

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**5-DODESİLOKSİ-2-[[[4-(S)(2-
METİLBUTOKSİ)FENİL]İMİNO]METİL]FENOL SIVI
KRİSTALİ ile POLİ(METİLHİDROKSİLOKSAN-
DİMETİLSİLOKSAN) KOPOLİMERİ KARIŞIMLARININ
TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİYLE İNCELENMESİ**

Kimyager Selin COŞKUN

**FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Özlem CANKURTARAN (YTÜ)

İSTANBUL, 2005

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xi
ÖNSÖZ.....	xv
ÖZET	xvi
ABSTRACT	xvii
1 GİRİŞ.....	1
2 POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİ.....	3
2.1 Polimerlerin Tarihi	3
2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması	4
2.3 Polimerlerde Erime ve Camsı Geçiş Sıcaklıkları	6
2.4 Polimerlerin Uygulaması	8
3 SIVI KRİSTALLER HAKKINDA GENEL BİLGİ	10
3.1 Sıvı Kristallerin Tarihi	10
3.2 Sıvı Kristal Tanımı	11
3.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması	12
3.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller	13
3.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller	14
3.3.3 Polimerik Sıvı Kristaller	15
3.3.3.1 Ana Zincir Polimerik Sıvı Kristaller.....	17
3.3.3.2 Yan Zincir Polimer Sıvı Kristaller	18
3.3.3.2.1 Zincir Uzunluğunun Etkisi.....	19
3.3.3.2.2 Mesojenik Grubun Etkisi	19
3.3.3.2.3 Ayırıcı Grup Uzunluğunun Etkisi.....	19
3.3.3.3 Birleşik Zincirli Polimerik Sıvı Kristaller	20
3.3.3.3.1 Sıvı Kristal Blok ve Graft Kopolimerler.....	20
3.4 Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları.....	22
4 POLİMERDE SAÇILMIŞ SIVI KRİSTALLER	24
4.1 Polimerde Saçılmış Sıvı Kristallerin Üretim Yöntemleri	24
4.1.1 Kapsülleme Yöntemi	24
4.1.2 Faz Ayrımı Yöntemi.....	25
4.1.2.1 Polimerizasyon Basamaklı Faz Ayrımı	25
4.1.2.2 Isısal Başlatmalı Faz Ayrımı.....	25
4.1.2.3 Çözücü Basamaklı Faz Ayrımı	26
4.2 Küre Yönelimleri	26
4.3 Polimerde Saçılmış Sıvı Kristal Filimler	27

4.3.1	Teknik Önemleri	28
4.3.1.1	Kapalı Konumdaki Opaklık	28
4.3.1.2	Açık Konumdaki Berraklık	29
4.3.1.3	Gerilim Değiştirme	29
4.3.1.4	Tepki Zamanı	30
4.4	Polimerde Saçılmış Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları	30
5	KROMOTOGRAFİ	32
5.1	Gaz Kromatografisi	32
5.2	Ters Gaz Kromatografisi	32
5.3	Polimer Çözeltilerin Termodinamiği	35
5.4	Polimer-Polimer Karışımları	37
5.4.1	Polimer-Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi	38
5.4.1.1	Prolongo Metodu	38
5.4.1.2	Farooque ve Deshpande Metodu	41
6	DENEYSEL KISIM	43
6.1	İmin Bileşiği Sentezi	43
6.1.1	Reaktifler	43
6.1.2	Yöntem	43
6.1.3	Bileşiğin Elde Edilmesi	43
6.2	Kullanılan Maddeler ve Cihazlar	44
6.2.1	Kullanılan Maddeler	44
6.2.2	Kullanılan Alet ve Cihazlar	44
6.2.2.1	Polarize Mikroskobu	44
6.2.2.2	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı	45
6.2.2.3	Kurutma Dolabı	45
6.2.2.4	Gaz Kromatografi Cihaz	45
6.2.2.4.1	Taşıyıcı Gaz	45
6.2.2.4.2	Örnek Giriş	46
6.2.2.4.3	Kolon	46
6.2.2.4.3.1	Kolon Hazırlama	47
6.2.2.4.4	Dedektör	47
6.2.2.4.4.1	Isıl İletkenlik Dedektörü	48
6.2.2.4.5	Kaydedici	49
7	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	50
	KAYNAKLAR	102
	EKLER	105
	Ek 1 Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan çözücülerin molar hacimleri, V_1^0 , buhar basınçları, P_1^0 , gaz halindeki çözücülere ait ikici virial katsayıları, B_{11} , çözücülerin karakteristik hacimleri, V_1^* ve termal genleşme katsayıları, α	106
	Ek 2 DMBFIMF ve HMS-013'ün çeşitli sıcaklıklardaki spesifik hacimleri, v_2, v_3 ve karakteristik hacimleri, V_2^*, V_3^*	108
	ÖZGEÇMİŞ	109

