kristalin sentezlenmesinde emeği olan Sayın Dr. Öznur YAŞA ŞAHİN'e, deneysel sonuçların yorumlanmasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Ferdane KARAMAN'a, iletkenlik çalışmalarında yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Merih SERİN ve Fizik bölümü yüksek lisans öğrencileri Furkan KURUOĞLU ve Muzaffer MOĞULKOÇ'a ve gerek lisans gerek yüksek lisans tezimde laboratuvar çalışmalarım sırasında hiçbir zaman yardımlarını esirgemeyen, ne zaman başım sıkışsa düşünmeden soluğu yanlarında aldığım Sayın Araş. Gör. Dr. Dolunay ŞAKAR'a ve Sayın Araş. Gör. Fatih ÇAKAR'a, yüksek lisans ve hayatı daha da güzelleştiren sevgili dostlarıma ve tüm hayatım boyunca sevgisini ve desteğini eksik etmeyen, her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2011

Feyza SESİGÜR

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ.....	viii
KISALTMA LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvi
ABSTRACT	xviii
BÖLÜM 1.....	1
GİRİŞ.....	1
1.1 Literatür Özeti.....	1
1.2 Tezin Amacı.....	3
1.3 Hipotez	4
BÖLÜM 2.....	5
SIVI KRİSTALLER.....	5
2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi.....	7
2.2 Katı, Sıvı ve Sıvı Kristaller.....	9
2.3 Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu.....	9
2.4 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	10
2.4.1 Mezofazı Oluşturma Şekline Göre Sıvı Kristaller	10
2.4.1.1 Termotropik Sıvı Kristaller	11
2.4.1.2 Liyotropik Sıvı Kristaller	12
2.4.2 Molekül Geometrilerine Göre Sıvı Kristaller	12
2.4.2.1 Kalamitik Sıvı Kristaller	13
2.4.2.2 Kiral Mezofazlar	17
2.4.2.3 Diskotik Sıvı Kristaller	19
2.5 Sıvı Kristalleri İnceleme Metodları.....	19
2.5.1 Polarizasyon Mikroskobu.....	19

2.5.2	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	21
2.5.3	X-Ray Difraksiyon Cihazı	23
2.6	Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri	24
2.6.1	Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri.....	24
2.6.2	Sıvı Kristallerin Elektriksel Özellikleri.....	26
2.6.3	Sıvı Kristallerin Esneklik ve Akışkanlık Özellikleri.....	26
BÖLÜM 3		27
TERS GAZ KROMATOĞRAFI METODU (TGK)		27
3.1	Gaz Kromatografisi	27
3.2	Ters Gaz Kromatografisi	28
3.2.1	Ters Gaz Kromatografisi Teorisi	28
3.2.1.1	Ters Gaz Kromaografisi Metodu ile Termodinamik Etkileşimlerin Belirlenmesi.....	28
3.2.1.2	Ters Gaz Kromaografisi Metodu ile Yüzey Parametrelerinin Belirlenmesi.....	31
3.2.2	Sıvı Kristallerin İzomerleri Ayırma Gücünün Ters Gaz Kromatografisi ile Belirlenmesi	35
BÖLÜM 4		37
ELEKTRİKSEL İLETKENLİK.....		37
4.1	İletkenlik ve Elektriksel İletkenlik	37
BÖLÜM 5.....		41
DENEYSEL ÇALIŞMA.....		41
5.1	Kullanılan Kimyasallar.....	41
5.1.1	DMPIMP'nin Sentezi.....	41
5.1.2	Yöntem	42
5.2	Kullanılan Cihazlar	43
5.2.1	Polarizasyon Mikroskobu.....	43
5.2.2	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)	43
5.2.3	Gaz Kromatografi Cihazı	43
5.2.3.1	Taşıyıcı Gaz.....	43
5.2.3.2	Örnek Giriş	44
5.2.3.3	Kolon.....	44
5.2.3.4	Dedektör	45
5.2.3.5	Kaydedici	47
5.2.4	Elektriksel iletkenlik Ölçümleri.....	47
5.2.4.1	Ölçüm İçin Örneğin Hazırlanması.....	47
BÖLÜM 6.....		49
SONUÇ VE ÖNERİLER.....		49
6.1	Mezomorfik Özellikler	49
6.2	DMPIMP Sıvı Kristalinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK ile İncelenmesi.....	50
6.3	DMPIMP Sıvı Kristalinin Yüzey Özelliklerinin TGK İle İncelenmesi	59

6.4	DMPIMP' nin Elektriksel Karakterizasyonu.....	64
-----	---	----

SİMGE LİSTESİ

A	Yüzey alanı
AN^*	Akseptör sayısı
B_{11}	Çözücünün ideallikten sapmasının buhar fazı düzeltmesi olarak kullanılan ikinci virial katsayı
DN	Donör sayısı
d	Sıvı kristalin yoğunluğu
E	Sıvı kristalin tekrarlanan grubunda mevcut grupların molar çekim sabitleri
E	Elektrik alan
E_a	Aktivasyon enerjisi
ΔE_v	Molar buharlaşma enerjisi
$\epsilon_{\parallel}$	Paralel yönde ölçülen dielektrik sabiti
$\epsilon_{\perp}$	Dik yönde ölçülen dielektrik sabiti
ΔG	Serbest enerji
ΔG_A	Adsorpsiyon serbest enerjisi
ΔG_A^D	Dispersiyon serbest enerjisi
ΔG_A^S	Spesifik serbest enerji
$\Delta G_{A[CH_2]}$	Metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisi
ΔH_v	Molar buharlaşma entalpisi
ΔH_A^S	Lewis asit-baz etkileşimlerinin adsorpsiyon entalpisi
$\Delta \bar{H}_1^{\infty}$	Çözücülerin sonsuz seyreltikteki kısmi molar karışma ısısı
$\Delta \bar{H}_v$	Karışma molar buharlaşma ısısı
$\Delta \bar{H}_s$	Çözücünün kısmi molar sorpsiyon ısısı
ΔH_a^{sp}	Adsorpsiyon entalpisi
$\Delta \bar{H}_{VL}$	Çözücülerin literatürden hesaplanan molar buharlaşma ısıları
I	Akın taşıyan iletken
J	Basınç düzeltme faktörü
J	Akım yoğunluğu
K_A	Lewis asit sabiti
K_B	Lewis baz sabiti
M	Yinelenen birimin molekül ağırlığı

M_1	Çözücünün molekül ağırlığı
N_A	Avagadro sayısı
P_i	Gazın kolondan çıkış basıncı
P_o	Gazın kolona giriş basıncı
P_1^0	Çözücünün buhar basıncı
P_1^*	Karakteristik basınç
$\tilde{P}$	İndirgenmiş basınç
R	İdeal gaz sabiti
Q_{12}	Değişim entropi parametresi
Q	Bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi
ΔS	Entropi değişimi
ΔS_A^S	Lewis asit-baz entropisi
T	K cinsinden sıcaklık
T^*	Karakteristik sıcaklık
$\tilde{T}$	İndirgenmiş sıcaklık
t_A	Hava için alıkonma zamanı
T_f	Termometreden okunan ortam sıcaklığı
t_R	Çözücü için alıkonma zamanı
w	Kolona doldurulan sıvı kristalin toplam kütlesi
χ	Sıvı kristal-çözücü etkileşim parametresi
X_{12}	Değişim entalpi parametresi
χ_{12}^∞	Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametresi
$\bar{X}_{12}$	Hal denklemi teorisindeki etkin değişim enerji parametresi
χ_{12}^*	Çözücülerin DMPIMP üzerinde hal denklemi etkileşim parametresi
χ_h^*	Entalpik etkileşim parametresi
V_1	Sıvının molar hacmi
V^*	Karakteristik hacim
v_{1r}	Çözücünün indirgenmiş hacmi
V_1^0	Çözücünün molar hacmi
V_g^0	Spesifik alıkonma hacmi
V_N	Çözücünün polimer üzerindeki net alıkonma hacmi
$V_{N,n}$	Zincirinde n tane C atomu bulunduran alkanın net alıkonma hacmi
$V_{N,n+1}$	Zincirinde n+1 tane C atomu bulunduran alkanın net alıkonma hacmi
v_2	Sıvı kristal hacim fraksiyonu
v_{2r}	Sıvı kristalin indirgenmiş hacmi
Ω	Direnç
Ω_1^∞	Sonsuz seyreltikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı
γ_s	Serbest yüzey enerjisi
γ_s^D	Serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni

γ_s^S	Serbest yüzey enerjisinin spesifik bileşeni
γ_L^D	Absorplayıcının serbest yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni
$\gamma_L[CH_2]$	Metilen grubunun yüzey serbest enerjisi
$a[CH_2]$	Bir metilen grubunun kapladığı yüzey alanı
α_p	Çözünenin absorplayıcı molekül tarafından işgal edilen bölge (sabit)
α_2	Sıvı kristalin termal genleşme katsayısı
σ	İletkenlik katsayısı
σ_D	Karanlıktaki iletkenlik
σ_0	Eksponansiyel faktör

KISALTMA LİSTESİ

Ac	Aseton
B	Benzen
Ch	Kloroform
ClB	Klorbenzen
D	Dekan
DEE	Dietileter
DKM	Diklorometan
DMPIMP	5-Dodesiloksi-2-[[[4-(S)-(2-Metilbutoksi)Fenil]İmino]Metil]Fenol
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
EA	Etilasetat
GK	Gaz Kromatografisi
Hk	Hekzan
Hp	Heptan
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografi
iBAc	İzobutil asetat
iBAI	İzobutil alkol
K	Kristal
LCD	Sıvı Kristal Ekran
M ⁺	Moleküler iyon piki
N	Nonan
N*	Kiral nematik faz
nBAc	n-Butil asetat
nBAI	n-Butil alkol
O	Oktan
P _s	Polarizasyon
PB	n-Propilbenzen
PM	Polarizasyon Mikroskobu
Sm	Smektik faz
SmC*	Kiral smektik C fazı
T _c	Sıvı kristalin berraklaşma sıcaklığı
T _m	Sıvı kristalin erime noktası
tBAc	Tersiyer butil asetat
tBAI	Tersiyer butil alkol
TGK	Ters Gaz Kromatografisi
THF	Tetrahidrofur

XRD

X-Ray Difraksiyon Cihazı

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 Maddenin halleri ve aralarındaki geçişler	5
Şekil 2. 2 Katı, sıvı kristal ve sıvı yapıların gösterimi	6
Şekil 2. 3 Kalamitik bir sıvı kristalin gösterebileceği fazlar	7
Şekil 2. 4 Bir LCD ekran	8
Şekil 2. 5 Mesofazın oluşum sebeplerine göre sıvı kristallerin sınıflandırılması	11
Şekil 2. 6 Molekül geometrilerine göre sıvı kristallerin sınıflandırılması.....	13
Şekil 2. 7 Bir kalamitik sıvı kristalin şematik gösterimi	14
Şekil 2. 8 Kalamitik sıvı kristallerin yapısal formüllerine örnekler	14
Şekil 2. 9 Nematik mesofaz tekstürü.....	15
Şekil 2. 10 Smektik fazın moleküler düzeni	15
Şekil 2. 11 Smektik A mesofaz tekstürü	16
Şekil 2. 12 Smektik C mesofaz tekstürü.....	17
Şekil 2. 13 Smektik B mesofaz tekstürü.....	17
Şekil 2. 14 Kolesterik fazda adım uzunluğu ve heliksel dönme	18
Şekil 2. 15 Polarizasyon mikroskopunun genel görünümü	20
Şekil 2. 16 Örnek bir DSC termogramı	22
Şekil 2. 17 Oktiloksisianobipentil maddesinin DSC termogramı	23
Şekil 2. 18 Dielektrik sabiti uygulanan alan ile sıvı kristal madde arasındaki etkileşim	25
Şekil 4. 1 İletkenliğin sınıflandırılması	38
Şekil 4. 2 Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri	39
Şekil 5. 1 Gaz kromatografi cihazı.....	46
Şekil 5. 2 Gümüş/sıvı kristal/ gümüş sandviç modeli örneğinin (a) üstten, (b) yandan ve (c) 3 boyutlu görüntüsü (1. Gümüş alt elektrot, 2. Örnek, 3. Gümüş üst elektrot, 4. Cam altlık).....	48
Şekil 5. 3 Karanlık iletkenlik ölçümlerinde kullanılan kriyostat sistemi (1. Sıvı azot bölmesi, 2. Kalem ısıtıcı, 3. Isı iletim sıvısı (Ga-In), 4. Isıl çift, 5. Polimer örneği, 6. Ön ve arka pencereler, 7. Elektriksel bağlantılar)	48
Şekil 6. 1 DMPIMP sıvı kristalinin geçiş sıcaklıkları (°C) ve entalpi değerleri ΔH (kJ mol ⁻¹)	49
Şekil 6. 2 DMPIMP'nin DSC Termogramı	50
Şekil 6. 3 DMPIMP'nin PM Tekstürü.....	50
Şekil 6. 4 DMPIMP üzerinde nBAC, tBAC, iBAC çözücülerinin alıkonma diyagramı ...	52
Şekil 6. 5 DMPIMP üzerinde nBAL, tBAL, iBAL çözücülerinin alıkonma diyagramı	52
Şekil 6. 6 DMPIMP üzerinde B, PB, ClB çözücülerinin alıkonma diyagramı	53
Şekil 6. 7 DMPIMP üzerinde çalışılan nonpolar çözücülerin 40-60°C aralığında net alıkonma diyagramı	60

Şekil 6. 8 DMPIMP üzerinde çalışılan polar çözücülerin 40-60° C aralığında net alıkonma diyagramı	60
Şekil 6. 9 DMPIMP için $RT \ln V_N$ değerlerine karşılık karbon sayısı	61
Şekil 6. 10 DMPIMP 313K' deki TGK datası.....	62
Şekil 6. 11 $\Delta H_a^{sp} / AN^*$ 'a karşı DN/AN* grafiği.....	64
Şekil 6. 12 Al / DMPIMP / Al yapısı için elektriksel iletkenlik	65

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 3. 1 Çalışılan çözücüler için literatürden hesaplanan $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri	33
Çizelge 3. 2 Kullanılan polar çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, AN^* ve DN değerleri	33
Çizelge 6. 1 Çalışılan çözücülerin DMPIMP üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0	51
Çizelge 6. 2 Kullanılan izomerlerin kimyasal formülleri ve kaynama noktaları	53
Çizelge 6. 3 Sıvı kristalin v_2 ve Sıvı kristalin v_2 ve α_2 değerleri	54
Çizelge 6. 4 Çalışılan çözücülerin DMPIMP üzerinde Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞	54
Çizelge 6. 5 Çalışılan çözücülerin DMPIMP üzerinde hal denklemi etkileşim parametresi χ_{12}^*	55
Çizelge 6. 6 Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Etkin Değişim Enerji Parametreleri, $\bar{X}_{12}$	56
Çizelge 6. 7 Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için Entalpik Etkileşim Parametresi, χ_h^* ..	56
Çizelge 6. 8 Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Değişim Entalpi Parametreleri X_{12}	57
Çizelge 6. 9 Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Değişim Entropi Parametreleri, Q_{12}	57
Çizelge 6. 10 Çalışılan çözücülerin DMPIMP üzerinde sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları Ω_1^∞	58
Çizelge 6. 11 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ $\llcorner cal/mol \rceil$ sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ $\llcorner cal/mol \rceil$ molar buharlaşma, $\Delta\bar{H}_v$ $\llcorner cal/mol \rceil$ ve literatürden hesaplanan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{VL}$ $\llcorner cal/mol \rceil$	59
Çizelge 6. 12 DMPIMP için $\gamma_L[CH_2]$, $\Delta G_{A[H_2]}$ ve γ_S^D değerleri	61
Çizelge 6. 13 Çalışılan sıcaklık aralığında çözücülerin Fowkes metoduyla hesaplanan γ_S^D değerleri	62
Çizelge 6. 14 DMPIMP ve polar çözücüler arasında spesifik etkileşimlerdeki serbest enerji değişimi ΔG_A^S (kJ/mol)	63
Çizelge 6. 15 Polar çözücülerin DMPIMP üzerindeki adsorpsiyonundan hesaplanan entalpi entalpi - ΔH_A^S ve entropi ΔS_A^S değerleri	63

ÖZET

MEZOMORFİK ÖZELLİKLERİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ İLE İNCELENMESİ

Feyza SESİGÜR

Kimya Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

Bu çalışmada, ilk olarak ters gaz kromatografi metodu ile 40-110⁰C sıcaklık aralığında n-butil asetat (nBAC), t-butil asetat (tBAC), izo-butil asetat (iBAC), n-butil alkol (nBAL), t-butil alkol (tBAL), izo-butil alkol (iBAL) izomerleri ve 90-110⁰C sıcaklık aralığında benzen (B), n-propil benzen (PB) ve klorbenzen (ClB) çözücüleri ile mezomorfik özellik gösteren 5-Dodesiloksi-2-[[[4-(S)-(2-Metilbutoksi)Fenil]-İmino]Metil]Fenol sıvı kristalinin (DMPIMP) alıkonma diyagramları incelendi ve sıvı kristalin seçiciliği test edildi. Diyagramdaki eğim değişimlerinden sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları belirlendi. Daha sonra spesifik alıkonma hacmi kullanılarak Flory-Huggins sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞} , hal denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^* , etkin enerji değişim parametreleri, $\bar{X}_{12}$, değişim entalpi parametreleri, X_{12} , değişim entropi parametreleri, Q_{12} , sonsuz seyretiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları, Ω_1^{∞} , çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta\bar{H}_s$, çözücülerin sonsuz seyretiklikteki kısmi molar karışma ısıları, $\Delta\bar{H}_1^{\infty}$, çözücülerin molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_v$ belirlendi.

İkinci olarak, adsorpsiyonun termodinamik parametreleri, (serbest enerji, ΔG_A^S entalpi, ΔH_A^S ve entropi, ΔS_A^S), sıvı kristalin dağıtıcı yüzey enerjileri, γ_S^D , asit, K_A ve baz sabitleri, K_D , hesaplandı.

Hesaplanan K_A ve K_D sabitlerine göre 5-Dodesiloksi-2-[[[4-(S)-(2-Metilbutoksi)Fenil]-İmino]Metil]Fenol sıvı kristalinin yüzeyinin bazik yapıda olduğu bulundu.

Seçilen çözücülerle termodinamik etkileşimleri incelenen ve yüzey özellikleri belirlenen sıvı kristaller için TKG'nın uygun bir yöntem olduğu belirlenmiştir.

Son olarak, 5-Dodesiloksi-2-[[[4-(S)-(2-Metilbutoksi)Fenil]-İmino]Metil]Fenol'ün elektriksel iletkenliği sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldü ve sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları iletkenlik ölçümlerinden bulundu.

Anahtar Kelimeler: Ters gaz kromatografisi, sıvı kristal, faz geçiş sıcaklığı, termodinamik etkileşim parametresi, yüzey enerjisi, adsorpsiyon termodinamik parametreleri, asit ve baz sabitleri, sıvı kristalin iletkenliği.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF MESOMORPHIC PROPERTIES BY INVERSE GAS CHROMATOGRAPHY

Feyza SESİGÜR

Department of Chemistry

MSc. Thesis

Advisor: Prof. Dr. Özlem CANKURTARAN

In this study, firstly the retention diagram of the liquid crystalline material 5-dodesiloksi-2-[[[4-(s)(2-methylbutoksi)fenil]imino]methyl] phenol which has mesomorphic properties for the isomers n-butyl acetate, tert-butyl acetate, iso-butyl acetate, n-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, iso-butyl alcohol in the temperature range of 40-110°C and benzene, n-propyl benzen and chloro benzene in the temperature range of 90-110°C were obtained by inverse gas chromatography method and selectivity of liquid crystalline material was tested. The phase transition temperatures of liquid crystal were determined from the slope changes on the diagram. Then, by means of specific retention volume, V_g^0 , the as Flory-Huggins liquid crystal-solvent interaction parameters, χ_{12}^∞ , hard-core liquid crystal -solvent interaction parameters, χ_{12}^* , effective exchange energy parameters $\bar{X}_{12}$, exchange enthalpy parameters X_{12} , exchange entropy parameters, Q_{12} , the weight fraction activity coefficient of solvents at infinite dilution, Ω_1^∞ , partial molar heat of sorption, $\Delta\bar{H}_s$ partial molar heat of mixing at infinite dilution, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar heat of vaporization of solvents, $\Delta\bar{H}_v$ were determined.

Second, thermodynamic parameters of adsorption (free energy, ΔG_A^S , enthalpy, ΔH_A^S and entropy, ΔS_A^S), dispersive components of the surface energies, γ_s^D and the acid,

K_A and base, K_D constants were calculated. According to the calculated K_A and K_D parameters it was found that the surface of 5-dodesiloksi-2-[[[4-(s)(2-methylbutoksi)fenil]imino]methyl] phenol was basic character.

IGC was determined as a convenient method for characterizing the surface properties and investigating the thermodynamic interactions of liquid crystal with the selected solvents.

Last, the electrical conductivity of pure 5-dodesiloksi-2-[[[4-(S)-(2-Metilbutoksi)Fenil]-İmino]Metil]Fenol were investigated as a function of temperature and it was found the phase transition temperatures of liquid crystalline material by conductivity measurements.

Key words: Inverse gas chromatography, liquid crystal, phase transition temperature, thermodynamic interaction parameter, surface energy, adsorption thermodynamic parameters, acid and base constants, conductivity of liquid crystal.

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Sıvı kristaller simetri ve yapı bakımından katı ve izotropik sıvı arasında kendine özgü bir yapı gösterir. Kafes ve moleküler lineerlik gibi termotropik kalamitik mezomorfik özellik, aromatik veya alifatik grupların mezojenik çekirdek içerisinde bir araya gelmesiyle elde edilebilen birkaç farklı moleküler özellik ile ilişkilendirilebilir. Çubuksu termotropik sıvı kristaller optoelektronik cihazlarda, mobil iletişimde, bilgi teknoloji sistemlerinde geniş bir kullanım alanına sahiptir [1], [2].

Termotropik mezogenlerin geniş bir sınıfını oluşturan salisilaldiminler, nispeten yeni sıvı kristal materyallerdir. Bu maddeler alışılmamış yapısal özelliklere sahiptirler ve termotropik mono- veya polimorfizm ve fotokromik özellik gösterirler. Kiral sıvı kristallerin mezojenik davranışı moleküllerindeki kiral kısımlara bağlıdır. Kiral olmayan mezojenler tarafından meydana gelen mezofazlarda kirallık, yeni sarmal fazların ve üç boyutlu simetrilerin oluşmasını sağlar [3].

Gaz Kromatografi yöntemi ile gaz, sıvı veya kolay uçucu katı madde karışımlarının analizleri yapılır. Uçucu bir madde karışımını oluşturan bileşenlerin birbirinden ayrılıp tayin edilmesi amacıyla karışım, inert bir taşıyıcı gaz içine buharlaştırılır. Buharlaştıran örnek kolondan geçerken hareketli faz ile sabit faz arasında bir dağılıma uğramaktadır. Buhar fazındaki maddeler durucu faz içinde veya yüzeyinde farklı sürelerde tutunurlar, kolonun diğer ucundan farklı zamanlarda çıkarlar, kolon çıkışındaki dedektör tarafından tespit edilerek bir sinyale dönüştürülürler ve kaydediciye aktarılırlar. Kaydediciden alınan kromatogram bir veya birden çok pikten oluşur [4].

Ters gaz kromatografisi (TGK) ile gaz kromatografisinin sistemi aynıdır. Ancak amaçları farklıdır.

Gaz kromatografisinde sabit faz, özellikleri bilinen, hareketli fazla sürüklenen ise araştırılan maddedir. Ancak ters gaz kromatografisinde sabit faz özelliği bilinmeyen, hareketli fazla sürüklenen ise özellikleri bilinen maddelerdir. Çözücü hareketli faz ile birlikte sabit faza sürüklenir ve sabit fazın özelliğine göre orada bir süre tutulur. Bu süreye alıkonma süresi denir. Alıkonma süresi yardımıyla spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 hesaplanır. V_g^0 değerlerinden alıkonma diyagramları çizilir ve bu diyagramlardan yararlanılarak araştırılan maddenin fizikokimyasal özellikleri incelenir[5].

Uçucu olmayan çeşitli materyallerin fizikokimyasal özellikleri TGK yöntemiyle birçok grup tarafından çalışılmıştır. TGK yöntemiyle polimer, sıvı kristal, sıvı kristal polimer, fiber gibi pek çok maddenin karakterizasyonunun yapıldığı görülmektedir[6], [7]. Ayrıca TGK yöntemi motor yağlarının karakterizasyonunda da kullanmış ve yağ endüstrisinde standart analitik metodların geliştirilmesinde önemli bir metod olarak açıklamıştır [8].

Polimer ve sıvı kristal polimer sistemlerinin camsı geçiş sıcaklıkları, çözünürlük parametreleri, termodinamik etkileşim parametreleri bu yöntemle tayin edilebilir [9-19].