SİMGE LİSTESİ

B_{11} ,	çözücünün ideallikten sapmasının buhar fazı düzeltmesi olarak kullanılan ikinci virial katsayı
ΔG_M ,	karişım serbest enerji
$\Delta \mu_1^R$,	çözücünün artık kimyasal potansiyeli
J ,	basınç düzeltme faktörü
\bar{n} ,	polimerin kırılma indisiyle sıvı kristal kırılma indisinin ortalaması
n_o ,	sıvı kristalin olağan kırılma indisi
n_p ,	polimerin kırılma indisi
n_e ,	sıvı kristalin etkin kırılma indisi
P_i ,	kolon giriş basıncı
P_0 ,	kolon çıkış basıncı
P_1^0 ,	saf çözücünün buhar basıncı
P^* ,	karakteristik basınç
\tilde{P} ,	indirgenmiş basınç
R ,	ideal gaz sabiti
s_1	çözücü molekülün birim hacmi başına yüzey alanı (temas yerlerinin sayısı)
s_3	polimer segmentinin birim hacmi başına yüzey alanı (temas yerlerinin sayısı)
T ,	sıcaklık
T^* ,	karakteristik sıcaklık
\tilde{T} ,	indirgenmiş sıcaklık
T_m ,	kristal erime noktası
T_g ,	camsı geçiş sıcaklığı
t_A ,	hava için alıkonma zamanı
t_R ,	çözücü için alıkonma zamanı
t_{on} ,	açılış zamanı
t_{off} ,	kapanış zamanı
χ ,	herhangi bir bileşimdeki polimer-çözücü etkileşim parametresi
χ_{12}^∞ ,	sıvı kristal-çözücü Flory-Huggins etkileşim parametresi
χ_{13}^∞ ,	polimer-çözücü Flory-Huggins etkileşim parametresi
χ_{12}^* ,	sıvı kristal-çözücü Hal Denklemi etkileşim parametresi
χ_{13}^* ,	polimer-çözücü Hal Denklemi etkileşim parametresi
χ_{23} ,	Frooque ve Deshpande metoduna göre bulunan çözücünden bağımsız sıvı kristal-polimer etkileşim parametresi
χ'_{23} ,	Hal Denklemi Teorisine göre bulunan sıvı kristal-polimer etkileşim parametresi
$\chi_{1(23)}^*$,	Hal Denklemi Teorisine göre bulunan çözücü-sıvı kristal-polimer etkileşim parametresi
$\chi_{1(23)}^\infty$,	Frooque ve Deshpande metoduna göre bulunan çözücü-sıvı kristal-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^A ,	Prolongo metoduna göre bulunan çözücüye bağımlı sıvı kristal-polimer etkileşim parametresi
χ_{23}^T ,	Prolongo metoduna göre bulunan çözücü etkilerinden arındırılmış sıvı kristal-polimer etkileşim parametresi