Materyallerin yüzey özelliklerinin belirlenmesinde genellikle yüzeylerini ve asit baz özelliklerini tanımlayan parametreler kullanılır. Adsorpsiyon sırasındaki entalpi değişimi, entropi değişimi, serbest entalpi değişimi ve denge sabiti belirlenerek adsorpsiyon olayı termodinamik olarak TGK yöntemiyle incelenebilir [20-27].

Polimerde saçılmış sıvı kristal sistemlerinin boyalarda ve yüzey kaplamada kullanımı oldukça yaygınlaşmıştır [9]. TGK yöntemiyle bu tür sistemlerin çözünürlük parametreleri hesaplanabilir. Ana zincir likid kristal polimer olan-bifenil bazlı organik poliesterin geçiş sıcaklıkları ve fizikokimyasal parametreleri de bu yöntemle çalışılmıştır [28].

Fiberlerin de yüzey özellikleri bu yöntemle incelenebilir [29-35].

Son zamanlarda sıvı kristallerin termodinamik etkileşim parametreleri, karakterizasyonu ve yüzey özellikleri de bu yöntemle belirlenmiştir [36-39].

Aynı zamanda, sıvı kristallerin elektriksel iletkenliği ile ilgili çalışmalar da yapılmıştır [40-42]. Ancak sıvı kristallerin faz geçiş sıcaklıklarının elektriksel iletkenliğin ölçülmesiyle ilgili sadece literatürde bir çalışmaya rastlanmıştır [43].

1.2 Tezin Amacı

TGK, polimerlerin fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesinde kullanılan kolay, hızlı ve ekonomik bir metottur. Ölçümlerin sonsuz seyreltiklikte yapılmasından dolayı kullanılan çözücü miktarı diğer metotlara göre çok azdır. Son yıllarda yapılan çalışmalar göstermiştir ki doğru koşullar altında kaydedilen ölçümler termodinamik denge bilgilerini tam olarak verebilmektedir. TGK yöntemiyle, alıkonma hacminin ölçülmesi, polimer-çözücü etkileşimleri ve onların çözücünün yapısına, sıcaklığına bağlılığı hakkında sağlıklı bilgiler verir. Bu metodun sıvı kristallere uygulanması henüz yenidir ve bu konuda literatürde çok az çalışma mevcuttur. Son yıllardaki çalışmalarda ve özellikle grubumuzdaki araştırmalarda sıvı kristaller için de alıkonma diyagramlarından benzer şekilde faz geçiş sıcaklıkları belirlenmekte ve bu sıcaklıkların üstünde sıvı kristal-çözücü etkileşimleri hakkında bilgiler elde edilebilmektedir [44].

Kiral sıvı kristaller elektro-optik özellikleri ve teknolojik uygulamalarından dolayı ilgi çekici materyallerdir. Mesofaz çeşitliliğini sağlayan kiral merkez genellikle molekülün terminal zincirinde bulunur. Bu çalışma kapsamında ilk olarak termotropik enansiyotropik mesofaz gösteren 5-dodesiloksi-2-[[[4-(S)-(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol sentezlendi. Daha sonra mezomorfik özellik gösteren sıvı kristal materyalin faz geçiş sıcaklıkları ve izomerleri ayırma gücü, ters gaz kromatografi metoduyla çalışıldı.

TGK, polimerlerin karakterizasyonunda, özellikle onların Lewis asit-baz özelliklerini belirlemede ve termodinamik davranışlarını incelemeye kullanılan yaygın bir yöntem olmuştur [45]. Yüzey yapısı, yüzey enerjisinin dağılımı ve/veya asit baz özelliklerini belirten parametreler ile karakterize edilir. Yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni γ_s^D yüzeyin elektron alma ya da verme yeteneğini gösteren parametreler materyallerin yüzey özelliklerini belirlemek için kullanılır.

Bu yüzey karakteristikleri, polimerler, silikatlar, mineraller vb. malzemelerin yüzeylerinin, özellikle kimyasal modifikasyon, oksidasyon, plazma vb. işlemleri sırasında olan değişimlerin gözlenmesinde kullanılabilir [46]. Bu çalışmada yeni sentezlenen DMPIMP sıvı kristalinin yüzey özellikleri araştırıldı.

Son olarak sıvı kristalden ince filmler hazırlandı ve elektriksel iletkenlikleri ölçüldü. Sıvı kristallerin elektriksel iletkenlikleri ile ilgili bilgiler literatürde çok azdır.

Bu çalışmada sentezlenen sıvı kristal materyalin elektriksel iletkenliği ile ilgili çalışma literatürde bulunamamıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada yeni sentezlenen DMPIMP sıvı kristalinin çeşitli özellikleri bu tezde ilk kez çalışıldı ve literatüre kazandırıldı.

1.3 Hipotez

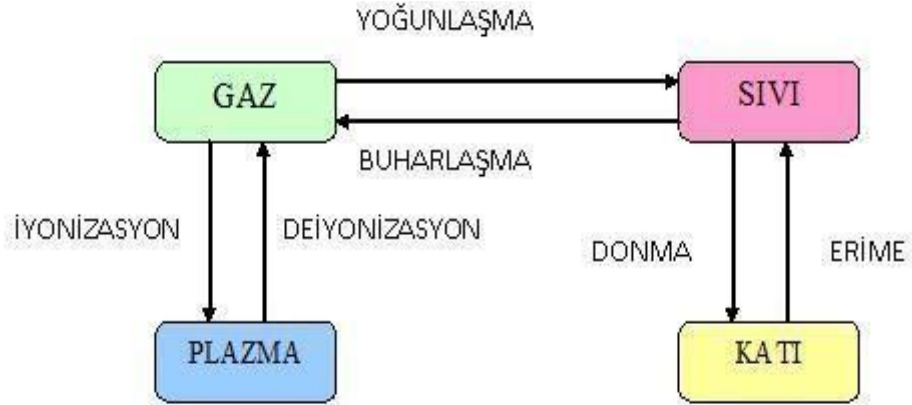
Ters gaz kromatografisi (TGK) sıvı kristaller dahil birçok sistemin fizikokimyasal özelliklerini geniş bir alanda araştırmak için kullanılır. Kullanılan ölçümler sonsuz seyreltiklikte yapıldığından dolayı kullanılan çözücü miktarı diğer metodlara göre çok azdır. TGK tekniğinde, gaz kromatografi tekniğinin tersine durucu faz incelenen fazdır. Sıvı kristal için de durum aynıdır. Sıvı kristaller için alıkonma diyagramlarından benzer şekilde faz geçiş sıcaklıkları belirlenebilir ve bu sıcaklıkların üstünde sıvı kristal-çözücü etkileşimleri, altında ise yüzey özellikleri hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilebilir. Bu çalışmada öncelikle ters gaz kromatografi metodu kullanılarak yeni sentezlenmiş DMPIMP sıvı kristalinin termodinamik özellikleri, faz geçiş sıcaklıkları, izomerleri ayırma güçleri ve yüzey özellikleri ilk kez çalışıldı ve literatüre kazandırıldı. Ayrıca sıvı kristalin iletkenlik deneyleri ile faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi ile ilgili literatürde çok az sayıda makaleye rastlanmıştır. Bu çalışmada da iletkenlik deneyleri ile sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları belirlendi.

Yöntemin güvenilirliği için başka çalışmalara da ihtiyaç vardır ve bu çalışma sıvı kristalin iletkenlik deneyleri ile faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi konusunda bir metod geliştirmeye yardımcı olacaktır.

BÖLÜM 2

SIVI KRİSTALLER

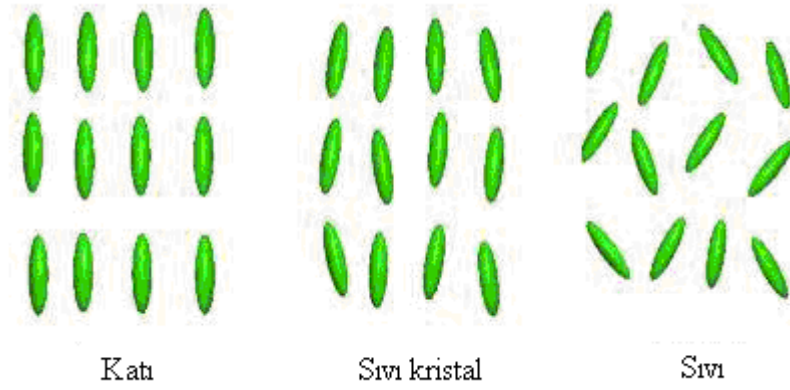
Maddenin 4 hali vardır; katı, sıvı, gaz ve plazma. Maddenin bu fazlar arasında geçişi şu şekilde özetlenir; bir katı ısıtılırsa erir ve sıvı haline geçer. Sıvıyı ısıtırsak gaz olur, gazdan sonra da plazma hali meydana gelir. Şekil 2.1’ de maddenin halleri ve aralarındaki geçişler görülmektedir.



Şekil 2. 1 Maddenin halleri ve aralarındaki geçişler

Kristal katılarda, maddenin belirli bir geometrik şekli vardır ve atomlar bu şekil içinde düzenli olarak dizilmişlerdir. Kristaller kafesleri içinde hem pozisyonel hem de yönelimsel olarak sabit bir şekilde sıralanmışlardır.

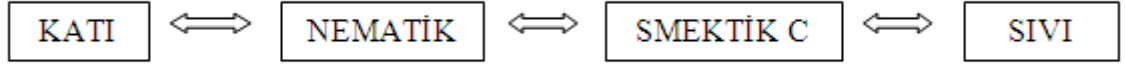
Kristallerde molekül içi titreşimler çok azdır. Oysa sıvılarda, moleküllerin sabit bir düzenleri yoktur. Moleküllerin ne düzenli bir şekilleri ne de belli bir moleküler eksenleri vardır. Gelişi güzel sıralanmışlardır ve sürekli yer değiştirirler. Yapılan araştırmalar sonucu ise bazı maddelerin hem sıvılardan daha fazla moleküler düzenlenmeye sahip oldukları hem de kristallerin genel özelliklerini taşımadıkları saptanmıştır. İşte böyle ara fazda bulunan tüm maddelere **Sıvı Kristal** denilmiştir. Sıvı kristal fazın diğer bir adı da **mesogen**'dir. Bu durumda sıvı kristal faz maddenin özel bir hali olarak tanımlanabilir [47].



Şekil 2. 2 Katı, sıvı kristal ve sıvı yapıların gösterimi

Sıvı kristaller, katı ya da sıvı değildir. Bazı yönleriyle katı bazı yönleri ile sıvı özellik gösterirler. Difüze olma, yani yoğunluğu fazla olan yerden düşük olan yere geçme özelliği açısından sıvılara benzerler. Ancak moleküllerin yönelimsel (oryantasyonel) ve pozisyonel olarak düzenlenmesi özelliği ile kristallere benzerler. Bazı sıvı kristaller, kristallere çok yakındırlar. Aralarındaki en önemli fark ise kristaller çok fazla pozisyonel düzene sahiptirler; ancak ısı aldıklarında bu aşırı pozisyonel düzenlilikleri, enerji almaları sebebiyle bozulur ve sonunda sıcaklığı gizli sıcaklık noktasına geldiğinde ise kristal olma özelliğinden saparak sıvı kristal haline gelirler. Katıdan sıvıya geçiş için geçerli görülen ortalama ısı değeri 250 J/g'dır. Ayrıca sıvı kristaller, mekanik ve elektromanyetik özellikler açısından kristaller gibi davranırlar [48].

Sıvı kristaller, katı fazdan sıvı faza geçerken birden fazla mesofaz gösterebilirler. Örneğin, katı haldeki madde ısıtıldığında sıvı kristal fazların iki ya da üç tanesini ardarda geçirip sıvı faza dönüşebilir ya da tek bir tane mesofaz gösterip hemen sıvı olabilir. Şekil 2.3' de kalamitik bir sıvı kristalin gösterebileceği fazlar görülmektedir.



Şekil 2. 3 Kalamitik bir sıvı kristalin gösterebileceği fazlar

Sıvı kristaller, her zaman yönelimsel düzeni içerirler. Ancak bazen pozisyonel düzeni de içerebilirler. Fakat yönelimsel düzeni içermezlerse bunlar "**plastik kristaller**" olarak adlandırılırlar ve bu faza "**rotator faz**" da denir. Çünkü merkez kütleleri molekül kafesi içinde olsa da bir ya da daha fazla molekül halinde özgürce hareket edebilirler.

2.1 Sıvı Kristallerin Tarihçesi

Günümüzde sıvı kristaller hem bilimsel açıdan hem de teknoloji açısından önemli bir yere sahiptir. Bu maddelerin fiziksel farklılıkları uzun yıllar önce bulunmasına rağmen teknolojinin pek fazla ilerlemiş olmaması sebebiyle nasıl kullanılacakları anlaşılamamış ve ilgi çekmemişlerdir.

1850-1888 yılları arasında, kimya, biyoloji, tıp ve fizik gibi alanlarda yapılan çeşitli araştırmalarda bazı maddelerin erime noktalarında farklı davranışlar gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artması ile bu materyallerin optik özellikleri düzensiz olarak değişmiştir. W. Heintz, 1850'deki açıklamasında, stearinin 52°C'de bulanık (bulutlu) sıvı olarak eridiğini, 58°C'de değişerek opaklaştığını ve 62.5°C'de tam olarak berrak bir sıvı haline geldiğini bulmuştur. Biyologlar tarafından, kristal fazın içindeki bu anizotropik özelliklerin sadece sıvı biyolojik materyal davranışı olduğunu açıklanmıştır.

Alman fizikçi olan Otto Lehmann'ın önemli buluşu olan '*heating state microscope*'u kullanması ile örneklerde ısı kontrollü araştırmalar yapılabilmiştir. Sonra bu mikroskoba polarizasyonun da eklenmesi ile tüm sıvı kristaller laboratuarda standart malzemelerle araştırılmaya başlanmıştır.

1888'de Avustralyalı botanikçi Friedrich Reinitzer (1858-1927), Charles Üniversitesi'ndeki çalışmalarında havuçtaki kolesterolü izole ederek formül yapısını bulmuştur. Reinitzer kolesterolün türetilmiş çeşitli fizikokimyasal özelliklerini araştırmıştır. Reinitzer, kolesterilbenzoat'ta Heintz'in stearinde 38 yıl önce bulduğu sonucu bulmuştur.

Kolesterilbenzoat'ın 145.5°C'de eriyerek bulanık bir sıvı haline geldiğini 178.5°C'de ise tamamen berrak bir sıvı olduğunu gözlemlemiştir. Bu ısıttığı maddeyi soğuttuğunda ise

geçiş sıcaklığında maddenin mavileştiğini görmüştür. Bu mavi mor rengin oluşması ile maddenin önceki kristal haline döndüğünü ispatlamıştır ve soğutulduğunda aynı olayların tersine işlemesi ile bu olayın tersinir olduğunu göstermiştir. Lehmann önceden bulunan bu maddeyi *yumuşak kristal* sonra *akıcı kristaller (crystalline fluids)* olarak adlandırmıştır. Sonra bu malzemelerin hem kristale hem sıvıya benzediğini gözlemleyerek ve diğer bilim adamları ile yaptığı tartışmaları sonucunda buldukları maddenin bu yeni fazını *sıvı kristal* olarak isimlendirmiştir. Lehmann daha sonra Fransız bir araştırma grubu ile sıvı kristal fazları gruplandırmak için çalışmış ve onları *nematik, smektik ve kolesterik* olarak üçe ayırmıştır.

Savaş yılları sırasında (1930-1940) teknolojinin ilerlemesi ve X-ray çalışmaları, elastik malzemelerin bulunması, bu maddelerin elektrik ve manyetik alana etkileri üzerinde çalışılması ile sıvı kristaller üzerine pek çok araştırmalar yapılmıştır. Bu arada ilk olarak sıvı kristallerde *S* düzen parametresi bulunmuştur. Ancak savaş sonrasında sıvı kristallerle ilgili hiçbir araştırma yapılmadığı görülmüştür.

1960'lara gelindiğinde Amerika'da, İngiltere'de ve Sovyetler Birliği'nde sıvı kristaller üzerine araştırmalara başlanmıştır. Amerikalı kimyager Glenn Brown, Kent State Üniversitesi'nde sıvı kristallerle ilgili araştırma yazıları yayınlamış ve bu üniversitede sıvı kristal enstitüsü kurmuştur. Ayrıca bu dönemde ilk defa oda sıcaklığında kısmen dayanıklı sıvı kristaller bulunmuştur.

1970 ve 1980'lerde sıvı kristal çalışmalarında patlama yaşanmış ve sıvı kristallerin teknoloji alanına geçmesiyle televizyon ve bilgisayar ekranlarında kullanılmaya başlanmıştır.

Günümüzde sıvı kristaller, düşük enerji harcama özelliği ve az alan kaplamaları sebebiyle diğer teknolojik materyallere alternatif olarak görülmektedir. Son zamanlarda, sıvı kristaller LCD (Liquid Crystal Displays) olarak bilinen, yüksek içerikli, düşük güçle çalışan, dayanıklı, düz panel göstergelerde bulunan yüksek teknolojiye sahip materyaller olarak kullanılmaktadır. Şekil 2. 4'de LCD ekran görülmektedir.



Şekil 2. 4 Bir LCD ekran

2.2 Katı, Sıvı ve Sıvı Kristaller

Sıvı kristallerin pek çok özellikleri vardır. Bunlardan bazıları, çubuk yapısında (rod-like) bulunması, uzun eksenlerinin dik olması, güçlü dipol özelliklerinin olması ve kolay polarize olmalarıdır. Ayrıca sıvı kristaller katı ya da sıvı değildirler. Bu ayrım, katı ve sıvılar ile mukayese edilerek anlaşılabilir.

Sıvı kristal maddelerin, merkezlerinde moleküllere yön veren eksenlerinin bulunmasından dolayı sıvılardan farklıdır.

Katı maddelerde ise, moleküller çok düzenli bir şekilde sıralanmışlardır ve asla yer değiştirmedikleri bilinmektedir. Sıvı kristallerde ise moleküller yer değiştirebilirler. Kristal durumunda, moleküller bir arada kalmak için güçlü moleküller arası çekim kuvvetine sahiptirler. Kristaller, bu çekim kuvvetlerinin fazlalığından anizotropik özelliklere sahiptirler.

Sıvılar izotropik özelliklere sahiptirler. Oysa sıvı kristallerin anizotropik özellikte oldukları bulunmuştur. Anizotropi ise bir maddenin tüm yönlerinde farklı özellik göstermesi demektir. Moleküller, eksenlerinden dolayı farklı formdadırlar. Bazen de moleküllerin bazı yerlerinde farklı çözünürlük özelliği gösterdiği görülür [49].

2.3 Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

Sıvı kristaller aşağıdaki parametrelerle tanınırlar;

- ✓ Pozisyonel düzen (moleküllerinin düzenlenmesi)
- ✓ Oryantasyonel düzen (moleküllerin konformasyonu)
- ✓ Bağ oryantasyonel düzen (moleküller arası etkileşim)

Pozisyonel Düzen: Ortalama bir molekül ya da bir grup molekülün çevrilme simetrisinin derecelendirilmesidir.

Oryantasyonel düzen: Merkezi boyunca sıralanan moleküllerin eğimlerinin ölçüsü olarak bilinir.

Bağ oryantasyonel düzen: Birbirine yakın bağların aralarında birleşerek bir dizi oluşturmaları ile düzenli olarak bu çizgiye katılmaları ile oluşur.

Mesogenik yapıyı oluşturan etkileşme kuvvetleri üçe ayrılır;

Dipol-Dipol Etkileşimleri: Dipol momente sahip moleküllerin birbiriyle etkileşmeleri sonucu moleküller belirli bir yönde hizalanarak sıvı kristalik yapıyı oluştururlar.

Dipol-İndüklenmiş Dipol Etkileşmeleri: Dipol momente sahip olan kutuplu moleküllerin kutuplu olmayan moleküllerde dipol moment indüklemesiyle gerçekleşen etkileşmedir.

Dispersiyon Kuvvetleri: Bu durum kutuplu olmayan moleküller arasında gerçekleşir. Moleküllerin dipol momentlerinin ortalaması sıfır olmasına rağmen yük dalgalanmaları nedeniyle dipol momentlerinin karelerinin ortalaması sıfırdan farklıdır. Bu sebeple birbirinin yakınında olan iki nonpolar molekül aralarında çekici kuvvet oluşturacak şekilde birbiriyle etkileşme eğiliminde olur.

2.4 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristaller farklı türlerde molekül formları içerirler. Bunlar, mezofazlarında moleküllerinin sıralanışına ve düzenlenmesine göre çeşitli sınıflara ayrılmaktadırlar.

2.4.1 Mezofazı Oluşturma Şekline Göre Sıvı Kristaller

Sıvı kristallerin kendilerine özgü durumunu anlamak için kristalin (katıların) erime noktasında karşılaşılan durumu gözden geçirmek yerinde olacaktır. Kristallerde moleküllerin kütle merkezleri, üç-boyutlu periyodik örgü içinde düzenli olarak yerleşmiştir. Moleküllerin pozisyonundaki bu düzen sebebiyle bu tür yapılardan elde edilen X-ışını kırınım fotoğrafları, keskin Bragg yansımalarını göstermektedir. Kristaller eridiğinde, uzun erişimli konumsal düzenin ortadan kalkması sonrası oluşan kısa erişimli konumsal düzeni temsil eden difüz (dağınık) yansımalar gösteren X-ışını fotoğrafları gözlenmektedir. Böyle bir ortam her doğrultuda aynı fiziksel özellikleri göstermesi nedeniyle izotropik karakterdedir.

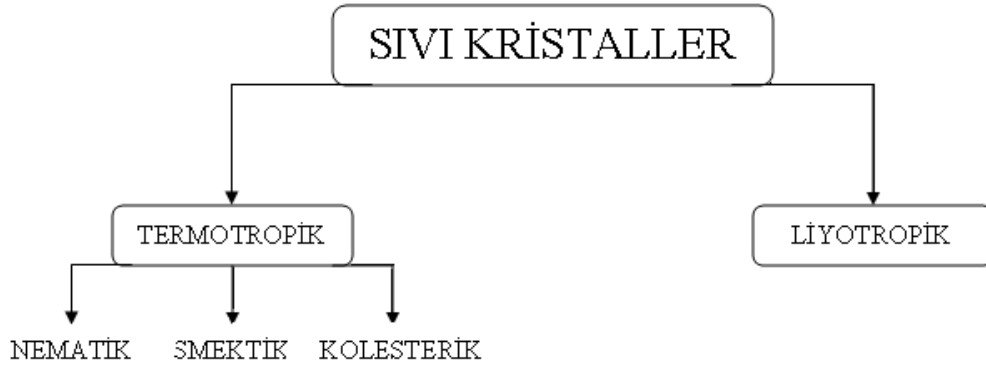
Moleküllerin çubuk biçimli olduğunu düşünersek konumsal düzenin yanı sıra moleküllerin yönelimlerinden kaynaklanan uzun erişimli bir yönelimsel düzen de söz konusudur. Böyle bir kristalin erime noktasında (T_m) konumsal düzenin ortadan kalkmasına rağmen, moleküllerin yönelimsel düzeni mevcut kalabilmektedir. Bu düzenden dolayı ortam akışkan nitelikte olmakla beraber anizotropik özellik de göstermektedir. Isıtmaya devam edilirse, her tür simetri ve yönelim düzeninin ortadan

kalkması ile madde tümüyle sıvı faza geçmiş olur. Sıvı kristal faz gösteren maddeler erime noktasında kristal yapıyı kaybedip bulanık görünümlü bir sıvıya dönüşmektedir. Bu halin çapraz polarizörler arasında incelenmesi sıvı kristallerin kuvvetli çift kırıcı özellik taşıdıklarını göstermektedir. Sıcaklığın daha da arttırılmasıyla ikinci bir faz geçiş noktasına ulaşılır ki bu geçiş noktasına *berraklaşma (clear) sıcaklığı* (T_c) denir. Erime ve berraklaşma sıcaklıkları sıvı kristal fazın termodinamik olarak kararlı olduğu sıcaklık bölgesini tanımlar. Sıvı kristaller oluşum sebeplerine göre termotropik ve liyotropik olmak üzere iki ana kısma ayrılırlar;

Termotropikler çubuksu veya disk biçimindeki moleküllerden oluşmaktadır.

Liyotropikler ise amfifilik nitelikli uzun zincirli molekülerdir.

Aşağıda Şekil 2.5’de sıvı kristallerin sınıflandırılması gösterilmektedir.



Şekil 2. 5 Mesofazın oluşum sebeplerine göre sıvı kristallerin sınıflandırılması

2.4.1.1 Termotropik Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller değişik sebeplerden dolayı faz değiştirirler. Eğer bir madde sıcaklığın etkisi ile sıvı kristal fazlarından birine geçiyorsa buna **termotropik sıvı kristaller** denir. Sıvı kristal fazların özellikleri herhangi bir sıcaklık değeri için sabittir. Saf bileşikler ya da karışım halindeki bileşikler bu grupta yer alır [47].