χ_{1p} ,	üçlü sistemlerdeki etkileşim parametresi
\bar{X}_{13} ,	etkin değişim enerji parametresi
V^* ,	karakteristik hacim
\tilde{V} ,	indirgenmiş hacim
V_1^0 ,	çözücünün molar hacmi
V_g ,	taşıyıcı gazın net hacmi olan alıkonma hacmi
V_g^0 ,	spesifik alıkonma hacmi
V_g^0 ,	amorf haldeki spesifik hacmi
v_2 ,	sıvı kristalin spesifik hacmi
v_3 ,	polimerin spesifik hacmi
v^* ,	spesifik çekirdek hacmi
u_2 ,	sıvı kristal hacim fraksiyonu
u_3 ,	polimer hacim fraksiyonu
w ,	kolona doldurulan polimerin toplam kütlesi
w_2 ,	sıvı kristalin ağırlık fraksiyonu
w_3 ,	polimerin ağırlık fraksiyonu
Q ,	bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi
α ,	termal genleşme katsayısı
β ,	izotermal bastırabilme katsayısı
ϕ_2	sıvı kristalin segment fraksiyonu
ϕ_3	polimerin segment fraksiyonu
θ_2	sıvı kristalin temas yerleri fraksiyonu
θ_3	polimerin temas yerleri fraksiyonu
τ ,	serbest hacim terimi

KISALTMA LİSTESİ

IGC	Ters Gaz Kromatografisi
GC	Gaz Kromatografisi
DMBFIMF	5-dodesiloksi-2-[[[4-(s)(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol
HMS-013	poli(metilhidroksiloksan-dimetilsiloksan) kopolimeri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
PM	Polarizasyon Mikroskobu
PDLC	Polimerde Saçılmış Sıvı Kristal
MA	Metil Asetat
EA	Etil Asetat
tBA	tert-Butil Asetat
B	Benzen
c-P	Siklo Pentan
c-H	Siklo Hekzan
Hk	Hekzan
Hp	Heptan

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Bir polimer maddenin özgül hacminin sıcaklıkla değişmesi.....	7
Şekil 3.1	Maddenin moleküler düzenlenmesi a) katı b) sıvı c) sıvı kristal.....	12
Şekil 3.2	Sıvı kristal maddenin hal değişim şeması	12
Şekil 3.3	(a) Yönetici vektör ve yönelimsel düzen (b) konumsal düzen	13
Şekil 3.4	Diskotik sıvı kristaller (a) nematik diskotik (b) kolumnar diskotik	13
Şekil 3.5	Nematik sıvı kristal.....	14
Şekil 3.6	Simektik sıvı kristal	14
Şekil 3.7	Kiral nematik (kolesterik) sıvı kristal	14
Şekil 3.8	Simektik sıvı kristalin iki türü	14
Şekil 3.9	Liyotropik sıvı kristaller (a) sabun (b) fosfolipid	15
Şekil 3.10	Moleküllerin düzenlenmesi (a) küresel misel (b) misel (c) vesikül	15
Şekil 3.11	Çubuk ve disk yapısındaki mesogenik gruplar	16
Şekil 3.12	Ana, yan ve bileşik zincirli polimerik sıvı kristaller	16
Şekil 3.13	(a) Mesogenik kısımların tek başına birleşmesi (b) esnek ve mesogenik birimlerin ardışık olarak birleşmesi	18
Şekil 3.14	Yan zincir polimerik sıvı kristal	18
Şekil 3.15	Bileşik zincirli polimerik sıvı kristaller	20
Şekil 3.16	Sıvı kristal blok ve graft kopolimerlerin şematik gösterimi	21
Şekil 3.17	Sıvı kristalle oluşturulan ekran paneli	22
Şekil 3.18	Elektrik alan uygulandığında sıvı kristalin kutuplu gösterilişi	22
Şekil 4.1	Soğutma ile küreciklerin büyümesi, zaman a-c sırası ile artmaktadır.....	25
Şekil 4.2	Radyal, aksiyel ve iki kutuplu yönelimlerin kürecikleri.....	26
Şekil 4.3	Kapalı ve açık konumdaki elektrik alanda ışığın izlediği yol	27
Şekil 4.4	Opak ve transparan konum	27
Şekil 4.5	(a) Kapalı konum-uygulanan elektrik alan yok (b) açık konum-normal açıdan bakıldığında (c) açık konum-farklı açıdan bakıldığında.....	28
Şekil 5.1	Kristalin polimerin alıkonma diyagramı	34
Şekil 6.1	Polarizasyon mikroskobu cihazı	44
Şekil 6.2	Gaz kromatografisi cihazı	48
Şekil 7.1	DMBFIMF için MA'ın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	84
Şekil 7.2	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için MA'ın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)	84