Sadece sıvının soğutulmasıyla oluşan termodinamik olarak kararsız mesofazlara **monotropik faz** denir. Monotropik fazlar, kristalin erime noktasının altına kadar soğutulmasıyla elde edilir. Sıvı kristal hal içinde, hem katının sıcaklığının artması, hem de sıvının sıcaklığının düşürülmesiyle oluşan termodinamik olarak kararlı mesofazlara

ise **enansiyotropik faz** denir. Enansiyotropik fazlar kristalin erime noktası ile berraklaşma noktası arasında yer alır. **Berraklaşma noktası**, sıvının reversible olarak izotropik hale geçtiği sıcaklıktır.

Termotropik sıvı kristaller sıcaklık değişimine bağlı olarak bir veya birden fazla arafaz gösterirler. Bir sıvı kristalin kristal fazına ısı verilirse, önce sıvı kristal faza geçer ki bu nokta erime noktasıdır, ısıtmaya devam edilirse sıvı kristal izotropik faza geçer ki bu nokta berraklaşma noktasıdır [50].

2.4.1.2 Liyotropik Sıvı Kristaller

Bazı sıvı kristaller solventlerle karıştırıldığında farklı fazlar verirler. Bu sıvı kristaller için solventin yani çözücünün konsantrasyonu önemlidir. Şayet faz değişikliği sırasında, sıcaklık değişimi çözücünün konsantrasyon değişimi kadar önemli değilse bunlara **liyotropik sıvı kristaller** adı verilir [51].

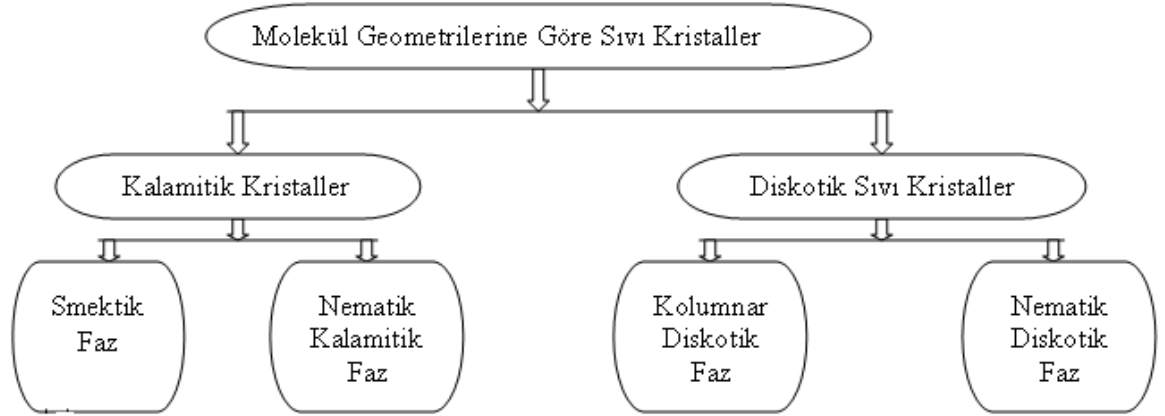
Liyotropik sıvı kristallerin özelliği, hidrofobik ve hidrofilik grupların birlikte bulunmasıdır. Bu amfifilik molekül formları hem polar hem de polar olmayan çözücüler içinde çözülür. Buna en iyi örnek sabun ve fosfolipidlerdir [52].

Sabun moleküllerinin su gibi polar bir çözücüde çözülmesi ile polar ve apolar grupların kendi içlerinde birleştikleri görülmüştür. Sabunun suda çözülmesi ile apolar grubu oluşturan kuyruk kısımları bir araya gelmiştir ve baş kısmını oluşturan polar kısımlar ise dışta birbirinden uzak kalacak şekilde yerleşmiştir. Bu yapıya **misel** denir. Bu madde sabun değil de fosfolipid ise suda çözünmesiyle oluşan bu yapıya **vesikül** (kabarcık) denir.

Eğer sabun ya da fosfolipid su gibi polar bir çözücü yerine hekzan gibi apolar bir maddede çözünürse polar olan kısımlar bu defa dışa doğru uzaklaşarak değil, içe doğru birleşerek bir araya gelir. Apolar kuyruk kısımlar ise dışa doğru uzanır. Sıvı kristallerin polimer yapısında da bu durum görülebilir.

2.4.2 Molekül Geometrilerine Göre Sıvı Kristaller

Molekül geometrilerine göre sıvı kristaller kalamitik ve diskotik sıvı kristaller diye ikiye ayrılırlar. Şekil 2.6’da bu sınıflandırma görülmektedir.



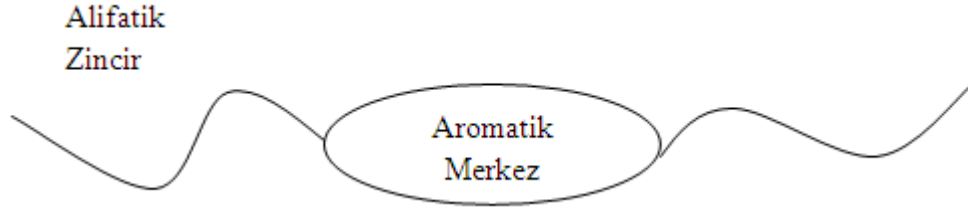
Şekil 2. 6 Molekül geometrilerine göre sıvı kristallerin sınıflandırılması

Ayrıca son yıllarda da bükülmüş molekül geometrisine sahip ‘banana-shaped’ sıvı kristalleri bulunmuştur.

2.4.2.1 Kalamitik Sıvı Kristaller

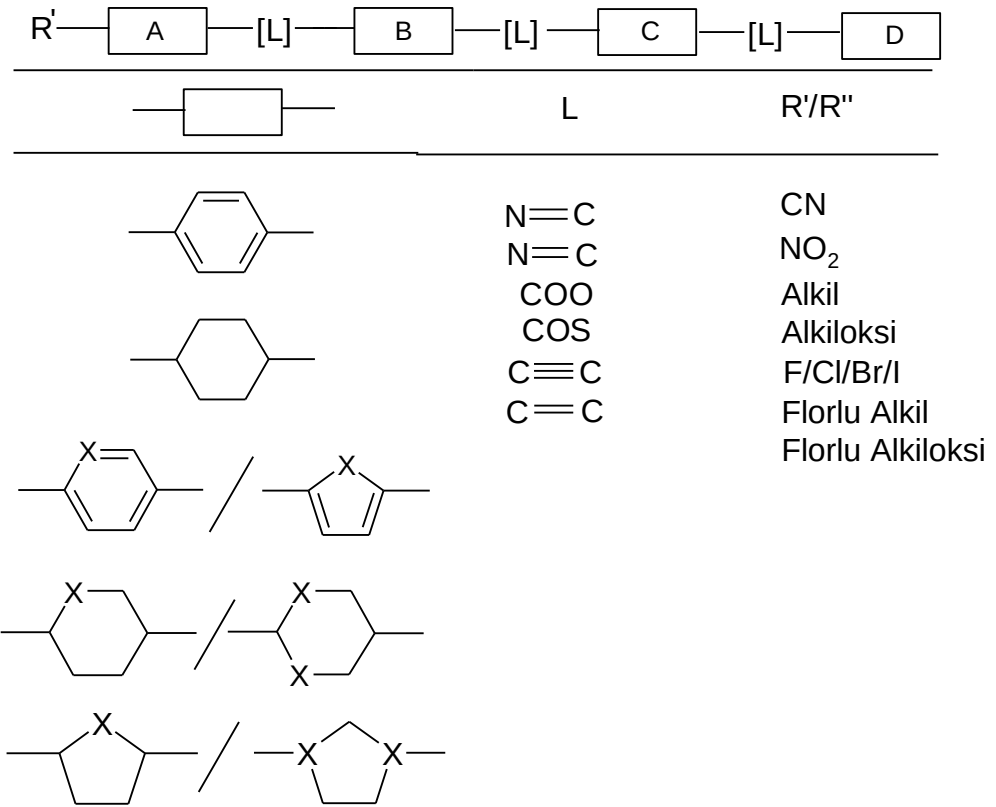
Çubuk şeklinde olan sıvı kristallere **kalamitik sıvı kristaller** denilmektedir. En eski bilinen sıvı kristaller sınıfıdır. Adı, çubuk yapısında (rod-like) bulunmasından dolayı Yunanca ince çubuk anlamına gelen, ‘thread’ kelimesinden gelir. Polarizasyon mikroskobunun bulunması ile bu yapıların farklı uzunlukta ve genişlikte meydana geldiği görülmüştür.

Kalamitik mesogenik bileşikler genellikle uzun, ince, çubuk-şeklinde sert bir çekirdeğe sahip moleküller içerirler. Kalamitik sıvı kristaller genellikle aromatik gruplardan oluşan sert yapılardır. Kalamitik sıvı kristallerde sert kısımlar merkezlerinde, esnek kısımları ise yan zincirlerinde bulundurulur. Merkezleri genellikle aromatiktir. Ancak bazen de alifatik olabilir. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi genellikle polar uç gruplara sahiplerdir. Fiziksel özellikleri, hem çekirdeğine hem de yan zincirlere bağlı olarak değişir. Bu nedenle istenilen özellikteki maddeler bu kısımlar değiştirilerek elde edilebilir [50].



Şekil 2. 7 Bir kalamitik sıvı kristalin şematik gösterimi

Kalamitik sıvı kristaller genellikle Şekil 2.8’de gösterilen yapısal formülleri taşırlar.

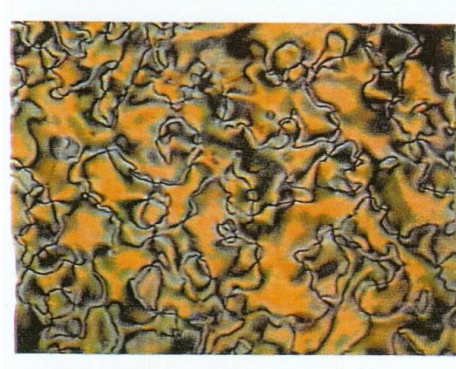


Şekil 2. 8 Kalamitik sıvı kristallerin yapısal formüllerine örnekler

R' ve R'' grupları genellikle esnek gruplardır. R gruplarından en az biri alkil zinciridir; A , B , C ve D 'ler ise genellikle halkalı yapılardır (fenil, heteroaromatikler, heteroçiklikler vb.) ve L grubu bağlayıcı olması dolayısıyla köprü gruplarını yani $CH=N$, COO , $N=N$ gibi grupları temsil eder. Bu gruplar, mesofazın olağan lineer yapısını bozmadan, uzunluğu arttırıp, esnekliği sağlarlar. Kalamitik sıvı kristaller başlıca iki çeşit mesofaz gösterirler, bunlar nematik ve smektik mesofazdır [50].

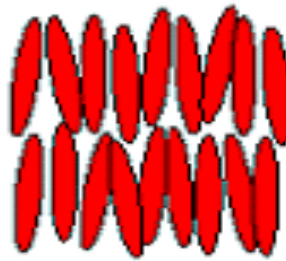
Nematik Faz: En basit mesofazlardan biridir. Ayrıca nematik fazdaki sıvı kristaller çok

akıcıdırlar ve çok az düzenlenmeye sahiptirler. Nematik adı Friedel tarafından şekilleri bozuk olduğundan dolayı Yunanca ‘nema’ kelimesinden türetilerek nematik olarak adlandırılmıştır. Bu maddeler tek boyutlu yönelimsel düzeni olan genellikle düzensiz ve dağınık görüntüdedirler. Moleküllerin yönelimleri genel bir çizgidedir. Yani tek yönde ancak herhangi bir düzleme ait yönde ve pozisyonel düzeni bulunmamaktadır. Sıvı içinde dağınık olarak bulunmaktadır. Fakat küçük bir etki ile hemen sıraya girip düzen almaktadırlar. Bu da LCD ekranlarda kullanmak için çok uygun bir yapı olmasını sağlamaktadır. Şekil 2.9’ da nematik mesofaza ait tekstür görülmektedir [53].



Şekil 2. 9 Nematik mesofaz tekstürü

Smektik Faz: Smektik fazda moleküller nematik fazdaki gibi tek bir yönde düzenlenirler. Ayrıca Şekil 2.10’ da görüldüğü gibi tabaka halinde bulunurlar, pozisyonel düzen de içerirler ve akıcıdırlar. Genellikle smektik faz, nematik fazdan daha düşük sıcaklıklarda bulunurlar ve katı hale daha yakındır.



Şekil 2. 10 Smektik fazın moleküler düzeni

Smektik fazlar kendi aralarında gruplara ayrılırlar. Bu fazın 12’den fazla çeşidi bulunmaktadır. Bunlardan bazıları;

○Smektik A

- Smektik B
- Smektik C
- Smektik E
- Smektik F
- Smektik G
- Smektik I

En sıklıkla ortaya çıkan smektik fazlar, SmA, SmC ve SmB' dir. Bunlar hakkında detaylı bilgi aşağıda verilmiştir [54].

●Smektik A Fazı

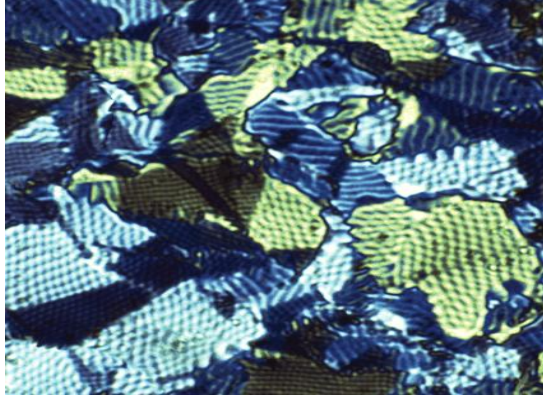
Mesofazında moleküler smektik düzlem içinde dikey olarak yönelmişlerdir ve tabakaların içinde konumsal düzen yoktur. Sadece yönelimsel düzen vardır ve moleküller kendi tabakaları dışında öteki tabakalara geçemezler. Bu nedenle hareketleri sınırlı ve viskoziteleri fazladır. Smektik A fazında yönelme 90° diktir. Şekil 2.11'de smektik A mesofazına ait tekstür görülmektedir [53].



Şekil 2. 11 Smektik A mesofaz tekstürü

●Smektik C Fazı

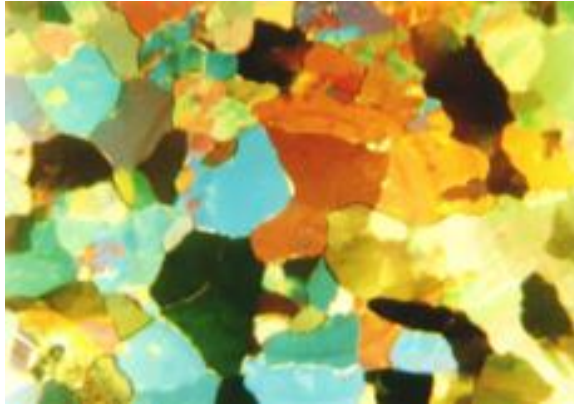
Smektik C fazında ise moleküllerde smektik A fazındaki gibi pozisyonel düzen yoktur. Bu fazda moleküller tabakalar arasında eğimli yönelirler. Smektik C fazına ait tekstür Şekil 2.12'de görülmektedir.



Şekil 2. 12 Smektik C mesofaz tekstürü

•Smektik B Fazı

Smektik B, smektik I ve smektik F fazı olarak adlandırılan iki eğimli analog oluşturur. Bunlar, hekzagonal kafesin tepe ve kenarlarına doğru eğilmesinden dolayı moleküllerin eğimli olduğu fazlardır. Kristal B fazında moleküller, hekzagonal şekilde düzenlenmiştir fakat hekzagonal kafeslerin konumları, 3 boyutta uzun bir sıra boyunca tahmin edilebilir bir durumdadır [50]. Şekil 2.13'de smektik B fazına ait tekstür görülmektedir.



Şekil 2. 13 Smektik B mesofaz tekstürü

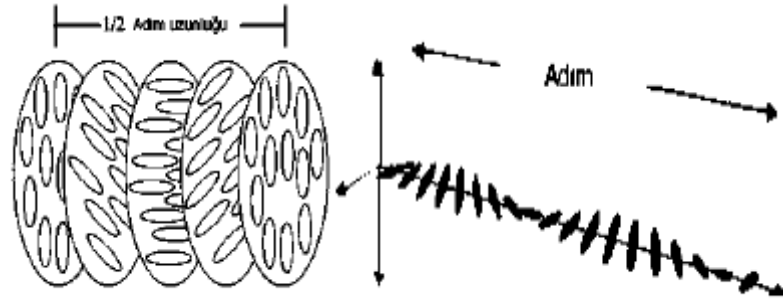
2.4.2.2 Kiral Mezofazlar

•Kiral Nematik Faz

Kiral nematik faza **kolesterik faz** da denilmektedir. Bu isim Avusturyalı botanikçi Reinitzer tarafından ilk defa kolesteril benzoatta sıvı kristal özelliği gözlemlenmesinden

ileri gelir. Ancak kiral nematik sıvı kristaller sadece kolesterol türevleri değil başka moleküllerde de görülmüştür. Genel olarak ilk defa bu maddede görüldüğü için kolesterik faz olarak adlandırılmıştır.

Kiral nematik fazda, düzlemler dağınık bir şekilde sabit bir düzlemde olan bir eğime sahiptirler. Bu nedenle polarize ışık her bir düzlemde geçerken bir miktar kırılır. Kırılırken hep farklı açılarda kırıldığı için ilerlediği doğru üzerinde döner. Polarize ışık düzleminde ışın dönerken başladığı noktadaki dönme açısı ile tekrar aynı yönde ve aynı açıyı aldığı ana kadar geçilen uzunluğa **pitch** yani **adım** denir. Oluşturduğu dönmeye ise **heliks yapısı** denir. Şekil 2 .14’de adım ve heliksel dönmeyi görebiliriz.



Şekil 2. 14 Kolesterik fazda adım uzunluğu ve heliksel dönme

Her bir adımın boyu gelen beyaz ışığın görünür bölgedeki hangi dalga boyuna eşit ise molekül o renkte ışık yayar. Bu durumda sıcaklığın etkisi büyüktür. Sıcaklığın artması ve azalması ile her bir adımın boyu değişir. Bu da her sıcaklıkta farklı renkte ışığı yansıtması yani farklı renkte gözükmesi demektir. Sıcaklığın artması ile her bir düzlemin arasındaki uzaklık artar ve böylece adımın uzunluğu artar. Sonuçta dalga boyu daha yüksek olan ışığı yansıtır. Dalga boyu büyük olan renk kırmızı olduğu için madde ısındıkça rengi kırmızı renge yaklaşır. Madde soğudukça adım uzunluğunun azalması ile rengi mavi renge yaklaşır.

•Kiral Smektik Faz

Smektik fazlarda çok farklı türde kiral yapıda olan fazlar (SmC^* , SmI^* ve SmF^*) ve bileşiği oluşturan moleküllerin moleküler kiralitesinin bir sonucu olarak kiralite formu yaratabilen kiral smektik mesofazlar (J^* , G^* , K^* ve H^*) gözlemlenir. Kiral smektik

fazlarda ortak özellik tabakalı yapının oluşmalarından dolayı kiralitenin etkisi ile her tabakada bir dönme yani heliks göstermesidir.

Kiral smektik fazlarda en önemlisi smektik C* fazıdır. Smektik C* fazında ışık her katmanda farklı bir yöne döneceğinden ana yönlendirici katmana dik olmaz. Bu katmanla açılı olarak dönerek ilerler. Ancak smektik C* fazının düzensiz olması (smektik F* ve Smektik I*'ya göre) daha eğimli olmasına sebep olur.

2.4.2.3 Diskotik Sıvı Kristaller

Yakın zamana kadar mesomorfizmin sadece çubuk şeklindeki maddeler için geçerli olduğu düşünülürken, 1977 yılında Chandrasekhar tarafından diskotik sıvı kristaller bulunmuştur. Diskotik sıvı kristaller, sert bir merkez içerirler ve birleşerek sıvı kristal fazda kolon oluşturacak şeklide istiflenirler. Moleküller kafes içinde iki boyutta düzenlenerek bulunurlar.

Diskotik sıvı kristal molekülleri, disk şeklinde olan mesogenlerdir. Bu sıvı kristallerde simetri grubu ve moleküllerin kolonlardaki düzenlenmeleri önem taşır.

Diskotik sıvı kristallerin kolumnar ve nematik diye temel iki çeşidi vardır [55], [56].

2.5 Sıvı Kristalleri İnceleme Metodları

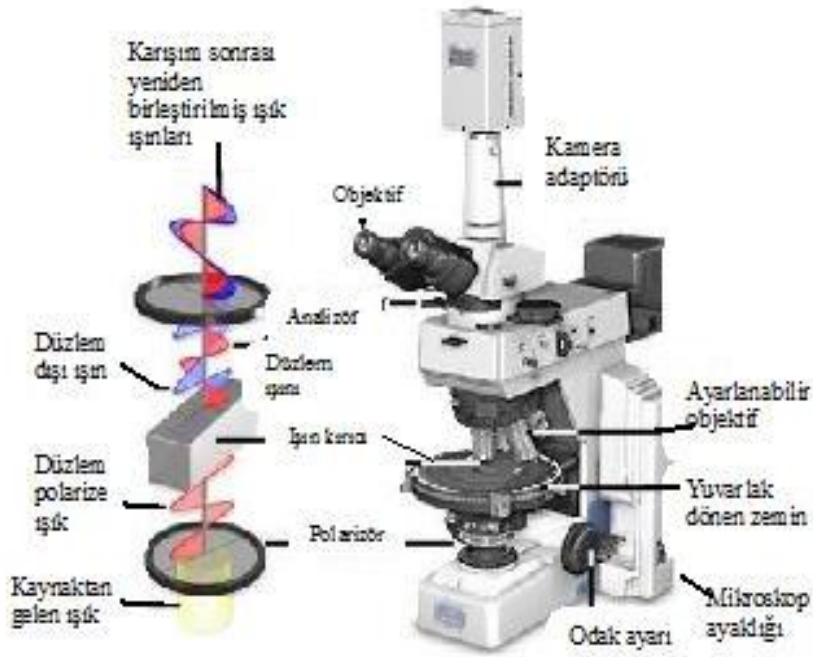
Yeni sentezlenmiş ya da ne olduğu bilinmeyen bir maddenin sıvı kristal olup olmadığı bazı cihazlarla analiz yapılarak anlaşılabilir. Bunlardan en önemlileri, polarizasyon mikroskobu, Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC) ve X-Ray difraksiyon cihazı (XRD)'dir.

2.5.1 Polarizasyon Mikroskobu

Polarizasyon mikroskobu, Otto Lehmann tarafından 1877 yılında sıvı kristallerin faz geçişlerini araştırmak için icat edilmiştir.

Polarizasyon mikroskobu, yeni sentezlenmiş mesogenik materyallerin karakterizasyonunun yapılabilmesi için kullanılan temel araçlardan biridir. Polarizasyon mikroskobu ile kombinasyon şeklinde kullanılan diferansiyel tarama kalorimetri cihazı (DSC) ve X-ray cihazları bulunmaktadır.

Polarizasyon mikroskobu tekstür çalışmaları için kullanılır. Tekstür, polarizasyon mikroskobu ile yapılan incelemelerde özgün sıvı kristal motifleridir. Tipik bir polarizasyon mikroskobu Şekil 2.16’da görüldüğü gibidir. Bir ışık kaynağı vardır. Bu karakteristik bir dalga boyunda beyaz ışık yayan halojen lambadır. Aynalar aracılığı ile bu ışığın lensten artarak geçmesi sağlanır. Işık polarizöre gelerek 360° döner. Ayrıca dalga boyu seçiciliğini sağlayan filtre vardır. Bu şekilde bant genişliğinin azalması sağlanır [57].



Şekil 2. 15 Polarizasyon mikroskobunun genel görünümü

Daha sonra ışık kondensatörden geçer. Kondensatör, tüm ışığı üzerinde toplayarak ışığın devamlı aydınlık kalmasını sağlar. Bu nedenle ışığın geçtiği delik (aperture) en doğru genişlikte olmalıdır. Çünkü eğer olması gerekenden daha küçükse sonuçlarda görüntü bozukluğu olur. Ayırma gücü düşer ve görüntü çok karanlık olur. Ancak çok geniş olursa, ışık sapar ve görüntü bulanıklaşır, lekelenir ve ayırma gücü düşer. Bu sebeple cihazın ayarları iyi yapılmalıdır. Daha sonra ışık rotation stage'den (dönebilen yüzeyden) geçerek örneğin bulunduğu kısma gelir. Burada örnek istenilen sıcaklığa ayarlanabilir. Örneğin gelen ışın objektiften geçer. Bu kısım mikroskobun bir başka önemli kısmıdır. Örneğin tanınmasında objektiften gelen görüntünün önemi vardır ve

bir mikroskop alırken dikkat edilmesi gereken en önemli yerdir. Objektiften geçen ışın analizöre gelir. İkinci polarizör genellikle onu 360° daha döndürür. Ama bazen bu gerekmez. Analizör polarizöre göre yönlendirilir. Merceğe gelen görüntü mercek tarafından genellikle 10 katı kadar büyütülür. Görüntünün anlaşılır olması sağlanır.

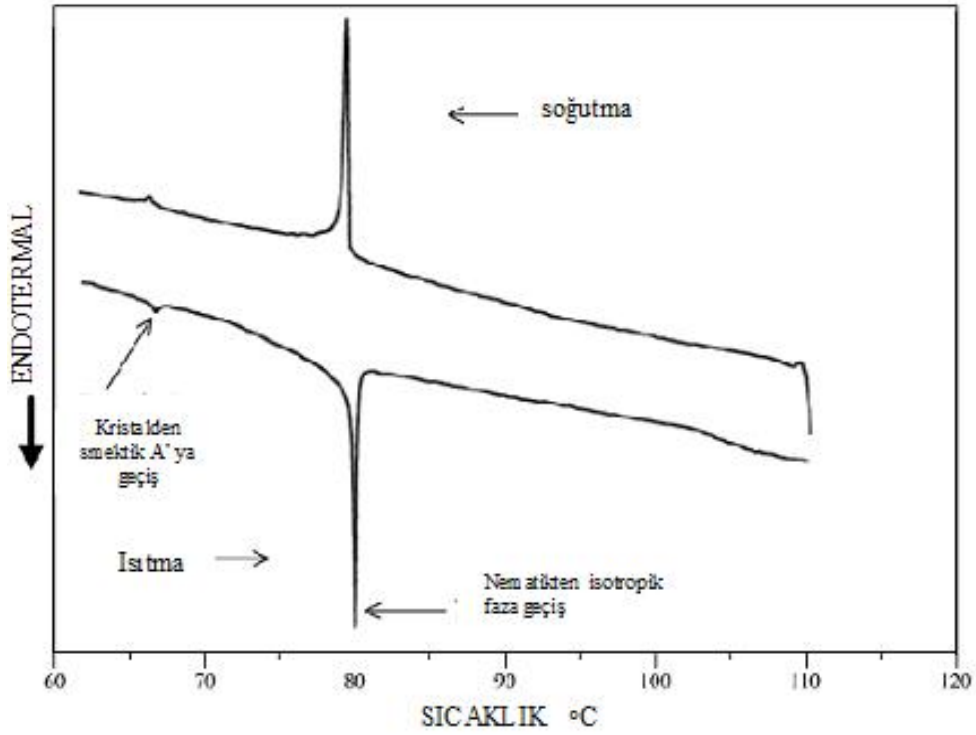
Bazı mikroskoplarda iki tane ışık kaynağı vardır. Bu mercek ve objektif arasında bulunur. İkinci ışık kaynağı sayesinde, kiral heliksel sıvı kristallerin ayırt edilmesi ve araştırılması sağlanır. Bunlara örnek olarak kiral nematik (N^*) ya da smektik C (SmC^*) verilebilir [53].

2.5.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

DSC termoanalitik teknik ile çalışan bir cihazdır. E.S. Watson ve M.J. O'Neill tarafından 1960'da geliştirilmiştir. Bu cihazla 1963'de Pittsburgh konferansından sonra analitik ve spektroskopik çalışmalara başlanmıştır. Diferansiyel tarama kalorimetri cihazı, numune ve referansın ısı akışı arasındaki farkı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu halinde inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanır [58].

DSC ölçümleri, hem maddenin termodinamik özelliklerinin, faz değişim sıcaklıklarının, entalpilerinin ve spesifik ısılarının ölçülmesine hem de saflık testine olanak sağlar.

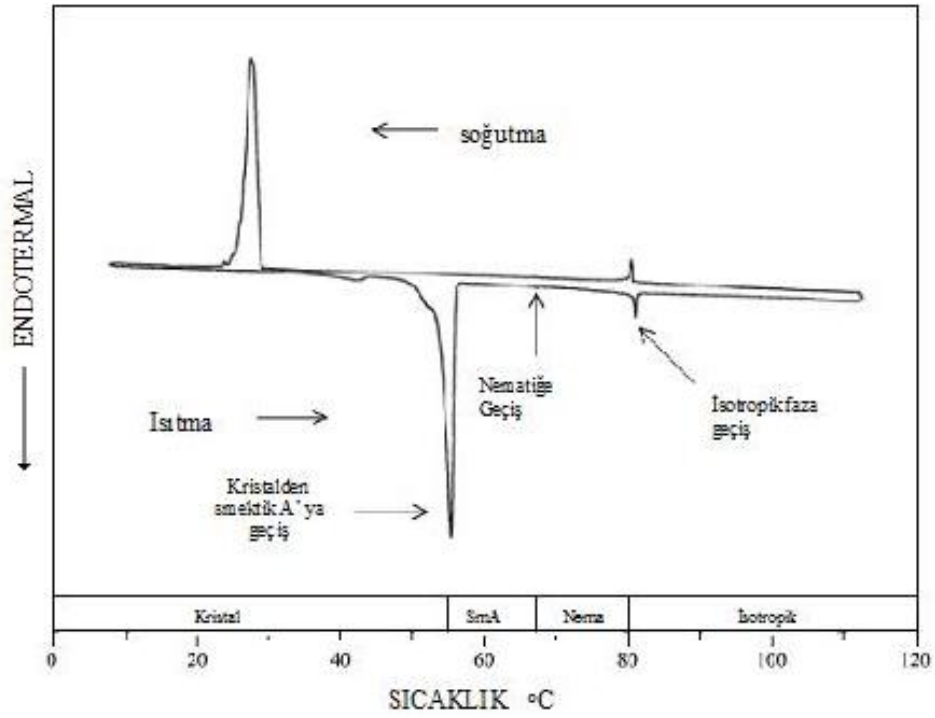
DSC'nin en iyi çalışmaları faz geçiş sıcaklıklarının saptanmasında yapılır. Örneğin, erime noktasının, camsı geçiş sıcaklığının veya ekzotermik bozulmaların tayininde kullanılır. Örnek bir DSC termogramı Şekil 2.16'da gösterilmiştir.



Şekil 2. 16 Örnek bir DSC termogramı

DSC cihazı sıvı kristallerin karakterizasyonunda da kullanılır. DSC kullanımı ile küçük bir enerji değişimi sağlayarak sıvı fazdan sıvı kristal faza geçiş ve sıvı kristalden katı faza geçişin sıcaklık değişiminden faydalanılır.

Şekil 2.16'da Prof. Charles Rosenblatt (Dept. of Physics, Case Western Reserve University) tarafından yapılan OCB (oktiloksisianobipentil) maddesinin DSC taraması sonucu verilmiştir. Analiz sonucunda ortaya çıkan diyagramlarda bu maddenin sıvı kristal olduğu ortaya çıkmıştır. Gösterilen eğrilerin alt kısımlarında ısıtma işleminin yönü, üst kısımlarında ise soğutma işleminin yönü belirtilmiştir.



Şekil 2. 17 Oktiloksisisiyanobipentil maddesinin DSC termogramı

Bu faz diyagramlarında 1 atmosfer basınç altında ısıtma ile elde edilen faz değişimi değerleri incelenmiştir.

Kristal halden smektik A sıvı kristal fazına geçiş ilk defa 55⁰C'de görülmüştür. Isıtma devam ettiğinde 67⁰C'de smektik A fazından nematik faza geçiş gözlenmiştir. En sonunda 80⁰C'ye gelindiğinde nematik fazdan izotropik faza geçilmiştir. Üst kısımdaki çizgi bize soğutma anındaki diyagramı verir. Ancak ya süper soğutmadan dolayı ya da cihazdan dolayı geçişlerde küçük bir yer değişimi olmuştur. Bu sebeple ısıtma diyagramı soğutma ile aynıdır denilemez. Soğutma diyagramı doğru kabul edilmemiştir.

2.5.3 X-Ray Difraksiyon Cihazı

X-ray difraksiyon cihazı kimyasal bileşikleri, kristalleri ve fiziksel maddeleri yakmadan ya da parçalamadan analizleyen bir yöntemdir. Bu şekilde maddenin geometrisi ve şekli ortaya çıkar. Örneğe gönderdiği yüksek enerjili X ışını sayesinde madde üzerinde kırınım uğramasıyla örneğin kristal hücresinin şeklini net bir şekilde gösterir. Bu şekilde kristal maddelerin yapıları ortaya çıkar.

XRD'yi çok kullanışlı yapan, kristal yapılarında parmak izi hassaslığında veri toplayabilmesi ve güvenilir olmasıdır.

Bragg Yasası'ndan faydalanarak kristallerin kafes yapıları ve moleküllerin elementel hücrede düzenlenişleri daha iyi açıklanabilir.

2.6 Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri

Lazer teknolojisindeki ilerlemeler sonrasında malzemelerin optik özellikleri kolaylıkla incelenebilmektedir. Sıvı kristaller sıradan olmayan özellikleriyle optik yönden ilginç malzemelerdir. Bu malzemelerde, moleküler yönelim mertebesi ve ortalama moleküler yönelim, dış etkilerle değişebilir. Bu etkiler mekanik gerginlik, manyetik veya elektrik alan gibi parametrelerdir. Sıvı kristaller ileri seviyede çift kırıcı maddelerdir ve yüksek elektro optik ve magneto-optik katsayılarına sahiptirler [59].

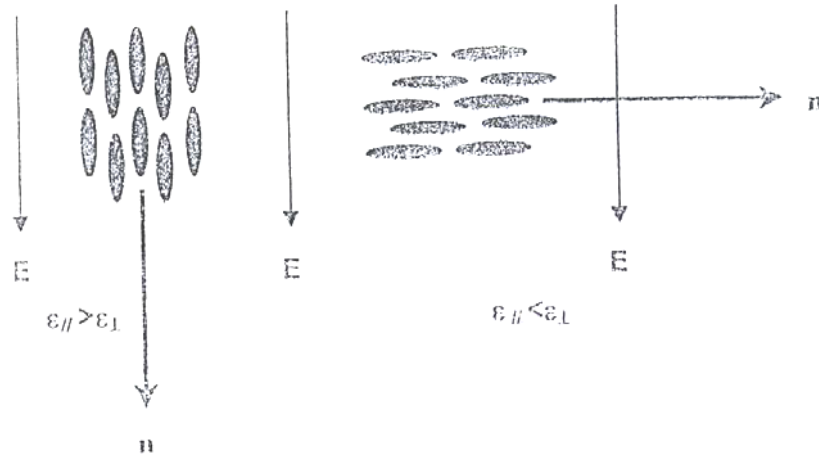
2.6.1 Sıvı Kristallerin Optik Özellikleri

Nematik sıvı kristaller ortam çift kırıcı özellikte olup, doğrultu ve buna dik yönde ölçülen kırılma indisleri arasında belirgin bir fark ortaya çıkmaktadır. Böyle bir madde sıvılara ait akışkanlık özelliklerine sahiptir ancak elektrik, manyetik ve optik özellikleriyle anizotropi göstermektedir. Nematik sıvı kristallerin optik özellikleri elektrik ve manyetik alan gibi dış etkilere karşı son derece hassastır ve sahip olunan moleküler yönelim, uygulanan bir elektrik alanla değişebilmektedir. Nematik sıvı kristaller üzerine bir dış elektrik alan uygulandığında, ortamdaki esneklik kuvvetleri molekülleri önceki konumları muhafaza etmeye zorlar. Normal olarak kalıcı veya indüklenmeli elektrikselsel dipole sahip olan moleküller hangi fazda olursa olsunlar uygulanan bir alan boyunca yönelme eğilimindedirler. Sıvılarda moleküllerin düzensiz hareketleri alan boyunca yönelme şansını ortadan kaldırırken, katılarda moleküller arası bağ kuvvetli olduğundan yönelimin gerçekleşmesi zordur. Sıvı kristal ortamdaki moleküller ise uygulanan dış alana karşı tepki göstermektedirler. Dielektrik sabiti; uygulanan alan ile sıvı kristal madde arasındaki etkileşmenin ölçüsüdür. Böylelikle, ortamın dielektrik anizotropisi

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\parallel} - \epsilon_{\perp} \quad (3.1)$$

şeklinde tanımlanır.

Eşitlik (3.1)'de, $\epsilon_{\parallel}$ ve $\epsilon_{\perp}$ sırasıyla elektrik alana paralel ve dik yönde ölçülen dielektrik sabitlerdir. Dielektrik anizotropinin iki tipi vardır. İlki pozitif dielektrik anizotropi olarak isimlendirilir (p-tipi) ve yönelim eksen boyunca dielektrik sabiti doğrultu eksene dik alan boyunca daha büyüktür. $\Delta\epsilon$ bu durumda sıfırdan büyüktür. Yönelim doğrultu ekseni boyunca olan pozitif dielektrik sabiti, doğrultuya dik eksen boyunca olandan daha büyüktür ve bu durumda $\Delta\epsilon > 0$ şeklindedir. Öteki tipi ise, negatif dielektrik anizotropidir ve $\Delta\epsilon < 0$ şeklindedir [60], [61]. $\Delta\epsilon > 0$ ise doğrultu elektrik alana paralel, toplam $\Delta\epsilon < 0$ ise alana dik olarak yönelir.



Şekil 2.18 Dielektrik sabiti uygulanan alan ile sıvı kristal madde arasındaki etkileşim

Şekil 2.18'de açıklanan durumun çift kırıcılık olayının başka bir yansıması olduğunu anlamak için kırılma indisiyle dielektrik sabiti arasındaki ilişkiyi hatırlamak yeterlidir. Polarize bir ışık demeti sıvı kristale girdiği zaman iki demete ayrılır, bu demetlerde düzlem polarizedir. Elektrik alan vektörleri dik yönelimlerde ve sıvı kristal ortamda farklı hızlarda yayılmaktadırlar, dolayısıyla da iki farklı kırılma indisi olmaktadır. Optik anizotropi olarak adlandırılan çifte kırınım sıvı kristallerin karakterizasyonunda önemli rol oynamaktadır. Şayet optik eksene paralel yayılan demetin kırılma indisi diğer bileşenlerden daha büyükse optik anizotropi pozitifdir. Aksi taktide negatiftir [60]. Sıvı kristallerin optik özellikleri anizotropiktir, bu yüzden dielektrik özellikler; uygulanan elektrik alanının yönüne bağlı olarak polarizasyona neden olur. Bu anizotropi, dielektrik serbest tensorunda ϵ ile ifade edilir.

2.6.2 Sıvı Kristallerin Elektriksel Özellikleri

Sıvı kristal molekülüne bir elektrik alan uygulama, sürekli elektriksel 2 kutupluluğa sahip bir dipolü (iki kutuplu molekül) elektriksel alanla aynı yönde uzanmaya sevk eder. Eğer molekül orijinal olarak bir dipole (iki kutupluluk) sahip değilse, elektriksel alan uygulandığı zaman aynı şekilde davranmaya ikna edilir. Bu durumların her ikisi de sonuçta sıvı kristal doğrultu vektörünü, uygulanmış olan elektriksel alanla aynı yöne getirme etkisine sahip olur. Bu işlemde sıvı kristalin düzeni artmamıştır sadece doğrultu vektörünün yönelmesi sağlanmıştır. Sıvı kristal içinde bunu yerine getirmek için sadece çok zayıf bir elektriksel alana ihtiyaç duyulur.

Katılarda, bir elektriksel alan uygulama çok az bir etki yaratır. Çünkü moleküller diğer moleküllerle olan bağları tarafından yerlerinde tutulur. Sıvılarda, molekülün yüksek kinetik enerjisi, basitçe bir elektriksel alan uygulayarak onların yönlendirilmesini imkansız kılar. Sıvı kristal moleküllerine dik elektriksel dipol, molekülün genişlik ve uzunluğu boyunca derece değiştiği için, doğrultu vektörünü yönlendirmek amacıyla bazı sıvı kristaller daha düşük elektriksel alan gerektirirken, bazıları çok daha büyük elektriksel alan gerektirir. Alan kuvvetine karşı birim kristal hacmi başına 25 elektriksel dipol oranına “Elektriksel duyarlılık” adı verilir ve materyali elektriksel olarak polarize etmenin ne miktar kolay olduğunun bir ölçüsünü belirtir [62].

2.6.3 Sıvı Kristallerin Esneklik ve Akışkanlık Özellikleri

Sıvı kristaller bir etki altında bulunduklarında moleküller üzerlerinde döndürme ve bunu dengelemeye çalışan viskoz kuvvetlerle karşı karşıya kalırlar. Bu da moleküllerin titreşmesine veya dalgalanmasına sebep olur. Titreşim ve dalgalanma hareketlerinden dolayı şekil değişimleri söz konusu olup buna esneklik şekil değişimleri denmektedir. Bunun yanı sıra sıvı kristallerin akışkanlık özellikleri de ortaya çıkmaktadır. Moleküllerin yönlenmesi akışkanlık özelliğinin bir etkisidir. Bir dış alanın uygulanması, sıvı kristal maddenin içine sıkıştırıldığı hacim sınırları ile etkileşimi, termal etkiler nedeniyle ortam içerisindeki yerel doğrultular değişebilir. Moleküllerin yönelimlerdeki düzen mertebesinde kaynaklanan anizotropik özellik nedeniyle ortamın akış hareketleri ve moleküllerin yönelimleri birbirleriyle ilişkilidir. Akış esnasında sıvı kristal ortamda kendini gösteren bir tür salınım veya dalgalanma hareketi gözlenmektedir [63].

BÖLÜM 3

TERS GAZ KROMATOĞRAFİ METODU (TGK)

3.1 Gaz Kromatografisi

Bir karışımda gaz halinde bulunan veya kolayca buharlaştırılabilen bileşenlerin birbirinden ayrılması amacıyla gaz kromatografisi yöntemi kullanılır. Bu yöntemde ayrılma, bileşenlerin farklı katı yüzeylerdeki farklı adsorpsiyon ilgilerine göre gerçekleşir. Numunede bulunan bileşenler sırayla dedektöre gider ve dedekte edildikten sonra, bilgisayarda program yardımı ile spektrum haline getirilir ve bu spektrumda bulunan her pik ayrı bir bileşeni gösterir. Cihaz genel olarak, enjektör, kolon, kolon fırını, dedektör ve bilgisayar ana parçalarından oluşur.

Gaz kromatografisi, kromatografik yöntemler içinde en fazla kullanılanıdır. Gaz kromatografisinde ayrılacak olan maddenin gaz haline geçirilebilmesi için kolonun ısıtılması gereken sıcaklıkta maddenin bozunmaması gerekir. Maksimum sıcaklık 500°C'dir. Bu koşul göz önüne alındığında polimer gibi yüksek molekül ağırlıklı bir maddenin analizini gerçekleştirmek gaz kromatografisi tekniği açısından mümkün görünmemektedir. Bu düşünceyle sabit ve hareketli fazın yerleri değiştirildiğinde analiz edilecek sıvı kristalin durucu faz olması temeline dayanan ters gaz kromatografisi tekniği ortaya atılmıştır.

3.2 Ters Gaz Kromatografisi

Ters gaz kromatografisi ile gaz kromatografisinin sistemi aynıdır. Ancak amaçları farklıdır. Gaz kromatografisinde sabit faz, özellikleri bilinen maddelerdir. Cihaza ne olduğu bilinmeyen maddeler verilir. Ancak ters gaz kromatografisinde kolonun içine doldurulan sabit faz araştıracağımız özelliği bilinmeyen bir maddedir.

Cihaza verilen madde ise ne olduğu bilinen bir çözücüdür. Çözücü hareketli faz ile birlikte sabit faza sürüklenir ve sabit fazın özelliğine göre orada bir süre tutulur. Bu süreye **alikonma süresi** denir. Sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesi ile bu süreler değişir. Bu sayede faz geçişleri sırasında alikonma sürelerinin doğrusal olmayan bir şekilde farklılaşmasından yararlanarak sabit fazın termodinamik özellikleri bulunabilir.

Ters gaz kromatografisi ile sıvı kristaller, polimerler, kauçuklar, yağlar, kömürler, karbon fiberler incelenebilir. Bu tür maddelerin molekül ağırlıkları, termodinamik özellikleri, gaz halindeki maddenin sabit faz içine diffüze olma özellikleri incelenebilir [65].

Gaz kromatografisinden yararlanarak sıvı kristallerin faz geçişleri ve seçicilikleri incelenebilir ve ayrıca çözücülerin o sıvı kristal için iyi bir çözücü olup olmadıkları araştırılabilir.

Sıvı kristal halindeki sabit faza verilen çözücünün alikonma süresi ile V_g^0 parametresi hesaplanır. V_g^0 değerlerinden grafikler çizilir böylece geçiş sıcaklıkları görülür. Bu bilgiden yararlanılarak sıvı kristalin fizikokimyasal özellikleri incelenir [65].

3.2.1 Ters Gaz Kromatografisi Teorisi

3.2.1.1 Ters Gaz Kromatografisi Metodu ile Termodinamik Etkileşimlerin Belirlenmesi

Spesifik alikonma hacmi, V_g^0 TGK ölçümlerinden aşağıdaki şekilde bulunabilir [66], [5].

$$V_g^0 = Q \left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_A} \right) \frac{273.2}{\left(\frac{1}{T_R} - \frac{1}{T_A} \right)} \quad (3.1)$$

Burada Q taşıyıcı gaz debisi, t_R çözücünün kolonda alıkonma süresi, t_A , havanın kolonda alıkonma süresi, J basınç düzeltme faktörü, T , kolon çıkış sıcaklığı, w , kolona doldurulan sıvı kristalin ağırlığıdır.

Flory-Huggins ve Hal Denklemleri Teorisine göre sıvı kristal-çözücü etkileşim parametreleri, χ (3.2) ve (3.3) eşitliğindeki gibi verilir.

$$\chi_{12}^{\infty} = \ln \left(\frac{73.2 R v_2^0 / V_g^0 P_1^0 V_1^0}{M_2 v_2^0} \left(1 - \frac{V_1^0}{M_2 v_2^0} \right) - P_1^0 \left(B_{11} - V_1^0 \right) \right) RT \quad (3.2)$$

$$\chi_{12}^* = \ln \left(\frac{73.2 R v_2^* / V_g^0 P_1^0 V_1^*}{M_2 v_2^*} \left(1 - \frac{V_1^*}{M_2 v_2^*} \right) - P_1^0 \left(B_{11} - V_1^0 \right) \right) RT \quad (3.3)$$

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

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

$$RT \chi_{12}^* = p_1^* V_1^* \left\{ 3 T_{1r} \ln \left[\frac{(v_{1r}^{1/3} - 1)}{(v_{2r}^{1/3} - 1)} \right] + v_{1r}^{-1} - v_{2r}^{-1} + X_{\text{eff}} V_1^* v_{2r}^{-1} \right\} \quad (3.4)$$

Burada P_1^* çözücünün karakteristik basıncı, v_{1r} , v_{2r} ve T_{1r} ise sırasıyla çözücünün indirgenmiş hacmi, sıvı kristalin indirgenmiş hacmi ve çözücünün indirgenmiş sıcaklığıdır.

Entalpi etkileşim parametresi χ_h^* aşağıdaki eşitlik yardımıyla bulunur.

$$\chi_h^* = \left(\chi_{12}^* / \partial(1/T) \right) T \quad (3.5)$$

X_{12} değişim entalpi parametresi TGK koşullarında aşağıdaki eşitlik ile bulunur [67].

$$\chi_h^* = \left(P_1^* V_1^* / RT \right) \left[(v_{1r}^{-1} - v_{2r}^{-1}) + (\alpha_2 T / v_{2r}) (T_{1r} - T_{2r}) / T_{2r} \right] + V_1^* (1 + \alpha_2 T) X_{12} / (v_{2r} RT) \quad (3.6)$$

Burada α_2 , sıvı kristalin termal genleşme katsayısıdır.

$\bar{X}_{12}$ ve X_{12} arasında aşağıdaki eşitlik vardır.

$$\bar{X}_{12} = X_{12} - T v_{2r} Q_{12} \quad (3.7)$$

Burada Q_{12} değişim entropi parametresi olarak tanımlanır.

Gaz-sıvı kromatografisiyle elde edilen sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ ile V_g^0 arasında aşağıdaki eşitlik verilmiştir:

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln \left(\frac{73.2R}{V_g^0 P_1^0 M_1} \right) - P_1^0 \left(\frac{B_{11}}{RT} - V_1^0 \right) \quad (3.8)$$

Bu eşitlikte, R , ideal gaz sabiti, T , kolon sıcaklığı, P_1^0 , çözücünün sırasıyla buhar basıncı, M_1 , molekül ağırlığı, B_{11} , ideallikten sapmasının buhar fazı düzeltmesi olarak kullanılan ikinci virial katsayısı, V_1^0 , molar hacmidir.