Şekil 7.3	DMBFIMF için EA'nın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	85
Şekil 7.4	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için EA'nın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)	85
Şekil 7.5	DMBFIMF için tBA'nın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	86
Şekil 7.6	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için tBA'nın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)	86
Şekil 7.7	DMBFIMF için B'in 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	87
Şekil 7.8	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için B'in 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)	87
Şekil 7.9	DMBFIMF için c-P'nin 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	88
Şekil 7.10	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için c-P'nin 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)	88
Şekil 7.11	DMBFIMF için c-H'nin 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	89
Şekil 7.12	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için c-H'nin 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)	89
Şekil 7.13	DMBFIMF için Hk'nın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	90
Şekil 7.14	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için Hk'nın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki	

	spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)	90
Şekil 7.15	DMBFIMF için Hp'ın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	91
Şekil 7.16	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için Hp'ın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında ve 90 ⁰ C'den 40 ⁰ C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)	91
Şekil 7.17	HMS-013 için tBA (1), B (2), EA (3), MA (4)'nin spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	92
Şekil 7.18	HMS-013 için Hp (1), c-H (2), Hk (3), c-P (4)'nin spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	92
Şekil 7.19	DMBFIMF için EA'ın 40 ⁰ C'den105 ⁰ C'ye ısıtılmasında daha sık sıcaklık bölgesindeki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$).....	93
Şekil 7.20	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için EA'ın 40 ⁰ C'den 105 ⁰ C'ye ısıtılmasında daha sık sıcaklık bölgesindeki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)	93
Şekil 7.21	DMBFIMF'nin ısınma ve soğumaya ait 1. DSC termogramı	94
Şekil 7.22	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının ısınma ve soğumaya ait 1. DSC termogramı	94
Şekil 7.23	DMBFIMF'nin ısınma ve soğumaya ait 2. DSC termogramı	95
Şekil 7.24	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının ısınma ve soğumaya ait 2. DSC termogramı	95
Şekil 7.25	DMBFIMF'nin ısınma ve soğumaya ait 3. DSC termogramı	96
Şekil 7.26	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının ısınma ve soğumaya ait 3. DSC termogramı	96
Şekil 7.27	DMBFIMF'nin polarizasyon mikroskobundaki tekstür fotoğrafı.....	97
Şekil 7.28	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının polarizasyon mikroskobundaki tekstür fotoğrafı	97
Şekil 7.29	HMS-013'ün polarizasyon mikroskobundaki fotoğrafı	98
Şekil 7.30	80-105 ⁰ C sıcaklık aralığında ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının Prolongo metodu ile (5.26)'ya göre χ_{23}^T değerlerinin bulunması.....	99

- Şekil 7.31 80-105⁰C sıcaklık aralığında ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının Farooque ve Deshpande metodu ile (5.28)'e göre χ_{23}^T değerlerinin bulunması..... 100
- Şekil 7.32 Farooque ve Deshpande metoduna göre eğimden bulunan DMBFIMF'nin etkin değişim hacim fraksiyonu (1) ile başlangıçta teorik olarak hesaplanmış hacim fraksiyonunun (2) sıcaklıkla değişimi..... 101