Spesifik alıkonma hacminin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerde, eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında sistem dengeye ulaşmış olarak düşünülebilir. Bu yüzden bu doğrusal eğrilerinin eğiminden çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları, $\Delta \bar{H}_s$ hesaplanabilir.

$$\Delta \bar{H}_s = -R \frac{\partial (\ln V_g^0)}{\partial (1/T)} \quad (3.9)$$

Ayrıca çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları, $\Delta \bar{H}_1^\infty$ da çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayılarının logaritmasıyla mutlak sıcaklığın tersi arasındaki çizilen grafiklerden de aynı şekilde eğrinin doğrusal olduğu sıcaklık aralığında (3.10) eşitliği ile bulunabilir.

$$\Delta \bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial (\ln \Omega_1^\infty)}{\partial (1/T)} \quad (3.10)$$

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

$$\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{H}_1^\infty - \Delta \bar{H}_s \quad (3.11)$$

bağıntısı ile bulunabilir.

3.2.1.2 Ters Gaz Kromaografisi Metodu ile Yüzey Parametrelerinin Belirlenmesi

TGK yöntemiyle, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri ile net alıkonma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur. V_N aşağıdaki eşitlik yardımıyla hesaplanır.

$$V_N = Q \cdot (t_R - t_A) \cdot T / T_f \cdot J \quad (3.12)$$

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

$$J = \left(\frac{P_i}{P_o} \right)^{1/2} \left[\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^{1/2} - 1 \right] / \left[\left(\frac{P_i}{P_o} \right)^{1/2} - 1 \right]$$

ile verilir. Burada P_i , kolon girişindeki P_o , kolonun çıkışındaki basınç olup, genellikle atmosfer basıncı olarak bilinir.

Dağıtıcı bileşenin serbest yüzey enerjisi, materyallerin yüzeylerinde oluşan apolar etkileşimler ve diğer içeriklerin belirlenmesinde çok önemli bir parametredir. Yüzey karakteristiğinin önemli etkileri, maddenin yapıştırıcı özelliği, kaplama yeteneği, geçirgenliği ve aşındırıcı olma özelliğidir. Adsorplanan ve adsorplayıcı sisteminde moleküllerarası etkileşimler dağıtıcı ve spesifik olabilir. Adsorplayıcı maddenin serbest yüzey enerjisi, γ_s^S ve dağıtıcı bileşeni γ_s^D olmak üzere;

$$\gamma_s = \gamma_s^D + \gamma_s^S \quad (3.13)$$

eşitliği yazılabilir.

Benzer şekilde adsorpsiyon serbest enerjisi de dağıtıcı ve spesifik olarak 2 kısımda toplanır.

$$\Delta G_A = \Delta G_A^S + \Delta G_A^D \quad (3.14)$$

Homolog alkan serileri için spesifik etkileşimler yok kabul edilir [68]. Buna göre;

$$\Delta G_A = \Delta G_A^D \text{ kabul edilebilir.} \quad (3.15)$$

Yüzey enerjisinin dağıtıcı bileşeni hem Fowkes hem de Doris Gray metodları kullanılarak hesaplandı. Alkanların adsorpsiyon enerjisi, zincirdeki C sayısı ile doğru orantılı olarak artar. Doris ve Gray'e göre bu, metilen grubunun adsorpsiyon serbest enerjisi $\Delta G_{A[CH_2]}$ ile ilgilidir [69].

$$\Delta G_{A[CH_2]} = -RT \ln\left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,n+1}}\right) \quad (3.16)$$

$V_{N,n}$ ve $V_{N,n+1}$ değerleri sırasıyla, zincirinde n ve n+1 adet C atomu bulunduran iki alkanın net alıkonma hacmidir. Bu parametre seçilen adsorblanan moleküle bağlıdır. Bu nedenle sabit sıcaklıkta, seçilen alkan serisinin $RT \ln V_N$ değerine karşılık C sayısı arasında çizilen grafiğinin eğimi $\Delta G_{A[CH_2]}$ değerini verir.

$$\Delta G_{A[CH_2]} = 2N_A a_{[CH_2]} \sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} \quad (3.17)$$

Burada N_A : Avogadro sayısı, $a_{[CH_2]}$ bir metilen grubunun kapladığı yüzey alanı (0.06 nm^2), $\gamma_L[CH_2]$ ise metilen grubunun yüzey serbest enerjisidir.

Örneğin Polietilen için;

$$\gamma_{L[CH_2]} = 35.6 + 0.058(293.2 - T) \text{ olarak verilir.} \quad (3.18)$$

Eşitlik (3.16) ve (3.18) kullanılarak deneysel olarak hesaplanan $V_{N,n}$ ve $V_{N,n+1}$ değerleriyle yüzey serbest enerjisinin dağılım bileşeni γ_S^D hesaplanabilir.

Adsorpsiyon serbest enerjisi ΔG_A aynı zamanda örneklerin net alıkonma hacimleri yardımıyla da hesaplanabilir.

$$\Delta G_A = -RT \ln(V_N) + K \quad (3.19)$$

Burada T kolon sıcaklığı, K ise bir sabittir. Sonuç olarak Fowkes metodu için düzenlenecek olursa aşağıdaki eşitlik elde edilir [70];

$$-\Delta G_A = RT \ln(V_N) = 2Na(\gamma_S^D)^{0.5}(\gamma_L^D)^{0.5} + K'' \quad (3.20)$$

n-Alkan serisi için çizilen $RT \ln V_N$ değerine karşılık $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ grafiğinin eğimi $2N(\gamma_S^D)^{0.5}$ değerini verir. Apolar çözücülerin literatürden hesaplanan $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir [70], [71].

Çizelge 3. 1 Çalışılan çözücüler için literatürden hesaplanan $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri

Probe	$a(x10^{-10} m^2)$	$\gamma_L^D (mJm^{-2})$	$a(\gamma_L^D)^{0.5} (m^2 (mJm^{-2})^{0.5})$	$T_b (^{\circ}C)$
n-Hekzan	51.0	18.4	2.19×10^{-18}	68.7
n-Heptan	57.0	20.3	2.57×10^{-18}	98.4
n-Oktan	62.8	21.3	2.90×10^{-18}	125.7
n-Nonan	69.0	22.7	3.28×10^{-18}	150.8
n-Dekan	75.0	23.4	3.63×10^{-18}	174.1

Serbest enerjinin spesifik bileşeni, n-alkan serisinin $RT \ln V_N$ ’ e karşılık $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ ile çizilen grafiğin eğimine eşittir. Polar grupların doğruya uzaklığı ve alkanların referans çizgisi spesifik serbest enerji bileşeni $-\Delta G_A^S$ ’ yı verir. Buna göre eşitlik yazılacak olursa, eşitlik (3.21) elde edilir.

$$-\Delta G_A^S = RT \ln \left(\frac{V_{N,n}}{V_{N,ref}} \right) . \quad (3.21)$$

Çalışmada kullanılan polar çözücüler için $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, Gutmann’ın modifiye edilmiş akseptör sayısı AN^* , ve donör sayısı DN değerleri Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3. 2 Kullanılan polar çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$, AN^* ve DN değerleri

Probe	$a(x10^{-10} m^2)$	$\gamma_L^d (mJm^{-2})$	$a(\gamma_L^d)^{0.5} (m^2 (mJm^{-2})^{0.5})$	$AN^* (kJmol^{-1})$	$DN (kJmol^{-1})$	$T_b (^{\circ}C)$
THF	45.0	22.5	2.13×10^{-18}	2.1	84.0	66.0
Ac	42.5	16.5	1.73×10^{-18}	10.5	71.4	56.0
Ch	44.0	25.9	2.24×10^{-18}	22.7	0.0	61.2
EA	48.0	19.6	2.13×10^{-18}	6.3	71.8	77.1
DEE	47.0	15.0	1.82×10^{-18}	5.9	80.6	34.6

Polar çözücülerin adsorban yüzeyindeki adsorpsiyonları, sistemin entalpisinde ve entropisinde değişime neden olur. Bu değişimler adsorpsiyon enerjisi ile ilişkilendirilecek olursa (3.22) eşitliği elde edilir.

$$\Delta G_A^S = \Delta H_A^S - T\Delta S_A^S \quad (3.22)$$

Burada ΔH_A^S Lewis asit-baz etkileşimlerinin adsorpsiyon entalpisi, ΔS_A^S Lewis asit-baz entropisi ve T kolon sıcaklığıdır. Her bir polar bileşen için ΔH_A^S ve ΔS_A^S değerleri $-\Delta G_A^S / T$ 'nin $1/T$ 'ye karşılık çizilen grafiğinden hesaplanabilir.

Yüzey Lewis asitlik ve bazlık sabitleri eşitlik (3.23)'den hesaplanabilir.

$$-\Delta H_A^S = K_A DN + K_D AN^* \quad (3.23)$$

K_A ve K_D değerleri $-\Delta H_A^S / AN^*$ değerine karşılık DN / AN^* grafiğinden hesaplanabilir. Eğim K_A 'yı, kesişim noktası ise K_D 'yi verir. Lewis asit, K_A ve baz, K_D parametreleri incelenen yüzeyin elektron alıcı veya elektron verici gibi davranabilme yeteneğini tanımlar. AN^* , DN sırasıyla çözünen için Gutman'ın elektron alıcı (akseptör) ve verici (donör) sayısını tanımlar.

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

TGK kullanımının avantajlarını özetlemek gerekirse;

- Bu metod yüzey aktivitesinin belirlenmesi zor olan farklı gözenekli materyallerin yüzey aktivitelerinin incelenmesine imkan tanır. (temas açısı ölçümü v.b)
- Yüzey modifikasyonu sonucu meydana gelen yüzey özelliklerindeki değişimleri gösterir.
- İncelenen materyale eklenen özelliklerin ve değerlendirme yapılan parametrelerin modifikasyonu sağlayan yapının üzerindeki etkisini kontrol etmek mümkündür.
- Tek katman ve yüzey karakteristiği arasındaki ilişki kolaylıkla değerlendirilebilir.

3.2.2 Sıvı Kristallerin İzomerleri Ayırma Gücünün Ters Gaz Kromatografisi ile Belirlenmesi

Sıvı kristallerin sabit faz olarak kullanıldığı kromatografik sistemler, başka yöntemlerle birbirinden ayrılması güç olan pek çok izomerin ayrılmasında kullanılmaktadır. Literatürde bu konuyla ilgili çok çeşitli çalışmalar bulmak mümkündür. Bunlardan bazıları;

İzomerik monosubstitue fenoller; İzomerik monosubstitue fenollerin ayrımı, sabit faz olarak sıvı kristal kullanılan gaz kromatografi yöntemi ile yapıldı. Fenollerin kısmen ayrımı başarılı bir şekilde gerçekleşmiş fakat tamamen ayrılmaları için substitue fenil n-alkil eterlere dönüştürülmüştür. Ayrışma faktörleri hesaplanmış ve zincir uzunluğu arttıkça ayrışma faktörünün de arttığı görülmüştür.

İzomerik fenollerin bilinen gaz kromatografi yöntemiyle ayrılması oldukça güçtür. Çünkü meta- ve para- izomerlerinin kaynama noktaları ve polariteleri birbirlerine oldukça yakındır. Kelker ve Dewar disubstitue benzen izomerlerinin sıvı kristal sabit fazla ayrılabilirdiğini kanıtlamışlardır [72].

Yan zincir sıvı kristalin polisiloksanlar; Gaz kromatografide kapiler sabit faz olarak ilk defa 1982'de Finkelmann tarafından kullanılmıştır [73]. Bu tür sabit fazlar, özellikle geometrik izomerlerin ayrılmasında kendine özgü özelliklere sahiptir. Diğer taraftan yan zincir polisiloksanlar kapiler sabit faz olarak 1988'den beri kullanılmaktadır. Bu fazların seçiciliği oldukça iyidir [74].

Dimetilfenol türevleri; Benzilidin-p-aminobenzoik asit ve 4-(p-metil benzilidin)-p-aminobenzoik asit, dimetilfenol izomerlerinin ayrılmasında kullanılmıştır. Bu izomerler benzilidin-p-aminobenzoik asit üzerinde 5'er derece aralıklarlar 169-194°C nematik sıcaklık aralığında incelenmiştir. Bu deney 4-(p-metil benzilidin)-p-aminobenzoik asit üzerinde ve yani nematik aralığın bittiği ve optimum pik kararlılığı veren 256°C'de tekrar edilmiştir. İzomer ayrımının %20'lik kolon dolgusunda iyi bir şekilde gerçekleştiği saptanmıştır. Farklı kolon yüzdelerindeki (%15 ve %25 oranındaki) kolonlarda da deneyler tekrarlanmıştır. Fakat sadece %20'lik kolon dolgusunun kromatogramındaki piklerin çakışmadığı görülmüştür. [75].

Siklodekstrinler; Bu materyallerin stereoselektif özellikleri alkilbenzo türevleri kullanılarak sıvı kristalin kapiler kolonda incelenmiştir. Bunların alıkonma zamanları incelenerek ayrışma mekanizmaları araştırılmıştır [76].

Benzopren türevleri; Monohidroksibenzopren için GK sabit fazı olarak nematik 2 farklı sıvı kristal kullanılmıştır. İzomerlerinin ayrılmasında polimerik ODS kolonlu HPLC kullanılmıştır. GK ve HPLC' nin hidroksi izomerlerinin 12 tanesinden 10'unun ayrılmasında karşılaştırılabilir sonuçlar verdiği ve HPLC ile ayrılan metil izomerlerinden daha iyi sonuç alındığı görülmüştür. Eş zamanlı olarak GK ve HPLC kullanıldığında 12 tane hidroksi izomerinin ayrılması 70 dk sürmüştür. Sonuçlara göre benzopren türevleri için polimerik kolon kullanılan HPLC'nin, nematik sıvı kristal sabit fazlı GK kadar güçlü olduğu görülmüştür [77].

Disubstituebenzen; 4-[4-alkoksifenil)azoksi]-benzonitril gibi alkil grupları pentil, oktil, dodeksil olan likid kristalin azoksi bileşikleri disubstituebenzenlerin ayrılmasında sabit faz olarak kullanılmaktadır [78].

BÖLÜM 4

ELEKTRİKSEL İLETKENLİK

4.1 İletkenlik ve Elektriksel İletkenlik

Basit olarak elektriği ileten maddelere iletken denir. Statik dengede olan bir iletken içinde elektrik alan yoktur. Yükler iletkenin yüzeyinde bulunur. Fakat iletken içinde akım üretildiğinde yükler iletken içindeki elektrik alanın etkisiyle hareket ederler, bu durumda iletken içinde elektrik alan mevcuttur. A kesit alanlı I akım taşıyan bir iletken içerisindeki akım yoğunluğu J ise,

$$J=I/A \text{ olur.} \quad (4.1)$$

Bir iletkenin uçları arasına bir potansiyel fark uygulanırsa, iletkenin içinde J akım yoğunluğu ve bir elektrik alan, E oluşur.

$$J=\sigma.E \quad (4.2)$$

Burada σ katsayısına iletkenlik katsayısı denir ve bu denkleme uyan maddelerin Ohm Kanunu' na uydukları söylenir.

İletkenlik, iletken maddenin elektriğe gösterdiği direnç ile ters orantılıdır. İletkenlik birimi de birim yüzeye etki eden dirençle ters orantılı olup Ω^{-1} /m veya Siemens/m olarak birimlendirilir.

Kristaller, esnek polimerler veya sıvı kristaller gibi birçok maddede, elektrik, optik ve gerilme gibi makroskobik özellikler genellikle yöne bağlıdır. Yöne bağılıklarından dolayı onlara anizotropik denir. Benzer biçimde, maddelerin elektriksel iletkenliği de yöne bağlı olabilir ve anizotropik olabilir [47].

Malzemelerin elektriksel özellikleri elektron bant yapıları ve elektron hareketleri ile ilgilidir. Elektronların elektrik alan, manyetik alan, elektromanyetik radyasyon ve sıcaklık etkisinde davranışları elektriksel özellikleri oluşturur. Bu etkileşimde en önemli etken valens elektronlarıdır [79].

Elektriksel iletkenlik bir iletken malzemeye uygulanan elektrik alan etkisinde elektriksel yük taşıyıcılarının uzak mesafeli hareketleri sonucu oluşur. Metallerde serbest elektronlar, eksi kutuptan artı kutba doğru hareket eden eksi elektriksel yük taşıyıcılarıdır. Kovalent bağlı bazı malzemelerde (Si gibi) elektrik alan etkisi ile kovalent bağdan kopan elektron artı kutba doğru giderek eksi yük taşıyıcı olur. Kovalent bağda elektron eksilmesinden oluşan elektron boşluğu eksi yönden koparak gelen başka bir elektron ile doldurulur, bu durumda eksi yönde hareket eden yeni bir boşluk (hole) oluşur. Sonuçta elektron deliğinin konumu eksi kutba doğru yer değiştirdiğinden artı yük taşıyıcı sayılır. İyonik malzemelerde yayınlanan artı yüklü iyon, eksi kutba doğru hareket ederek artı yük taşıyıcı, eksi yüklü iyon ise artı kutba giderek eksi yüklü taşıyıcı olur [79].

Elektriksel iletkenlik hareketli taneciklere göre sınıflandırılır. Bu sınıflandırmada hareketli tanecikler elektronlar ise elektronik iletkenlik, iyonlar ise iyonik iletkenlik, her iki tanecik türününse hareketli olduğu iletkenlik türü karma iletkenlik olarak tanımlanmıştır. Bu durumda iletkenlik üçe ayrılır ve Şekil 4.1'deki gibi gruplandırılır [80].

<u>Elektronik İletkenlik</u>	<u>İyonik İletkenlik</u>	<u>Karma İletkenlik</u>
(Yük taşıyıcılar elektronlar)	(Yük taşıyıcılar iyonlar O^{2-} , Li^{+})	(Yük taşıyıcılar iyonlar+elektronlar)
1. Metelik İletkenlik (Au, Cu)	1. Katı Elektrolitler (Zirkonyum tabanlı katı elektrolit)	δ - Bi_2O_3 Fazı
2. Yarıiletkenlik (Si, Ge, polimer)	2. Süper İyonik İletkenlik (SrF_2)	
3. Süper İletkenlik (Hg, MgB_2)	3. Hızlı İyon İletkenliği ($Tl_3Cu_2Cl_5$)	

Şekil 4. 1 İletkenliğin sınıflandırılması

Bir malzemenin elektrik iletimi iyonik ya da elektronik mekanizmalardan biri ile olur [81]. Yarıiletkenlik, süper iletkenlik ve metalik iletkenliği içine alan elektronik iletkenliğin dışında diğer iletkenlik türü iyonların hareketine bağlı olan iyonik iletkenliktir [81]. İyonik iletkenlik özellikle O^{2-} , N^{3-} , Cl^- , B^{2-} gibi anyonlar veya H^+ , Na^+ , Li^+ gibi katyonların hareketleri ile görülür. Bir örgüdeki atomlar örgü noktalarında sabit kalma eğilimindedirler ve sadece kristal kusurları boyunca hareket ederler. Bu iyonların kristal örgüsündeki yerlerini değiştirmeleri yoluyla yaptıkları hareketleri sonucunda oluşan iletkenlik türü iyonik iletkenliktir. İyonların (katyon veya anyon) kristal örgüde hareket etmeleri (göç etmeleri) ile gerçekleşen iletkenliğe iyonik iletkenlik, bu tür iletkenliğe sahip katılara da özel olarak katı elektrolit denir [81]. Yalnızca yüksek sıcaklıkta atomların termal enerjilerinin yüksek olduğu ve örgü kusuru konsantrasyonunun çok yüksek sayılara ulaştığı yerlerde bu tür iletkenlik fark edilebilir. NaCl, MgO gibi çoğu kristal malzemeler düşük iyonik iletkenliğe sahiptir. Çünkü atomlar termal titreşimlerine rağmen örgü noktalarından ayrılamazlar. Bunun tersi olarak, çoğu katı elektrolit malzemeler yüksek iyonik iletkenliğinden dolayı hızlı iyonik elektroliti ya da süper iyonik elektroliti olarak sınıflandırılırlar.

Malzeme		İletkenlik ($\Omega.cm$) ⁻¹
İyonik İletkenler	İyonik Kristaller Katı Elektrolitler Sıvı Elektrolitler	$<10^{-16} - 10^{-2}$ $10^{-1} - 10^3$ $10^{-1} - 10^3$
Elektronik İletkenler	Metaller Yarıiletkenler	$10^3 - 10^7$ $10^{-3} - 10^4$
Karma İletkenler	Yalıtkanlar	$<10^{-10}$

Şekil 4. 2 Malzemelerin Elektriksel İletkenlik Değerleri

Elektriksel iletkenlik ölçümleri; basit ölçümler olan akımın zamana, sıcaklığa, basınca ve gerilime bağlı ölçümlerini içermektedir. Sıcaklığın fonksiyonu olarak elektriksel iletkenlik eksponansiyel olarak (4.1) eşitliğindeki gibi formülize edilir [48].

$$\sigma_D = \sigma_0 \exp(-E_a / kT) \quad (4.1)$$

Burada; σ_D dark conductivity,

E_a aktivasyon enerjisi,

σ_0 eksponansiyelfaktördür.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMA

5.1 Kullanılan Kimyasallar

Kolon dolgu maddesi için destek katısı olarak Merck malı, asitle yıkanmış ve dimetilklorosilan ile silanize edilmiş AW-DMCS Chromosorb W kullanıldı. Kolon uçlarını kapatmak için Alltech malı silanize cam yünü kullanıldı. Hazırlanan bu kolondan 40 °C ile 110 °C sıcaklık aralığında n-butil asetat (n-BAc), t-butil asetat (tBAc), izo-butil asetat izomerleri (iBAc) ve n-butil alkol (nBAI), izo-butil alkol (iBAI), t-butil alkol (tBAI) izomerleri, 90-110 °C aralığında aromatik benzen (B), n-probil benzen (PB) ve klorbenzen (CIB) çözücüleri ve yüzey özelliklerinin incelenmesi amacıyla 40 °C ile 60 °C sıcaklık aralığında hekzan (Hk), heptan (Hp), oktan (O), nonan (N), dekan (D) ve polar tetrahidrofuran (THF), dietileter (DEE), kloroform (Ch), aseton (Ac), etilasetat (EA) çözücüleri geçirildi.

Deneysel olarak taşıyıcı gazın akış hızının 6ml/dak'nın altında olduğu durumlarda, akış hızı ile alıkonma hacminin değişmediği saptandığından, taşıyıcı gazın akış hızı 3-4 ml/dak arasında tutuldu. Bu çalışmada çözücüler kolona 0.01µl duyarlıklı, 1µl'lik Hamilton şırıngaları ile verildi.

5.1.1 DMPIMP'nin Sentezi

Kullanılan Reaktifler

- 4-Dodesiloksi-2-hidroksibenzaldehid
- 4-(2-Metilbutoksi)anilin

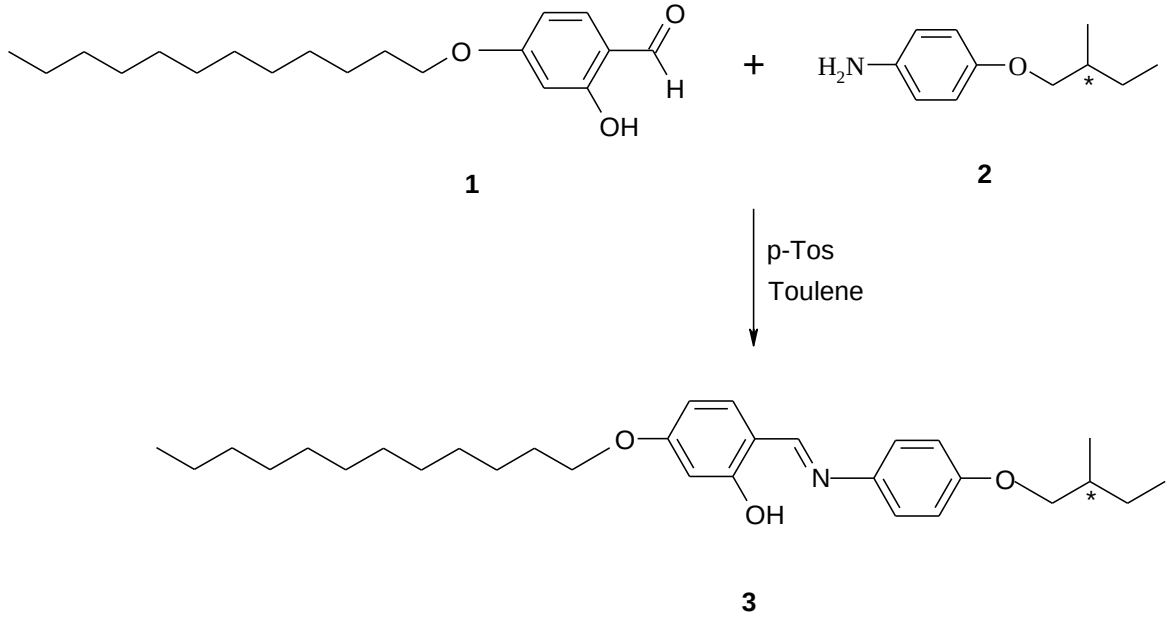
- p-Toluensulfonik asid
- Toluen

5.1.2 Yöntem

40 ml toluende çözülen 5 mmol (1.53 g) 4-Dodesioksi-2-hidroksibenzaldehid (**1**) iki boyunlu bir balona yerleştirildi, üzerine 6 mmol (1.07 g) (S)-4-(2-Metilbutoksi)anilin (**2**) ve 40 mg p-toluensulfonik asit ilave edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında ve Dean-Stark su tutucusu kullanılarak 140°C'de 6 saat kaynatıldı. Reaksiyon bitimi TLC ile kontrol edildikten sonra karışım eter ile 3 kez ekstrakte edildi, toplanan organik fazlar 3 kez doymuş NaHCO₃ çözeltisi, 3 kez de doymuş NaCl çözeltisi ile yıkandı. Organik faz MgSO₄ üzerinden kurutulup, çözücüsü döner buharlaştırıcıda uçuruldu. Ham ürün metanolden kristallendirdi. Sentezle ilgili detaylar [83]'de verilmiştir.

Verim: 1.79 g (%68)

Renk: Sarı



5.2 Kullanılan Cihazlar

5.2.1 Polarizasyon Mikroskobu

Elde edilen sıvı kristal Leitz DMRP PM ve Linkam-System TMS, THMS 600 ısıtıcı tabla yardımı ile karakterize edildi.

5.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı (DSC)

Bu çalışmada, Perkin Elmer DSC6 model bir cihaz kullanıldı.

5.2.3 Gaz Kromatografi Cihazı

Bu çalışmada Hewlett-Packard 5890 Model, Seri II gaz kromatografi cihazı kullanıldı.

Bu gaz kromatografi cihazı genel olarak beş kısımdan oluşur.

1. Taşıyıcı gaz
2. Örnek giriş (injeksiyon) kısmı
3. Kolon
4. Dedektör
5. Kaydedici

5.2.3.1 Taşıyıcı Gaz

Taşıyıcı gaz olarak genellikle azot, hidrojen, argon, helyum veya karbondioksit kullanılır. Taşıyıcı gazın kolon dolgusu ile ve sabit sıvı faz ve ayrıca hidrojenasyon gibi özel amaçlı uygulamalar haricinde analiz edilecek karışım veya çözücüyle de reaksiyona girmemesi gerekir. Kullanılacak taşıyıcı gaz, dedektörün türüne göre seçilir. Isıl iletkenlik dedektöründe hidrojen ya da helyum gibi ısıl iletkenliği yüksek gazlar, alev iyonizasyon dedektöründe molekül ağırlığı yüksek bir taşıyıcı gaz kullanılır. Taşıyıcı gaz, regülatörler yardımıyla basıncı düşürülerek içinde bulunduğu silindirde sabit akış hızında kolon sistemine gönderilir. Isı programlaması yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından taşıyıcı gaz akış hızı azalır. Taşıyıcı gaz saf, kolay bulunabilir ve ucuz olmalıdır.

İçerisinde bulunabilecek çok az miktardaki istenmeyen su, içinde moleküler elek bulunan bir filtreden geçirilmek suretiyle tutulur. Gazın hızı alttan gaz girişi olan bir büret (flow metre) içine sabun çözeltisi koyup bir kronometre ile sabun kabarcıklarının hızı ölçülerek saptanır. Bu çalışmada taşıyıcı gaz olarak Ucar Union Carbide marka helyum gazı kullanıldı. Habaş malı helyum tüpü üzerine Hewlett Packard marka manometre başlığı takıldı. Taşıyıcı gazın debisi flow metre ile ölçüldü.

5.2.3.2 Örnek Giriş

Örneğin sisteme verilmiş yöntemi, örneğin gaz, sıvı veya katı oluşuna göre farklılık gösterir. Gaz örneklerinin verilmesinde özel vana sistemleri veya özel şırıngalar kullanılır. Sıvı örnekler genelde enjektörle verilir. 0,1 mikrolitre (μl) kadar küçük miktarları sisteme hassasiyetle verebilen enjektörler vardır. Katı örnekler erime noktaları düşüğe ısıtılmış bir enjektörle veya uygun bir çözücüde çözüldükten sonra enjekte edilirler. Katı madde çözünüyorsa temel olarak bozundurulup bozunma ürünlerine bakılır. Septum, örnek giriş kısmının en önemli parçalarından biridir. Görevi, örneğin enjektörle cihaza girmesini sağlamak ve kendi kendine kapanarak örneğin dışarı çıkmasını engellemektir. Giriş kısmının tümü özel olarak ısıtılmış olup, verilen örneğin kendi kendine çabucak buharlaşmasını sağlayacak şekilde çalışır. Buharlaşan örnek taşıyıcı gaz tarafından kolona taşınır. Bu çalışmada sıvı kristal ve çözücü etkileşimleri incelenen çözücüler 0,01 μl duyarlılık, 1 μl 'lik Hamilton şırıngaları ile sisteme verildi.

5.2.3.3 Kolon

Kolonlar ince uzun borular olup bunların içleri uygun sabit bir fazla doldurulmuş ya da kaplanmıştır. Ayırma işlemi burada gerçekleştiğinden sistemin en önemli kısmıdır. Çok yer kaplamaması için uygun şekilde (genelde spiral halinde) bükülürler. Kolon yapımında cam, bakır, alüminyum, paslanmaz çelik ve plastik kullanılır.

Kolon, kromatografi cihazında, içinde hava sirkülasyonu olan termostatlı bir etüv içinde bulunur. Bunun sebebi kolonun çabuk ısınmasını sağlamaktır. Kolon iç çapı ve uzunluğu amaca göre değişmektedir. Kolonun iç çapı 0.025cm'den 5cm'e kadar olabilmektedir. Kolon çapı ne kadar küçükse analiz o kadar etkin olur. Fakat bazı durumlarda kapasiteyi arttırabilmek amacıyla büyük çaplı kolonlar kullanılır. Normal analitik kolonlar 18m, kapiler kolonlar ise en fazla 300m kadar uzunlukta olabilirler.

Kapiler kolonlarda destek katısı kullanılmayıp durucu faz kolonun iç yüzeyine ince bir film halinde kaplıdır. En çok tercih edilen kolon camdır. Ama camın kırılabilirliği yüzünden en kullanışlı olan çelik kolondur. Gaz kromatografisinde çelik kolon kullanıldığında sıcaklığı düşürmek kolonun ayırma gücünü artırır. Ancak süreyi uzatır. Gaz kromatografisi kolonu, destek katısı ve durucu faz olmak üzere iki farklı madde grubu içerir. Bu çalışmada 0.5m uzunluğunda paslanmaz çelikten yapılmış Alltech Associates Inc. yapımı kolon kullanıldı.

Kolon Hazırlama: Fazla miktardaki durucu faz, destek katısının tanecikleri arasında toplanarak kolonun verimli çalışmasını engeller. Bu nedenle durucu fazın miktarı, destek katısı üzerinde bir film tabakası oluşturacak kadar olmalıdır. Durucu fazın miktarı ağırlıkça destek katısının %30'unu geçtiği zaman verimlilik hızla düşer. Durucu faz bir çözücü ile çözüldükten sonra destek katısı ile açık bir kapta karıştırılır. Bu karışımın çözücüsü açık bir kapta ve hafifçe ısıtılarak uçurulur ve destek katısı üzerine kaplanmış olur. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılır, diğer ucundan huni ile durucu faz kaplanmış destek katısı titreşim uygulayarak doldurulur. Ağzı tekrar cam pamuğu ile kapatılır. Bu çalışmada kullanılan sıvı kristal kloroformda çözüldü. Hazırlanan çözeltiye destek katısı olarak Chromosorb W-AW/DMCS ilave edildi. Su banyosu içinde çözücüsü uçana kadar karıştırıldı ve yüksek vakum etüvünde 105°C'de iki gece kurutuldu. Hazırlanan bu kolon dolgusu, kolona elle vibrasyon verilerek dolduruldu. Kolon gaz kromatografi cihazına yerleştirildi ve He gazı geçirilerek 30°C'den 100°C'ye 0,5 derece/dk hızla yaklaşık 10 saatte şartlandırıldı. Kolon dolgu maddesi, Chromosorb W-AW/DMCS üzerine, bu çalışmada incelenen sıvı kristal %7 oranında kaplanarak hazırlandı. Kolona doldurulan sıvı kristalin toplam kütlesi $w=0,0438$ bulundu.

5.2.3.4 Dedektör

Dedektörün görevi kolondan taşıyıcı gazla birlikte çıkan maddeleri tespit etmek ve miktarları hakkında bilgi sağlamaktır. Kolondan gelen taşıyıcı gaz içinde bulunan binde birkaç oranındaki yabancı bir gazı tespit eder. Bir gazın pikinin dedektörden geçme süresi en fazla bir saniyedir. Dedektör başlıca şu özelliklere sahip olmalıdır:

- ✓Taşıyıcı gaz içindeki konsantrasyon değişikliklerine doğrusal olarak cevap vermeli.

- ✓Konsantrasyona doğrusal olarak cevap vermesi birçok gazla olmalı.
- ✓Kolondan gelen gaz içinde meydana gelen konsantrasyon değişikliklerini çok kısa zamanda tespit edebilmeli.
- ✓Uzun süre dayanabilmeli.

Dedektörlerin yüksek duyarlık göstermeleri, sıcaklık ve gaz akış hızlarındaki değişimlerden fazla etkilenmemeleri beklenir. Gazların çeşitli fiziksel ve kimyasal özelliklerinin izlenmesine dayalı çok sayıda dedektör vardır, ancak bunların 4 tipi yaygın olarak kullanılır.

1. Isıl iletkenlik dedektörü
2. Alev iyonizasyon dedektörü
3. Elektron yakalama dedektörü
4. Gaz yoğunluk dedektörü

Bu çalışmada ısıl iletkenlik dedektörü kullanıldı.



Şekil 5. 1 Gaz kromatografi cihazı

Isıl İletkenlik Dedektörü: En fazla kullanılan dedektörlerden olup çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi esasına dayanmaktadır.

Saf taşıyıcı gaz, bir elektrik akımı geçirilerek ısıtılmıştır ve bu gaz çoğunlukla Tungsten olan filamentlerin üzerinden geçerek, filamentleri belli bir hızda soğutmaktadır. Kolonda taşıyıcı gazla beraber farklı bir buhar, ölçüm hücresine girdiğinde gazın ısı iletkenliği değişmekte ve bu hücredeki filamentin soğutulma hızı değişmektedir.

Ölçüm ve referans hücresindeki filamentler Wheatstone köprüsünün kısımlarını oluşturduklarından dengenin bozulması sonucu köprünün ortasından bir akım geçmektedir. Bu akım bir elektrik yükseltici ile büyütülerek kaydediciye gönderilir. Böylece değişiklik kaydedilmiş, bunun sonucunda da sinyal elde edilmiş olmaktadır.

Çalışma prensibi kısaca anlatılan dedektörün duyarlılığı filamentten geçen akımla doğru, dedektör bloğunun sıcaklığı ile ters orantılıdır. Çünkü akım arttıkça, filament daha çok ısınmakta, blok sıcaklığı düştükçe filament ile çevresi arasında sıcaklık farkı dolayısıyla ısı iletme hızı artmaktadır. Dedektör bloğunun sıcaklığını düşürmek, dedektörden geçen gazın akış hızını en düşük düzeyde tutmak, ısı iletkenliği fazla olan taşıyıcı gazlar (He) kullanmak ve filament akımını yükseltmek dedektörün duyarlılığını artırır. Kolondan çıkan gazlar sıcak filamentlerle direkt temas ettiği için oksijen gibi filamentlerin oksidasyonuna neden olabilecek maddeler bu tür dedektörlerle incelenmezler.

5.2.3.5 Kaydedici

Bu çalışmada analiz datalarının alımında HP-3365 bilgisayar yazılımı kullanıldı.

5.2.4 Elektriksel iletkenlik Ölçümleri

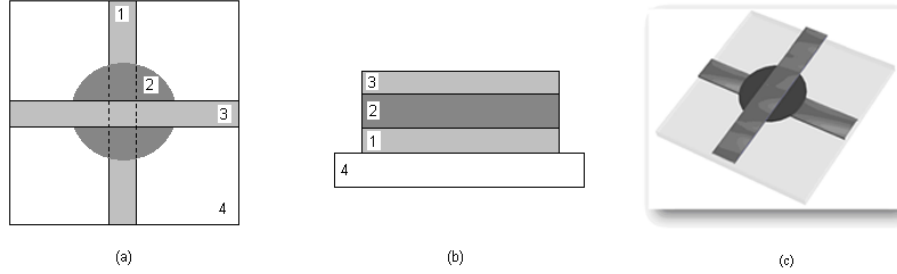
İletkenlik ölçümlerinde sıcaklık Lakeshore Temperature Controller 331 ile kontrol ve kayıt edildi. Dc ölçümleri ise dijital Keitley 6517A model elektrometre/voltaj kaynağıyla bilgisayara aktarıldı.

5.2.4.1 Ölçüm İçin Örneğin Hazırlanması

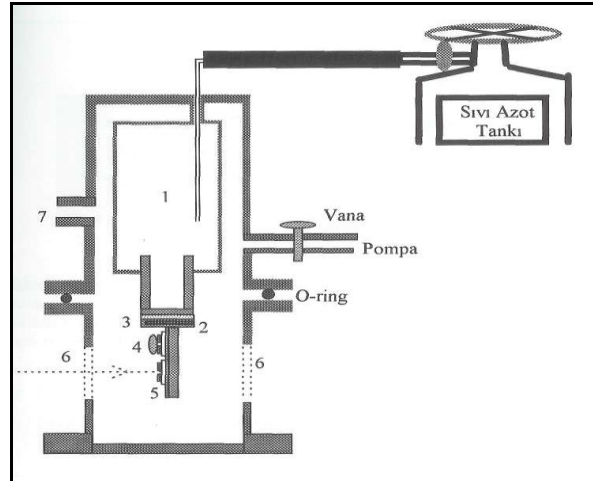
Çalışılan sıvı kristalin elektriksel karakterizasyonu yapılırken dc iletkenlik-sıcaklık ölçümü esas alındı.

Yüksek sıcaklığa dayanıklı Corning-7059 cam önce 2,5cm x 2,5cm boyutlarında kesildi. Daha sonra, Şekil 6.2’de görülen yapıda örnek hazırlamak üzere, cam üzerine ortasından geçecek şekilde 3mm genişliğinde bir Ag (veya Al) elektrot bant, 10^{-6} Torr vakumda kaplandı. Bandın ortasına ölçüm yapılacak örnek yerleştirildi. En üste, alt Ag elektrota çapraz şekilde ikinci bir Ag bant kaplandı ve böylece örnek ölçüme hazırlanmış oldu.

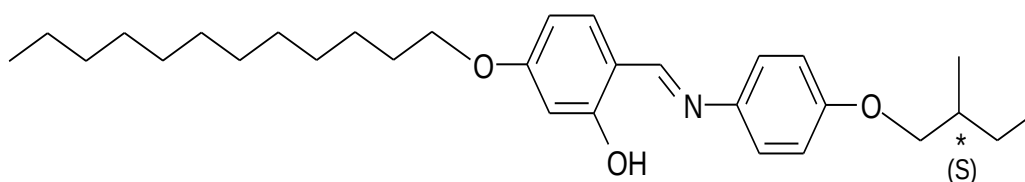
Hazırlanan filmlerin dc iletkenliği sıcaklığın bir fonksiyonu olarak Janis sıvı nitrojen kriyostatı kullanılarak örnekle iyi bir termal kontakta sahip olan termoçift oluşturularak ölçüldü. Örnekler içerisindeki bolt heater ile ısıtılan bakır tabakanın üst tarafına yerleştirildi. Sıcaklığa bağlı iletkenlik $3^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sabit oranda arttırılarak ölçüldü.



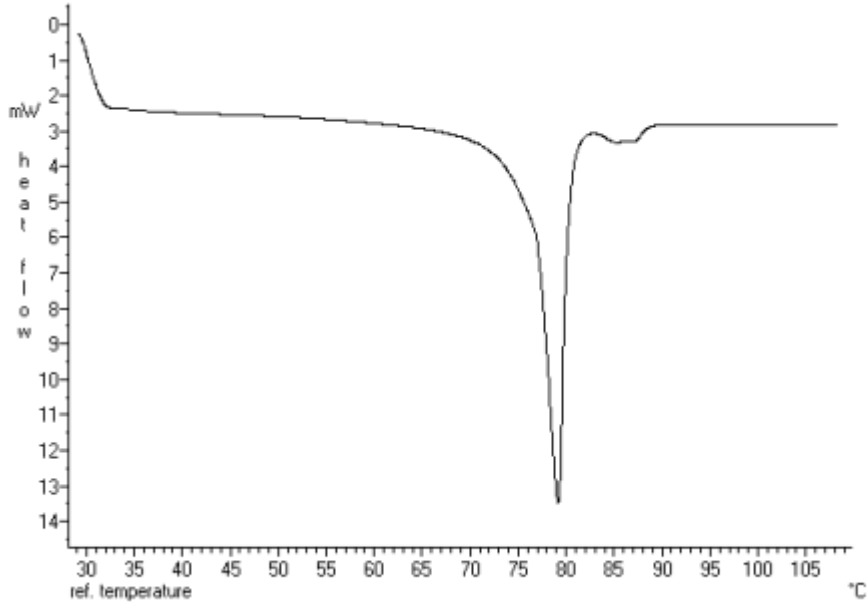
Şekil 5. 2 Gümüş/sıvı kristal/ gümüş sandviç modeli örneğinin (a) üstten, (b) yandan ve (c) 3 boyutlu görüntüsü (1. Gümüş alt elektrot, 2. Örnek, 3. Gümüş üst elektrot, 4. Cam altlık)



Şekil 5. 3 Karanlık iletkenlik ölçümlerinde kullanılan kriyostat sistemi (1. Sıvı azot bölmesi, 2. Kalem ısıtıcı, 3. Isı iletim sıvısı (Ga-In), 4. Isıl çift, 5. Polimer örneği, 6. Ön ve arka pencereler, 7. Elektriksel bağlantılar)



<i>Bileşik</i>	<i>T/°C (ΔH/kJ mol⁻¹)</i>
DMPIMP	<i>Cr 77.3 (32.5) SmC* 83.9 (2.5) Iso</i>



Şekil 6. 2 DMPIMP'nin DSC Termogramı



Şekil 6. 3 DMPIMP'nin PM Tekstürü

6.2 DMPIMP Sıvı Kristalinin Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin TGK ile İncelenmesi

Mesogenik DMPIMP'ün dengeye ulaştığı sıcaklık bölgesini ve faz geçiş sıcaklıklarını görebilmek için çözücülerin sıvı kristal üzerindeki alıkonma diagramlarını çizmek üzere

kolondan 40-60°C arasında 10'ar derece aralıklarla, 60-90°C arasında 1'er derece aralıklarla ve 90-110°C arasında 5'er derece aralıklarla n-butil asetat (nBAc), t-butil asetat (tBAc), izo-butil asetat (iBAc), n-butil alkol (nBAI), izo-butil alkol (iBAI), t-butil alkol (tBAI) izomerleri geçirildi.

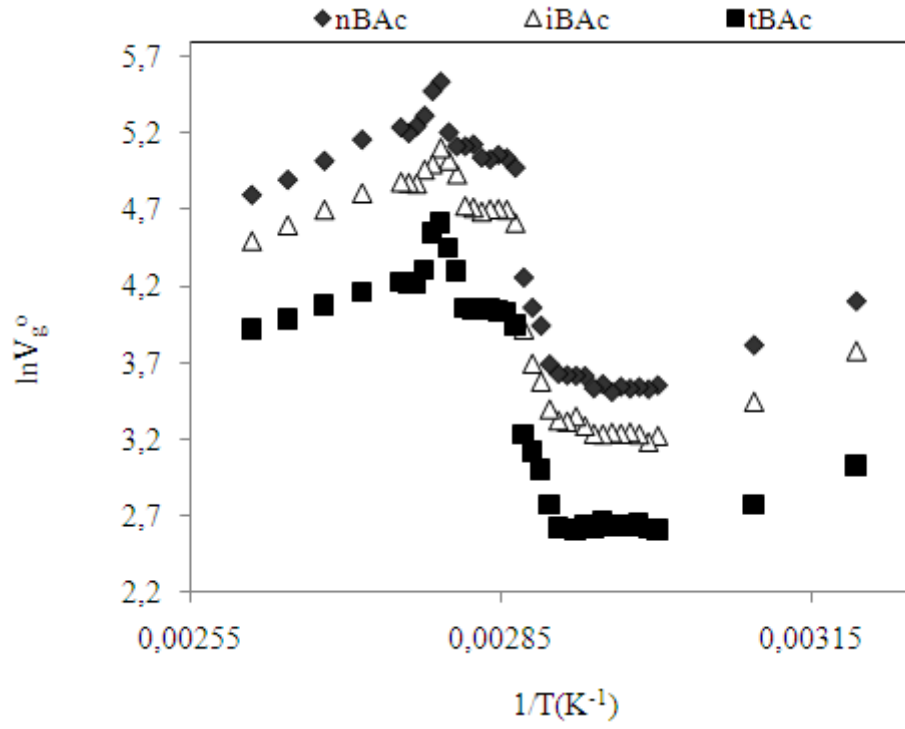
Bu çözücülerin, sıvı kristal üzerindeki alıkonma sürelerinden hesaplanan, spesifik alıkonma hacimleri, V_g^0 Çizelge 6.1'de verildi. Çözücülerin LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden çizilen alıkonma diyagramları Şekil 6.4 ve 6.5'te verildi. 90-110°C aralığında LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminin doğrusal olması çalışılan sıcaklık bölgesinde denge sorpsiyonuna ulaşıldığını göstermektedir. Bu nedenle benzen (B), n-probil benzen (PB) ve klorbenzen (ClB) termodinamik dengenin olduğu 90-110°C sıcaklık aralığında çalışıldı. Nümerik sonuçlar diğer çözücülerin spesifik alıkonma hacimleri ile birlikte Çizelge 6.1'de verildi. Grafik sonuçlar ise Şekil 6.6'da verildi.

Çizelge 6. 1 Çalışılan çözücülerin DMPIMP üzerindeki spesifik alıkonma hacimleri V_g^0

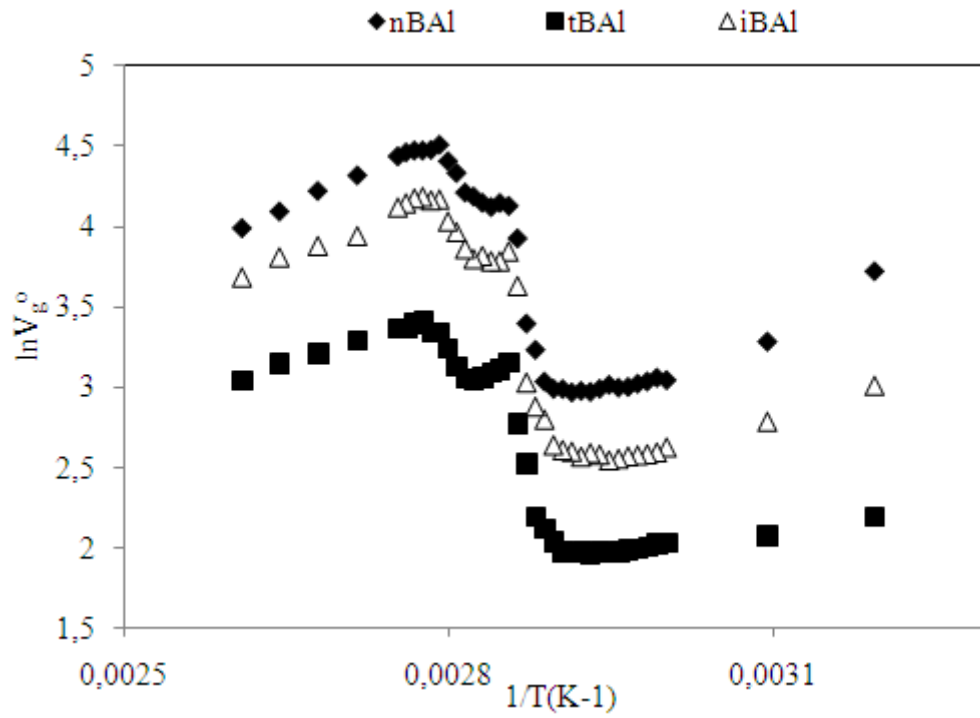
T(° C)	nBAc	tBAc	iBAc	nBAI	tBAI	iBAI	B	PB	ClB
90	189.15	68.73	132.12	84.80	29	58.92	80.50	86.50	378.35
95	170.53	64.17	122.71	75.27	26.80	52.64	77.74	82.62	335.61
100	151.94	59.03	110.17	68.31	24.75	48.25	70.78	76.14	290.19
105	134.21	53.84	99.41	60.10	23.20	44.96	64.42	69.46	259.79
110	121.57	50.30	89.64	54.19	20.88	39.73	54.14	58.04	218.38

Sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıkları, çizilen alıkonma diyagramlarında çözücülerin en fazla maksimum gösterdiği sıcaklıklar alınarak belirlendi. Şekil 6.2 ve 6.3'ten $Cr-SmC^*$, ve SmC^*-Iso faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 77°C ve 85°C olarak belirlendi.