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Bazı önemli polimerlerin üretim yılları	4
Çizelge 7.1	DMBFIMF’de MA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	53
Çizelge 7.2	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında MA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	54
Çizelge 7.3	DMBFIMF’de EA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	55
Çizelge 7.4	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında EA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	56
Çizelge 7.5	DMBFIMF’de tBA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	57
Çizelge 7.6	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında tBA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	58
Çizelge 7.7	DMBFIMF’de B’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	59
Çizelge 7.8	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında B’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	60
Çizelge 7.9	DMBFIMF’de c-P’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	61
Çizelge 7.10	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında c-P’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	62

Çizelge 7.11	DMBFIMF’de c-H’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	63
Çizelge 7.12	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında c-H’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	64
Çizelge 7.13	DMBFIMF’de Hk’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	65
Çizelge 7.14	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında Hk’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	66
Çizelge 7.15	DMBFIMF’de Hp’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	67
Çizelge 7.16	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında Hp’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	68
Çizelge 7.17	HMS-013’de MA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	69
Çizelge 7.18	HMS-013’de EA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	69
Çizelge 7.19	HMS-013’de tBA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	70
Çizelge 7.20	HMS-013’de B’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	70
Çizelge 7.21	HMS-013’de c-P’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri	71

Çizelge 7.22	HMS-013'de c-H'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri	71
Çizelge 7.23	HMS-013'de Hk'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri	72
Çizelge 7.24	HMS-013'de Hp'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri	72
Çizelge 7.25	DMBFIMF'de EA'ın daha sık sıcaklık bölgesindeki spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri	73
Çizelge 7.26	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında EA'ın daha sık sıcaklık bölgesindeki spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri.....	75
Çizelge 7.27	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının EA'ya ait alıkonma diyagramından (Şekil 7.20) hesaplanan kristalin yüzdeleri	77
Çizelge 7.28	DMBFIMF'nin çeşitli çözücülerdeki Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞	77
Çizelge 7.29	HMS-013'ün çeşitli çözücülerdeki Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{13}^∞	77
Çizelge 7.30	DMBFIMF'nin çeşitli çözücülerdeki Hal Denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*	78
Çizelge 7.31	HMS-013'ün çeşitli çözücülerdeki Hal Denklemi etkileşim parametreleri, χ_{13}^*	78
Çizelge 7.32	HMS-013'ün çeşitli çözücülerdeki etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{13} ..	78
Çizelge 7.33	Çözücülerin molekülleri başına temas yerlerinin sayısı (s_1), ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımı için IGC ölçümlerinden hal denklemi teorisine göre çözücü-sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri $\chi_{1(23)}^*$, (5.21)'deki χ_{23}^A ve Prolongo metoduna göre χ_{23}^T belirlenmesi için gerekli olan $\chi_{23}^A/V_2^*s_1$ ve $(\chi_{12}^* - \chi_{13}^*)/V_1^*s_1$ terimleri.....	79
Çizelge 7.34	Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımı için IGC ölçümlerinden Flory-Huggins göre bulunan çözücü-sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri $\chi_{1(23)}^\infty$, χ_{23} 'ün belirlenmesi için gerekli olan $(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ ve $(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ terimleri	81

Çizelge 7.35 Prolongo ve Frooque-Deshpande metotlarına göre bulunan çözücünden bağımsız sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^T , χ_{23} 83

ÖNSÖZ

Bu tezin yönetimini üstlenen, beni yönlendiren, beraber çalıştığımız süre boyunca ilgi ve desteğini esirgemeyen, bilimsel çalışma yapmanın disiplin ve heyecanını yaşatan değerli hocam Sayın Doç. Dr. Özlem Cankurtaran'a, kullanılan sıvı kristali sentezleyen ve sıvı kristallerle ilgili tüm çalışmalara bilgi ve tecrübesiyle yol gösterici olan Sayın Doç. Dr. Belkıs Bilgin Eran'a, deneysel sonuçların yorumlanmasında yardımcı olan Sayın Prof. Dr. Ferdane Karaman'a ve laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, Sayın Araş. Gör. Dolunay Şakar'a ve Sayın Araş. Gör. Çiğdem Yörür'e teşekkürü bir borç bilirim.