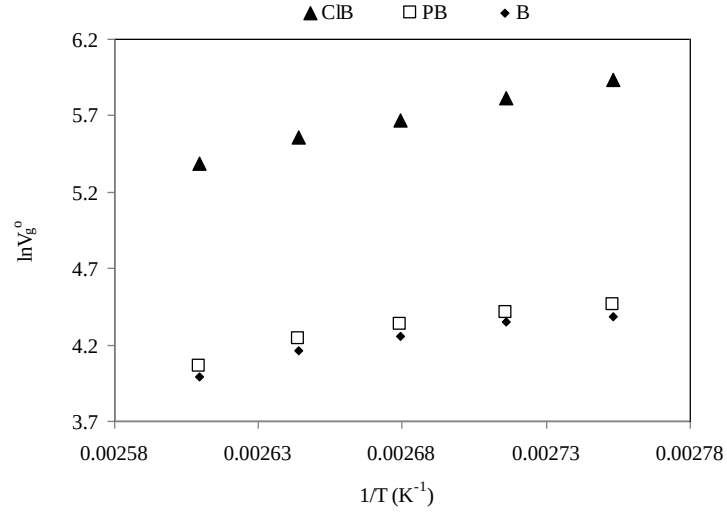
Ters gaz kromatografisi tekniği ile bulunan sıvı kristale ait faz geçiş sıcaklıklarının PM ve DSC ile bulunan sonuçlara uyduğu görülmektedir. Ayrıca Şekil 6.4 ve 6.5'e bakıldığında sıvı kristalin çalışılan izomerleri ayırabildiği görülmektedir. Kullanılan izomerlerin kimyasal formülleri ve kaynama noktaları Çizelge 6.2'de verildi.



Şekil 6. 4 DMPIMP üzerinde nBac, tBac, iBac çözücülerinin alıkonma diyagramı



Şekil 6. 5 DMPIMP üzerinde nBAI, tBAI, iBAI çözücülerinin alıkonma diyagramı



Şekil 6. 6 DMPIMP üzerinde B, PB, ClB çözücülerinin alıkonma diyagramı

Çizelge 6. 2 Kullanılan izomerlerin kimyasal formülleri ve kaynama noktaları

İzomer	Kimyasal Formülü	KN
nBAc		126°C
tBAc		97-98°C
iBAc		118°C
nBAI		118°C
tBAI		82°C
iBAI		107.89°C

Sıvı kristalin v_2 ve α_2 değerleri literatür [84] verilerinden hesaplandı ve 90-110°C arasındaki v_2 ve α_2 değerleri Çizelge 6.3’de verildi.

Çizelge 6. 3 Sıvı kristalin v_2 ve α_2 değerleri

T(°C)	v_2	$\alpha_2 \cdot 10^4$
90	1.0315	6.01
95	1.0346	5.99
100	1.0377	5.97
105	1.0408	5.95
110	1.0439	5.93

Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞ , eşitlik (3.2)’ den hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.4’de verildi.

Çizelge 6. 4 Çalışılan çözücülerin DMPIMP üzerinde Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^∞

T(° C)	nBAc	tBAc	iBAc	nBAI	tBAI	iBAI	B	PB	ClB
90	0.34	0.12	0.35	1.35	0.92	1.80	0.05	2.08	-0.06
95	0.26	0.04	0.25	1.26	0.83	1.71	-0.06	1.94	-0.09
100	0.20	-0.03	0.19	1.15	0.74	1.69	-0.10	1.83	-0.11
105	0.15	-0.01	0.13	1.08	0.64	1.58	-0.14	1.74	-0.16
110	0.10	-0.18	0.08	0.99	0.59	1.42	-0.09	1.75	-0.14

Flory-Huggins teorisine göre $\chi_{12}^{\infty} < 0.5$ ise çözücü iyi, $\chi_{12}^{\infty} = 0.5$ ise çözücü teta, $\chi_{12}^{\infty} > 0.5$ ise çözücü zayıftır. Bu değerlendirmeye göre DMPIMP için, nBAc, tBAc, iBAc, B ve ClB çözücüleri iyi, nBAI, tBAI, iBAI ve PB zayıf çözücüdür. Genel olarak artan sıcaklıkla çözünürlüğün arttığı gözlenmektedir. tBAI artan sıcaklıkla orta derecede iyi çözücü durumuna geçmektedir.

Hal denklemi teorisinin etkileşim parametresi χ_{12}^* , (3.3) eşitliğinden hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.5’de verildi.

Çizelge 6. 5 Çalışılan çözücülerin DMPIMP üzerinde hal denklemi etkileşim parametresi χ_{12}^*

T(° C)	nBAc	tBAc	iBAc	nBAI	tBAI	iBAI	B	PB	ClB
90	0.45	0.55	0.46	1.48	1.08	1.94	0.17	2.15	0.05
95	0.35	0.47	0.37	1.38	1.00	1.85	0.07	2.00	0.01
100	0.30	0.40	0.31	1.29	0.91	1.75	0.02	1.90	-0.02
105	0.27	0.35	0.26	1.12	0.82	1.63	0.01	1.82	-0.06
110	0.22	0.26	0.20	1.14	0.77	1.58	0.06	1.83	-0.04

$\bar{X}_{12}$ parametresi, bir çözücü molekülünün, sıvı kristalin bir kısmının diğerlerinin yanından uzaklaştırıp onun yerine yerleşmesi için verilmesi gereken enerjinin büyüklüğünü göstermektedir. $\bar{X}_{12}$ parametrelerinin iyi çözücüler için daha küçük, zayıf çözücüler içinse daha yüksek olması beklenmektedir. Bu çalışmada elde edilen $\bar{X}_{12}$ parametreleri Çizelge 6.6’da verilmiştir. Çizelge 6.6’da asetatların, benzenin ve klor benzenin $\bar{X}_{12}$ değerlerinin küçük, alkollerin ve propil benzenin $\bar{X}_{12}$ değerlerinin büyük olduğu gözlenmektedir. Elde edilen sonuçlar χ_{12}^{∞} sonuçlarını desteklemektedir.

Çizelge 6. 6 Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Etkin Değişim Enerji Parametreleri, $\bar{X}_{12}$

T(° C)	nBAc	tBAc	iBAc	nBAI	tBAI	iBAI	B	PB	ClB
90	-0.97	0.78	-1.61	45.40	19.17	63.19	-10.54	58.40	-9.27
95	1.70	-2.74	-5.58	42.06	8.77	60.31	-18.12	54.70	-8.80
100	-2.74	-5.94	-6.89	34.26	6.12	53.39	-19.72	52.38	-12.00
105	-6.84	-8.70	-9.57	31.95	0.64	48.96	-23.65	49.55	-15.84
110	-10.01	-10.95	-10.70	25.23	-3.34	44.63	-21.19	50.57	-15.54

$\bar{X}_{12}$ parametresinin sıcaklıktan bağımsız olmadığı görüldüğünde, bu parametreye entalpik ve entropik katkılar olabileceği düşünüldü. $\bar{X}_{12}$ parametresinin değişim entalpi (X_{12}) ve entropi (Q_{12}) parametrelerinden oluştuğu ileri sürüldü. Sıvı kristalin entalpik etkileşim parametresi, χ_h^* (3.5) eşitliğinden hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.7’de verildi. X_{12} parametreleri (3.6) eşitliğinden ve Q_{12} parametreleri (3.7) eşitliğinden χ_h^* yardımıyla hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.8 ve Çizelge 6.9’da verildi.

Çizelge 6. 7 Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için Entalpik Etkileşim Parametresi, χ_h^*

T(° C)	nBAc	tBAc	iBAc	nBAI	tBAI	iBAI	B	PB	ClB
90	4.19	5.29	4.79	7.19	6.37	7.31	2.33	6.31	1.97
95	4.14	5.22	4.72	7.09	6.28	7.21	2.30	6.22	1.94
100	4.08	5.15	4.66	7.00	6.20	7.11	2.26	6.14	1.92
105	4.03	5.08	4.60	6.91	6.11	7.02	2.24	6.06	1.89
110	3.98	5.29	4.54	6.82	6.04	6.92	2.21	5.98	1.87

Çizelge 6. 8 Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Değişim Entalpi Parametreleri X_{12}

T(° C)	nBAc	tBAc	iBAc	nBAI	tBAI	iBAI	B	PB	ClB
90	127.04	161.12	133.44	318.79	269.23	324.91	107.17	165.01	76.22
95	124.75	162.00	134.40	316.50	276.96	322.17	109.43	164.20	76.33
100	123.02	162.75	133.30	321.13	273.83	325.87	108.45	163.39	75.37
105	126.44	163.43	134.14	305.15	274.61	320.40	110.58	165.05	76.67
110	127.58	161.82	132.95	322.86	278.00	326.25	110.55	164.14	76.96

Bulunan değişim entalpi (X_{12}) ve entropi (Q_{12}) parametrelerinin hemen hemen sıcaklıktan bağımsız olduğu görülmektedir.

Çizelge 6. 9 Sıvı Kristal/Çözücü Sistemleri için Hal Denklemi Teorisi Değişim Entropi Parametreleri, Q_{12}

T(° C)	nBAc	tBAc	iBAc	nBAI	tBAI	iBAI	B	PB	ClB
90	0.29	0.37	0.31	0.63	0.58	0.61	0.27	0.25	0.20
95	0.28	0.38	0.32	0.62	0.61	0.59	0.29	0.25	0.19
100	0.28	0.38	0.31	0.64	0.60	0.61	0.28	0.25	0.20
105	0.29	0.38	0.32	0.60	0.61	0.60	0.30	0.26	0.21
110	0.30	0.37	0.31	0.65	0.61	0.61	0.29	0.27	0.20

Çizelge 6.10’da çalışılan çözücülerin, (3.8) eşitliğinden hesaplanan sıvı kristalin sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, Ω_1^∞ değerleri verilmiştir.

Çizelge 6. 10 Çalışılan çözücülerin DMPIMP üzerinde sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları Ω_1^∞

T(° C)	nBAc	tBAc	iBAc	nBAI	tBAI	iBAI	B	PB	ClB
90	3.37	3.71	3.6	18.85	7.68	17.36	2.79	19.42	1.93
95	3.13	3.42	3.27	9.91	7.00	15.88	2.52	16.80	1.84
100	2.97	3.19	3.08	8.93	6.41	14.27	2.42	15.23	1.80
105	2.85	3.01	2.92	8.34	5.86	12.72	2.34	13.98	1.72
110	2.68	2.79	2.78	7.67	5.59	12.01	2.46	14.10	1.76

Eğer $\Omega_1^\infty < 5$ ise çözücü iyi, $5 < \Omega_1^\infty < 10$ ise çözücü orta derecede iyi, $\Omega_1^\infty > 10$ ise çözücü kötü olarak değerlendirilmektedir. Sonuçlar χ_{12}^∞ ve $\bar{X}_{12}$ sonuçlarını desteklemektedir.

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları $\Delta\bar{H}_s$, (3.9) eşitliğinden, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları $\Delta\bar{H}_1^\infty$, $\ln \Omega_1^\infty$ değerleri kullanılarak (3.10) eşitliğinden, molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_v$, (3.11) eşitliğinden hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 6.11’de verildi. Bulunan $\Delta\bar{H}_v$ değerlerinin literatür molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{vL}$ ile uyduğu görüldü. Çözücülerin kısmi molar karışma ısılarına ait veriler çözücülerin DMPIMP ile endotermik çözünürlük gösterdiklerini belirtmektedir.

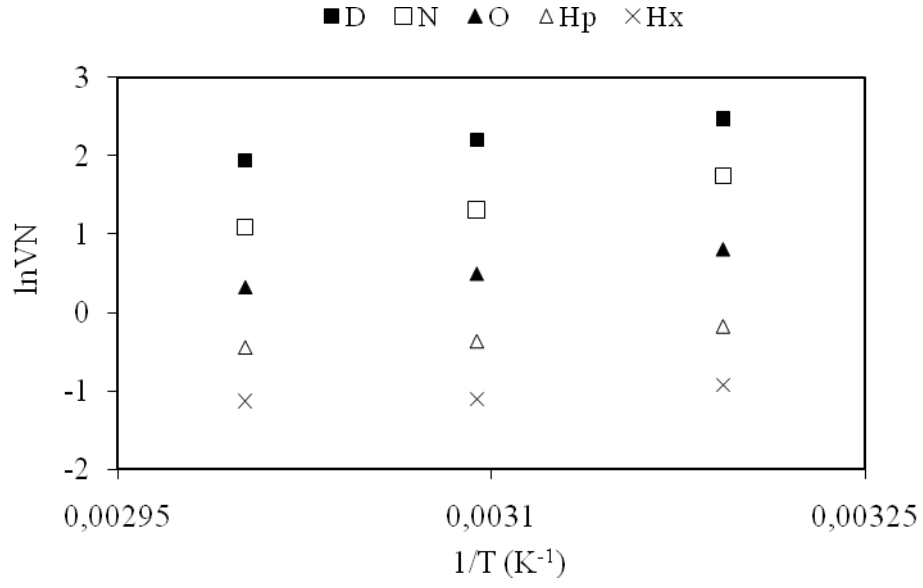
Çizelge 6. 11 Çalışılan çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$ [cal/mol], sonsuz seyreltilikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^\infty$ [cal/mol], molar buharlaşma, $\Delta\bar{H}_v$ [cal/mol] ve literatürden hesaplanan molar buharlaşma ısıları, $\Delta\bar{H}_{VL}$ [cal/mol] [85]

Çözücüler	$-\Delta\bar{H}_s$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{VL}$
nBAc	6.3	3.1	9.4	8.6
tBAc	4.4	3.8	8.2	8.0
iBAc	5.4	3.5	8.9	8.6
nBAI	6.2	4.8	11.0	10.3
tBAI	4.4	4.5	8.9	9.3
iBAI	5.2	5.3	10.5	10.0
B	5.4	1.8	7.2	7.3
PB	5.3	4.6	9.9	9.1
CIB	7.5	1.4	8.9	8.7

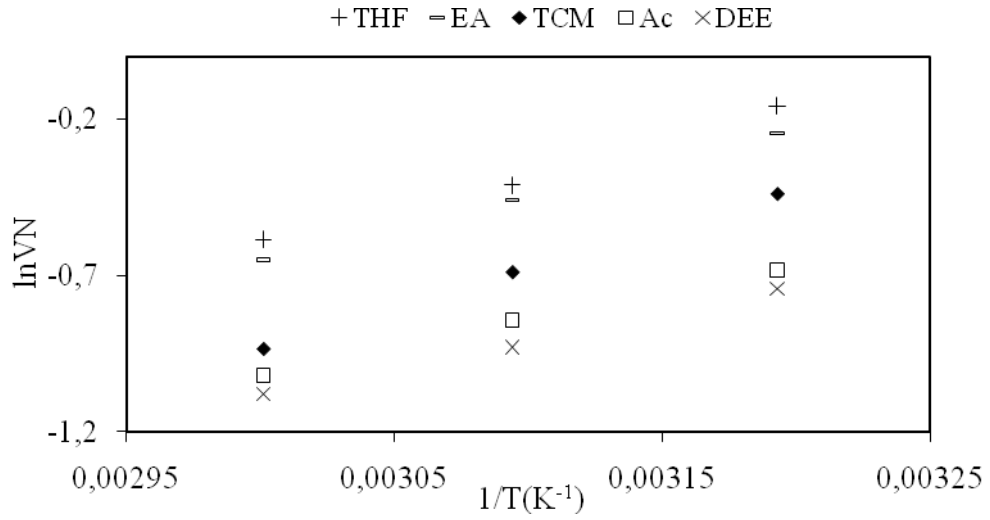
6.3 DMPIMP Sıvı Kristalinin Yüzey Özelliklerinin TGK İle İncelenmesi

Çözücülerin DMPIMP üzerindeki net alıkonma diyagramlarını çizmek üzere kolondan 40-60°C arasında 10'ar derece aralıklarla apolar hekzan (Hk), heptan (Hp), oktan (O), nonan (N), dekan (D) ve polar tetrahidrofuran (THF), dietileter (DEE), kloroform (Ch), aseton (Ac), etilasetat (EA) çözücülerini geçirildi. Bu çözücülerin, sıvı kristal üzerindeki alıkonma sürelerinden net alıkonma hacimleri, V_N (3.12) eşitliğinden hesaplandı.

Apolar çözücülerin $\ln V_N$ değerlerinin mutlak sıcaklığın tersiyle değişiminden çizilen alkanların alıkonma diyagramları Şekil 6.7'de ve polar çözücülerin alıkonma diyagramı Şekil 6.8'de verildi.

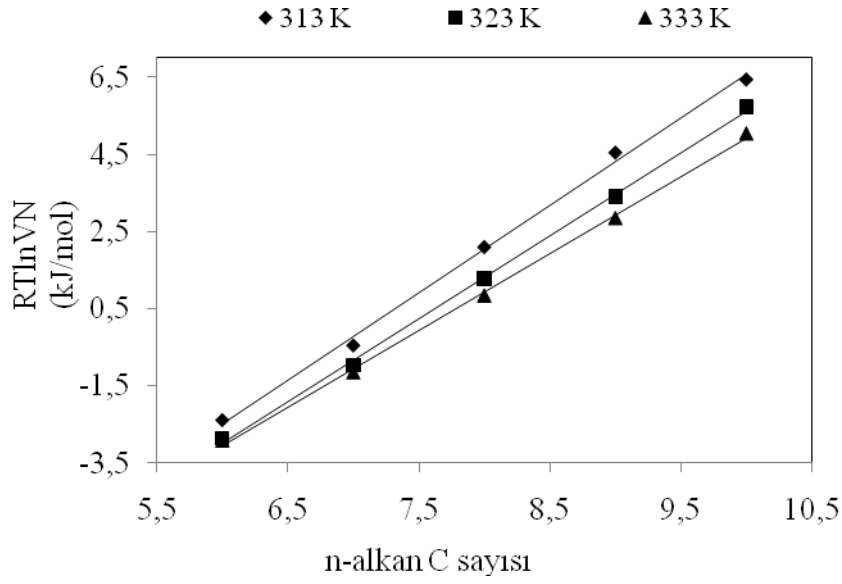


Şekil 6. 7 DMPIMP üzerinde çalışılan nonpolar çözücülerin 40-60°C aralığında net alıkonma diyagramı



Şekil 6. 8 DMPIMP üzerinde çalışılan polar çözücülerin 40-60°C aralığında net alıkonma diyagramı

$RT \ln V_N$ değerlerine karşılık alkanların karbon sayısı grafiğe geçirildi ve Şekil 6.9'da verildi.



Şekil 6. 9 DMPIMP için $RT \ln V_N$ değerlerine karşılık karbon sayısı

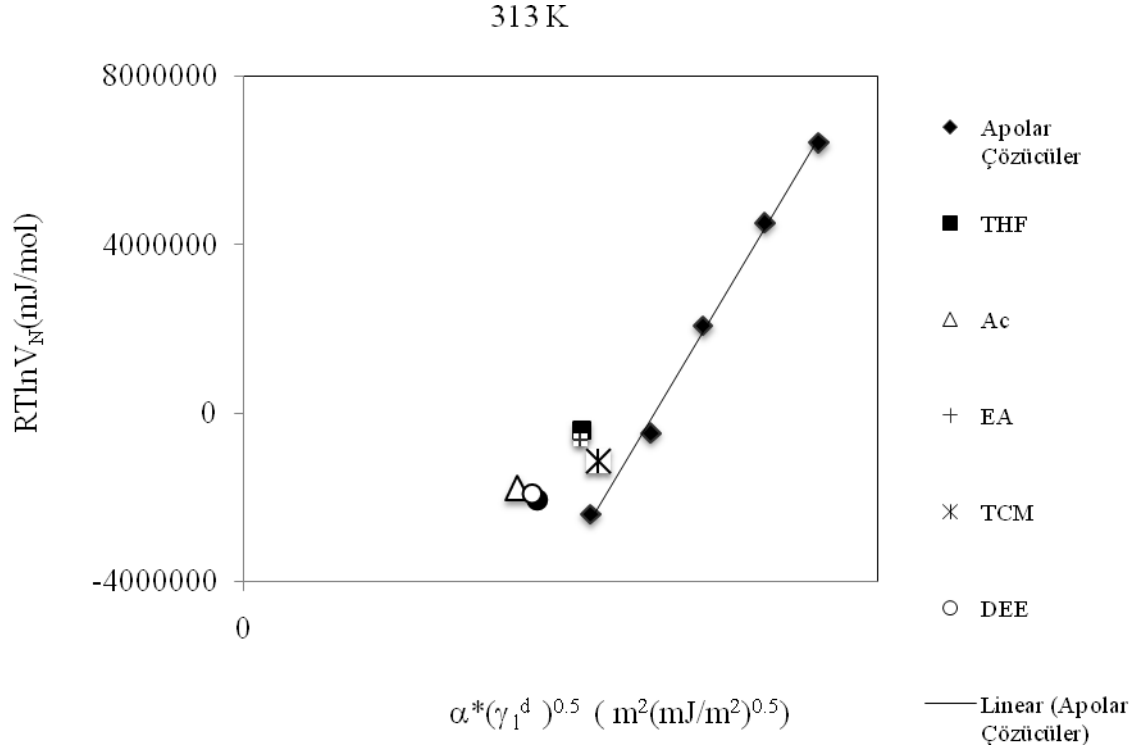
Çizilen doğrunun eğimi $\Delta G_{A[CH_2]}$ 'ye eşittir. γ_S^D ve $\gamma_L[CH_2]$ değerleri Doris Gray metoduyla (3.16) ve (3.17) eşitliğinden hesaplandı ve Çizelge 6.12'de verildi.

Çizelge 6. 12 DMPIMP için $\gamma_L[CH_2]$, $\Delta G_{A[CH_2]}$ ve γ_S^D değerleri

	$\gamma_L[CH_2]$	$\Delta G_{A[CH_2]}$	γ_S^D
T(K)	(mJm ⁻²)	(10 ⁶ mJmol ⁻¹)	(mJm ⁻²)
313	34.4	2.3	28.6
323	33.9	2.2	26.3
333	33.3	2.0	22.9

Fowkes'in [70], [71]'da verdiği , (3.20) eşitliğine göre, $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ 'nin fonksiyonu olarak çizilen $RT \ln V_N$ grafiğinin eğimi $2N(\gamma_S^D)^{0.5}$ ve kesim noktası K'' ' i verir.

Lineerlik alkanların çalışma sıcaklık aralığından elde edilir. Örnek olarak Şekil 6.10'da 313 K'deki TGK datası verilmiştir. Apolar çözücülerin $a(\gamma_L^D)^{0.5}$ değerleri literatürden alınmıştır [71], [86].



Şekil 6. 10 DMPIMP 313K’ deki TGK datası

Çalışılan sıcaklık aralığındaki Fowkes Metoduyla hesaplanan γ_S^D değerleri Çizelge 6.13’de verilmiştir.

Çizelge 6. 13 Çalışılan sıcaklık aralığında çözücülerin Fowkes metoduyla hesaplanan γ_S^D değerleri

T(K)	Eğim ($\times 10^{24}$)	γ_S^D (mJm ⁻²)
313	6.3	27.3
323	6.2	26.3
333	5.9	24.0

Çalışılan sıcaklıklarda Doris Gray ve Fowkes metoduyla hesaplanan γ_S^D değerleri birbirlerine oldukça yakındır. Yüzey serbest enerjisinin spesifik bileşeni olan $-\Delta G_A^S$ hesaplanan $RT \ln V_N$ değerleri ve alkan serisinin lineer referans çizgisi arasındaki farktan

hesaplandı. Sıvı kristal ve polar çözücüler arasında spesifik etkileşimlerdeki serbest enerji değişimi ΔG_A^S değerleri Çizelge 6.14'te verildi.

Çizelge 6. 14 DMPIMP ve polar çözücüler arasında spesifik etkileşimlerdeki serbest enerji değişimi ΔG_A^S (kJ/mol)

T(K)	THF	Ac	EA	Ch	DEE
313	2.46	3.66	2.29	1.07	2.92
323	2.35	3.71	2.28	0.96	2.90
333	2.45	3.65	2.33	0.89	2.93

Her bir polar çözücü için $-\Delta G_A^S / T$ ' ye karşılık $1/T$ grafiğinden adsorpsiyon entalpisi ΔH_A^S ve adsorpsiyon entropisi ΔS_A^S hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 6.15'de verildi.

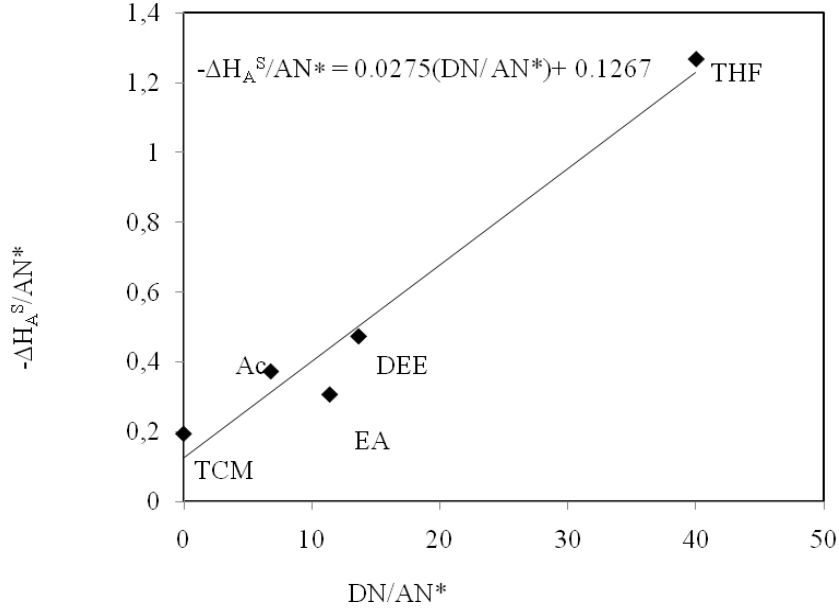
Çizelge 6. 15 Polar çözücülerin DMPIMP üzerindeki adsorpsiyonundan hesaplanan entalpi - ΔH_A^S ve entropi ΔS_A^S değerleri

	$-\Delta H_A^S$	ΔS_A^S
Çözücüler	(kJmol ⁻¹)	(kJmol ⁻¹ K ⁻¹)
THF	2.66	-0.73
Ac	3.91	-0.72
EA	1.93	1.13
Ch	4.40	-10.60
DEE	2.79	0.39

ΔH_A^S değeri, çözücü ve DMPIMP yüzeyi arasındaki etkileşimi derecesini belirtir. Buna göre çözücülerin yüzeydeki etkileşimleri küçükten büyüğe; Ch < Ac < DEE < THF < EA şeklinde yazılabilir.

K_A ve K_D değerleri (3.23) eşitliğine göre hesaplandı. $-\Delta H_A^S / AN^*$ ve DN / AN^* arasında çizilen grafiğin eğiminden K_A değeri 0.028 olarak, kesim noktasından K_D

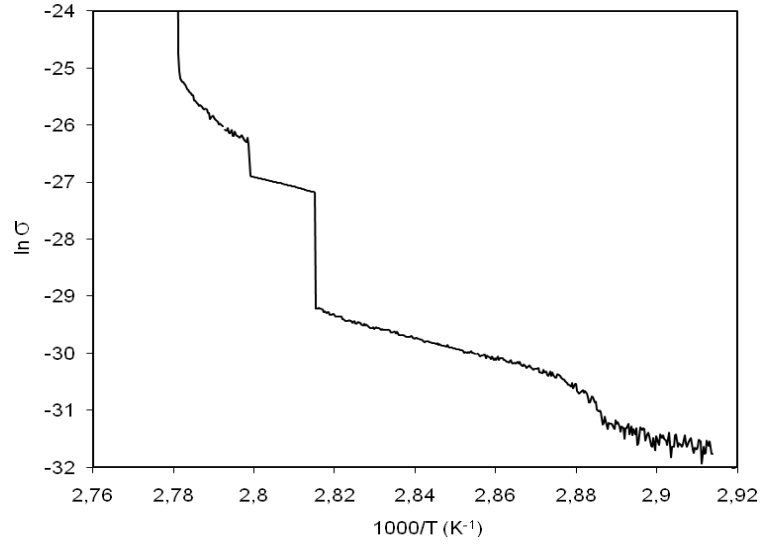
değeri 0.127 olarak bulundu ve sonuçlar Şekil 7.11’de verildi. Bu değerlere göre 313-333 K sıcaklık aralığında DMPIMP yüzeyi bazik özellik göstermiştir.



Şekil 6. 11 $\Delta H_a^{sp}/AN^*$ 'a karşı DN/AN* grafiği

6.4 DMPIMP' nin Elektriksel Karakterizasyonu

Örneğin iletkenliğindeki değişimler sabit 100V' luk direnç uygulanarak ölçüldü. Sıvı kristalin iletkenliği Al/DMPIMP/Al yapısında 300-400K sıcaklık aralığında hesaplandı. Saf DMPIMP'nin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında $8 \times 10^{-15} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ olarak hesaplandı. Sıcaklıkla birlikte iletkenlik artarak 85°C'de $1.9 \times 10^{-13} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 'e yükseldi.



Şekil 6. 12 Al / DMPIMP / Al yapısı için elektriksel iletkenlik

İletkenliğin logaritması ve sıcaklık arasında çizilen grafikte 75°C 'den başlayarak 85°C 'ye kadar artarak devam eden bir değişim gözlemlendi. 85°C 'den sonra sıvı kristal tamamen sıvı hale geçmektedir. Şekil 6.12'ye bakıldığında sıvı kristalin SmC^* , ve SmC^* -Iso faz geçiş sıcaklıkları sırasıyla 75°C ve 85°C olarak belirlendi. Bu da PM, DSC ve TGK sonuçlarıyla uyumaktadır. Sonuç olarak iletkenlik metodu sıvı kristalin faz geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Tamba, M.G., Kosata, B., Pelzl, K., Diele, S., Pelzl, G., Vakhovskaya, Z., Kresse, H. ve Weissflog, W., (2006). "Banana-Calamitic Dimers: Unexpected Mesophase Behaviour by Variation of The Direction of Ester Linking Groups in the Bent-Core Unit." *Soft Matter*, 2:60-65.
- [2] Tschierske, C., (2001). "Micro-segregation, molecular shape and molecular topology partners for the design of liquid crystalline materials with complex mesophase morphologies." *J. Mater. Chem.* 11:2647-2671.
- [3] Yılmaz Canlı, N., Nesrullajev, A., Yasa, Ö. ve Bilgin Eran, B., (2009). "Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of New Chiral Imine Mesogens and Their Acvhiral Analogs", "Journal of Optoelectronics and Advanced Materials – Symposia". 1:577-581.
- [4] Littlewood, A. B., (1970). "Gas Chromatography", Academic Pres, Mc Graw-Hill, New York.
- [5] Bolvari, A. E., Ward, T. C., Koning, P.A. ve Sheehy, D.P., (1989). "Experimental Techniques for Inverse Gas Chromatography", *Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials*, ACS Symposium Series, 2: 12-19.
- [6] Voelkel, A., Strzemiecka, B., Adamska, K. ve Milczewska, K., (2009). "Inverse gas Chromatography as a Source of Physiochemical Data" *Journal of Chromatography A*, 1216:1551–1566
- [7] Guillet, J.E., (1973). "Study of Polymer Structures an Introductions by Inverse Gas Chromatography" *Polymer science*, 5:1-60.
- [8] Fall, J. ve Voelkel, A., (2002). Inverse gas chromatography and other chromatographic techniques in the examination of engine oils" *Journal of Chromatography A*, 969:181-191.
- [9] Price, G.J. ve Shillcock, M., (2003). "Inverse gas chromatography study of poly(dimethyl siloxane)—liquid crystal mixtures" *Polymer*, 44:1027-1034.
- [10] Danner, R. P., Tihminlioglu, F., Surana, R. K. ve Duda J. L., (1998). "Inverse gas chromatography applications in polymer–solvent systems" *Fluid Phase Equilibria*, 148:171-188.

- [11] Huang, J.C. (2005). Anomalous Solubility Parameter and Probe Dependency of Polymer-Polymer Interaction Parameter in Inverse Gas Chromatography”
- [12] Chee, K.K., (1990). Estimation of Polymer-Polymer Interaction Density Parameter by Inverse Gas Chromatography.
- [13] Tyagi, O.S., Sajjad, S.M. ve Husain, S. (1987). “Polymer-polymer Interaction Parameter Determined by Inverse Gas Chromatography” Polymer, 28:2329-2334
- [14] Edelman, A. ve Fradet, A., (1989). “Inverse Gas Chromatography Study of Some Triacetin-Polymer Systems” Polymer 30:317-323.
- [15] Farooque, A.M. ve Deshpande, D. D., (1992). “Studies of polystyrene-polybutadiene Blend System by Inverse Gas Chromatography” Polymer 33: 5005-5018
- [16] Nastasović, A.B. ve Onjia, A. E., (2008). “Determination of Glass Temperature of Polymers by Inverse Gas Chromatography” Journal of Chromatography A, 1195:1-15.
- [17] Sakar, D., Erdogan, T., Cankurtaran, O., Hizal, G., Karaman, F. ve Tunca, U., (2006). “Physicochemical Characterization of poly(tert-butyl acrylate-b-methyl methacrylate) Prepared with Atom Transfer Radical Polymerization by Inverse Gas Chromatography” Polymer, 47:132-139.
- [18] Dieckmann, F., Pospiech, D., Uhlmann, P., Böhme, F. ve Richeldorf, H.R., (1999). “Inverse Gas Chromatographic Study of Some Polyethers” Polymer, 40:983-987
- [19] Romansky, M. ve Guillet, J. E., (1994). “The use of Inverse Gas Chromatography to Study Liquid Crystalline Polymers” Polymer, 35:584-589.
- [20] Ghamdi, A.A. ve Al-Saigh, Z. Y., (2002). “Surface and Thermodynamic Characterization of Conducting Polymers by Inverse Gas Chromatography” Journal of Chromatography A, 969:229–243.
- [21] Voelkel, A., Andrzejewska, E., Maga, R. ve Andrzejewski, M. (1996). “Examination of surfaces of Solid Polymers by Inverse Gas Chromatography 1. Dispersive properties” Polymer, 37:455-462.
- [22] Voelkel, A., Andrzejewska, E., Maga, R. ve Andrzejewski, M.(1998). “Examination of surfaces of Solid Polymers by Inverse Gas Chromatography 3. The influence of the annealing time” Polymer, 39:3499-3506
- [23] Wu, R., Que, D. ve Al-Saigh, Z.Y., (2007). “Surface and Thermodynamic Characterization of Conducting Polymers by Inverse Gas Chromatography: II. Polyaniline and its blend” Journal of Chromatography A, 1146: 93-102
- [24] Raspopova, Y.N. ve Irzhak, V.I., (1987). “Investigation of Surface Polymer Layers by Inverse Gas Chromatography” Polymer Science U.S.S.R, 29:2346-2351.
- [25] Dieckmann, F., Klinger, C., Uhlmann, P. ve Böhme, F., (2001). “Surface Properties of Polyamides Investigated by Inverse Gas Chromatography” Polymer, 42:3463-3466.
- [26] Alfageme, J., Iruin, J. J. ve Uriarte, C., (1995). “Characterization of Acid-Base Properties of a Polyetherimide and Two Liquid Crystalline Polymers by Inverse

- Gas Chromatography” *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 1:349-363.
- [27] Tovar, G., Carreau, P. ve Schreiber, H. P., “Characterization of Acid-Base Properties of a Polyetherimide and Two Liquid Crystalline Polymers by Inverse Gas Chromatography” *The Journal of Adhesion*, 63:215-230.
 - [28] Romansky, M. ve Guillet, J. E., (1994). “The use of Inverse Gas Chromatography to Study Liquid Crystalline Polymers” *Polymer* 35:584-589.
 - [29] Cordeiro, N., Gouveia, C., Moraes, A.G.O. ve Amico, S.C., (2011). “Natural Fibers Characterization by Inverse Gas Chromatography” *Carbohydrate Polymers*, 84:110-117.
 - [30] Vega, A., Díez, F. V., Hurtado, P. ve Coca, J., (2002). “Characterization of polyarylamide fibers by Inverse Gas Chromatography” *Journal of Chromatography A*, 962:153-160.
 - [31] Chappell, P. J. C. ve Williams, D. R., (1989). “Determination of poly(*p*-phenylene terephthalamide) Fiber Surface Cleanliness by Inverse Gas Chromatography” *Journal of Colloid and Interface Science*, 128:450-457.
 - [32] Tsutsumi, K. ve Ban, K., (1993). “Analysis of Adsorption and Adhesion Behaviors of Modified Carbon Fibers by Means of Inverse Gas Chromatography” *Studies in Surface Science and Catalysis*, 80:679-684.
 - [33] Asten, A. V., Veenendaal, N. ve Koster, S., (2000). “Surface characterization of industrial fibers with Inverse Gas Chromatography” *Journal of Chromatography A*, 888:175–196
 - [34] Nardin, M., Balard, H. ve Papirer, E., (1990). “Surface characteristics of commercial carbon fibers determined by Inverse Gas Chromatography” *Carbon*, 28:43-48.
 - [35] Rjiba, N., Nardin, M., Dréan, J. ve Frydrych, R., (2007). “A study of the surface Properties of Cotton Fibers by Inverse Gas Chromatography” *Journal of Colloid and Interface Science*, 314:373-380.
 - [36] Price, G.J., Hickling, S.J. ve Shillcock, I. M., (2002). “Applications of Inverse Gas Chromatography in the Study of Liquid Crystalline Stationary Phases” *Journal of Chromatography A*, 969:193-205.
 - [37] Blokhina, S.V., Usol'tseva, N.V., Ol'khovich, M.V. ve Sharapova A.V., (2008). “Thermodynamics of solution in Liquid Crystalline poly(propyleneimine) dendrimers by Inverse Gas Chromatography”
 - [38] Price, G.J. ve Shillcock, M., (2002). “Inverse Gas Chromatographic Measurement of Solubility Parameters in Liquid Crystalline Systems” *Journal of Chromatography A*, 964:199-204.
 - [39] Price, G.J. ve Shillcock, M., (1995). “Investigation of mesophase transitions in Liquid Crystals Using Inverse Gas Chromatography. *Canadian Journal of Chemistry*, 73:95-233
 - [40] Indebetouw, G. ve Klysubun, P. (2004). “Correlation Between Photorefractivity, Photoconductivity, and Dark Conductivity in Dye-Doped, Low Molecular Mass Nematic Liquid Crystal Cells” *Optical Materials*, 27:221-233.

- [41] Koysal, O., (2010). "Conductivity and dielectric properties of cholesteric liquid crystal doped with single wall carbon nanotube" *Synthetic Metals*, 160:1097-1100.
- [42] Okutan, M., San, S.E., Köysal, O. ve Şentürk, E., (2010). "The electrical properties of a fullerene and C.I. Acid Red 2 (methyl red) doped E7 nematic liquid crystal" 84:209-212.
- [43] Okutan, M., San, S.E., Basaran E. ve Yakuphanoglu, F., (2005). "Determination of phase transition from nematic to isotropic state in carbon nano balls' doped nematic liquid crystals by electrical conductivity-dielectric measurements" *Physics Letters A*, 339:461–465.
- [44] Topaloğlu Yazıcı, D., (2005), Tersiyer Amin Metakrilatlara Dayalı Suda Çözünebilir Dibilok Kopolimerlerinin Termodinamik Etkileşimleri ve Yüzey Karakterizasyonu, Doktora Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [45] Kunaver, M, Zadnik, J. Planinsek, O. ve Srcic, S., (2004), "Inverse gas chromatography-a Different Approach to Characterization of Solids and Liquids", *Acta Chim. Slov.*, 51:373-394.
- [46] Voelkel, A., (2004). "Inverse Gas Chromatography in Characterization of Surface, Chemometrics and Intelligent Laboratory." 72, 2:205-207.
- [47] Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Organik Elektronik Araştırma Grubu <http://www.polimerler.com/index.html>, Nisan 2010.
- [48] Kent State University Liquid Crystal Institute http://www.lci.kent.edu/lc_history.html, Nisan 2010.
- [49] Chandrasekhar, S. ve Madhusudana, N. V., (1980), "Liquid Crystals", *Metarial Science*, Vol. 10:133-155.
- [50] Ocak, H. ve Yüksel, Y., (2003) Sıvı Kristallerde Yapı ve Mezogenite Etkisi Bitirme Tezi, YTÜ Kimya Bölümü, İstanbul.
- [51] Arcor Ihr Internet Portal, Liquid Crystals http://home.arcor.de/stefan_lange/uni/in_rep_html/node2.html, Nisan 2010.
- [52] Collings, P. J., Hird, M., (2001). *Introduction to Liquid Crystals*", Taylor & Francis Ltd., London.
- [53] Dierking, I., (2003). *Textures of Liquid Crystals*, John Wiley & Sons, Inc., NewYork.
- [54] Khoo, I.-C., (2006). *Liquid Crystals*, Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., NewYork.
- [55] California State Polytechnic University, Pnomona http://www.csupomona.edu/~jarego/images/e-monoFunk/eMF_DLC_phases.gif, Nisan 2010.
- [56] The University of Alabama, Department of Chemistry, http://alabamamaps.ua.edu/~chem/seminars/student_seminars/spring07/s07-papers/wang-sem.pdf, Nisan 2010.

- [57] Karaağaç, B. (2005), (S)-5-(10-Undekeniloksi)-2-[[[4-(2-Metilbutoksi)Fenil]İmino]Metil]Fenol Sıvı Kristalinin Faz Geçiş Sıcaklıklarının Ve Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi, Bitirme Tezi, YTÜ Kimya Bölümü, İstanbul.
- [58] Holler, S., (1998). Nieman, Principles of Instrumental Analysis, Harcourt Brace & Company, 5th Edition, United States of America.
- [59] Blinov, L.M., Chigrinov, V.G., (1994). Electrooptic Effects in Liquid Crystal Materials Springer- Verlog, Newyork Inc.
- [60] Bahadır, B., (1995). Liquid Crystals Applications and Uses, World Scientitic Publishing Co. Pte. Ltd.
- [61] San, S.E., (2002). Boya Katkılı Nematik Sıvı Kristallerde Optik Nonlinearitenin Kırınım Ağı Difraksiyonu Yöntemi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Gebze İleriteknoloji Enstitüsü, Gebze.
- [62] Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen- Edebiyat Fakultesi, Fen Bilimleri Dergisi, (1994) ISSN 5, 5, Van.
- [63] Saito, R., Dresselhaus, G., ve Dresselhaus, M.S., (1998). Physical properties of Carbon Nanotubes, World Scientific Publishing Company, Tokyo.
- [64] Case Western Reserve University, Polymers and Liquid Crystals, <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/lc/phase/phase.htm>, Mart 2010.
- [65] Al-Saigh, Z. Y. ve Guillet, J., (2000). “Inverse Gas Chromatography in Analysis of Polymers and Rubbers”, Invited Chapter. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Instrumentation and Applications, R. Meyers, Editor, PP. 7759-7792, John Wiley & Sons Ltd, Chichester,.
- [66] Aspler, J.S., (1985). “Theory and Applications of Inverse Gas Chromatography”, in Chromatographic Science, 29, ed by Liebman, S.A.; Levy, E.J. Marcel Dekker, New York, 399.
- [67] Cankurtaran, O. ve Yılmaz, F., (2000) “Determination of exchange enthalpy and entropy parameters of the equation-of-state theory for poly(dimethyl siloxane) and some aromatic solvents by inverse gas chromatography” Polymer International., 49:99-102.
- [68] Saintflour, C., ve Papirer, E. J., (1983). “Gas-solid Chromatography : A Quick Method of Estimating Surface Free Energy Variations Induced by The Treatment of Short Glass Fibers” Colloid Interf. Sci., 91-69.
- [69] Dorris, G.M., ve Gray, D.G., (1980). J. Colloid Interf. Sci., 77-353.
- [70] Hamieh, T., Rageul-Lescouet, M., Nardin, M., Rezzaki, M. ve Schultz, J., (1997) .Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique, 94-503.
- [71] Riddle, F.L., ve Fowkes, F.M., (1990). Journal of the American Chemical Society, 112-3259.
- [72] Cook, L. E. ve Spangelo, C. R. (1974). Separation of Monosubstituted Phenol Isomers Using Liquid Crystals Analytical Chemistry, 46-1.
- [73] Finkelmann, H., (1982). Polynuclear Aromatic Hydrocarbons: Physical and Biological Chemistry, Battelle Press, Columbus, OH, 275.

- [74] Ruonong, F., Jing, P, ve Junling, G., (1993). "Side-Chain Liquid Crystalline Polysiloxane Containing Crown Ether Used as Stationary Phase for Capillary Gas Chromatography" *Analytical Chemistry*, 65:2141-2144.
- [75] Abdul, M. A. ve Ali, M., (2003). "Gas Chromatographic Separation of Phenol Derivatives by Schiff-Base Liquid Crystalline Stationary Phases" *Turk J Chem* 27:259-264.
- [76] Keulemansová, E. S. ve Ladislav, S., (1987). "Gas Chromatographic Separation of Structural Isomers on Cyclodextrin and Liquid Crystal Stationary Phases" *Ordered Media in Chemical Separations*, 14:247–259.
- [77] Issaq, H. J., Janini, G. M., Poehland, B., Shipe, R., ve Muschik, G. M., (1976). "Chromatographic Separation of benzo(a)pyrene isomers on Nematic Liquid Crystal GC and Polymeric Reversed-Phase HPLC Phases" *Journal of Chromatography A* Volume 152, Issue 2:323-328.
- [78] Witkiewicz, Z., Suprynowicz, Z., Wójcik, J., ve Dabrowski, R., (1977). "Separation of The Isomers of Some Disubstituted Benzenes on Liquid-Crystalline Stationary Phases in Small-Bore Packed Micro-Columns" *Journal of Chromatography A* Volume 152, Issue 2:323-328.
- [79] Karaoğlu, B., (1996). *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilgi Tek. Yayıncılık, İstanbul.
- [80] Bozoklu, M., (2007). *Holmiyum Trioksit Katkılanmış Bizmut Trioksit Polimorflarının Sentezlenmesi, Karakterizasyonu ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erciyes Üniversitesi, Kayseri.
- [81] Kane, P.F. ve Larrabee, G.B., (1970). *Characterization of Semiconductor Materials*, McGraw Hill Book Co., 4, U.S.A.
- [82] Serin, M., Sakar, D., Cankurtaran, O. ve Karaman, F., (2006). "Doping Type Effect on Electrical Conductivity of Poly(2,6- dimethyl-1,4-phenylene oxide) and Electrical Properties of Doped and Undoped Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) / Ardel® D-100 films" *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 8:1308.
- [83] Coskun, S., Bilgin Eran, B., Cankurtaran, O. ve Karaman, F., (2009). "Thermodynamics of The Mixture of A Liquid Crystal and A Copolymer of Dimethylsiloxane" *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials*, 1, 1:91-102.
- [84] Krevelen, V., D.W.V. (1997), *Properties of Polymers*, Elsevier Science B.V.
- [85] Reid, R.C., Prausnitz, J.M. ve Sherwood, T.K. (1977). *Properties of Gases and Liquids*Mc Graw-Hill, Inc.
- [86] Kamdem, D.P., Bose S.K. ve Luner P., (1993). "IGC Characterization of Birch Wood Meal" *Langmuir* 9(11):3039-3044.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Feyza SESİĞÜR
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.01.1987 / Ayvalık
Yabancı Dili : İngilizce
E-posta : feyzasesigur@hotmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Fizikokimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2011
Lisans	Kimya	Yıldız Teknik Üniversitesi	2009
Lise	Fen Bilimleri	Ayvalık Y.D.A Lisesi	2005

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	Firma/Kurum	Görevi
2011	Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü	Öğrenci Asistanı
2008	EVYAP Sabun Yağ Gliserin Sanayi ve Ticaret A.Ş	Stajyer
2008	T.C. Sağlık Bakanlığı İstanbul Bölge Hıfzısıhha Enstitüsü	Stajyer

YAYINLARI

Makale

1. Sesigür. F., Sakar D., Yasa-Sahin O., Kuruoglu F., Cakar F., Mogulkoc M., Caliskan M., Cankurtaran O., Serin M. ve Bilgin-Eran B., (2011). “Electrical and thermodynamical characterization of thermotropic liquid crystal”, Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications. 5, 5:572-576.

2. Sesigür F., Şakar D., Yaşa Şahin Ö., Cankurtaran O., Bilgin-Eran B. ve Karaman F., “Mesogenik 5-Dodesiloksi-2-[[[4-(S)-(2-Metilbutoksi)Fenil]-İmino]Metil]Fenol’ ün Termodinamik Etkileşim Parametrelerinin Ters Gaz Kromatografisi İle Belirlenmesi” İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Bölümü Kimya Günleri, 2011, 25 Mart 2011, 5. (Poster Sunumu)