Öğrenim hayatım boyunca hiçbir zaman maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen annem Teriza Coşkun, babam Murat Coşkun ve kardeşim Aykun Coşkun'a ve üniversite öğrenimim süresince, ihtiyacım olduğunda yanımda olan ve her koşulda beni desteklemeye çalışan bütün arkadaşlarıma teşekkür ederim.

ÖZET

Bu çalışmada, 5-dodesiloksi-2-[[[4-(s)(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol (DMBFIMF) sıvı kristalinin ve ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan 5-dodesiloksi-2-[[[4-(s)(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol/poli(metilhidrosiloksan-dimetilsiloksan) (DMBFIMF/HMS-013) karışımının metil asetat, etil asetat, ter-butil asetat, benzen, siklo pentan, siklo hekzan, hekzan ve heptan ile etkileşimleri sıvı kristalin ısıtma ve soğutmada farklı sıcaklıklarda faz geçişleri göstermeleri nedeniyle 40 derece santigrattan 105 derece santigrata ısıtılması ve 90 derece santigrattan 40 derece santigrata soğutulması ile ters gaz kromatografisi (IGC) tekniği kullanılarak belirlendi. Ayrıca poli(metilhidrosiloksan-dimetilsiloksan) (HMS-013) kopolimerinin aynı çözücülerle etkileşimleri, 40 ile 105 santigrat derece sıcaklık aralıklarında incelendi. Spesifik alıkonma hacimleri kullanılarak alıkonma diyagramları çizildi. Çizilen alıkonma diyagramlarından DMBFIMF'in ve 50/50 bileşiminde DMBFIMF/HMS-013 karışımının faz geçiş sıcaklıkları, sorpsiyon özellikleri araştırıldı ve karışımın kristallik yüzdesi belirlendi. Polarizasyon mikroskobu (PM) ve diferansiyel termal kalorimetri (DSC) metotlarıyla da DMBFIMF ve DMBFIMF/HMS-013 karışımının faz geçiş sıcaklıkları incelendi. IGC tekniği ile belirlenen faz geçiş sıcaklıkları, PM'dan ve DSC'den bulunan değerler ile karşılaştırıldı.

Polimer, sıvı kristal ve sıvı kristal-polimer çözücü etkileşim parametreleri, 80 ile 105 santigrat derece sıcaklık aralıklarında elde edildi. Sıvı kristal-çözücü ve polimer-çözücü sistemleri için Flory Huggins etkileşim parametreleri, Hal Denklemi etkileşim parametreleri belirlendi. Ayrıca HMS-013 için etkin değişim enerji parametreleri hesaplandı. Daha sonra DMBFIMF/HMS-013 karışımının sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri belirlendi. Bu parametrelerin çözücüye biraz bağımlılık gösterdiği görüldü. Prolongo ve Farooque grubu tarafından teklif edilen metotlar kullanılarak çözücüden bağımsız sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri belirlendi. Prolongo ve Farooque metotlarının sonuçlarına göre polimer ve sıvı kristalin çalışma sıcaklıklarında karışmadığı sonucuna varıldı.

Anahtar Kelimeler: Ters gaz kromatografi, 5-dodesiloksi-2-[[[4-(s)(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol, metilhidrosiloksan-dimetilsiloksan kopolimeri, sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri.

ABSTRACT

In this study, the interaction of 5-dodesiloksi-2-[[[4-(s)(2-methylbutoksi)fenil]imino]methyl]fenol (DMBFIMF) liquid crystal and 5-dodesiloksi-2-[[[4-(s)(2-methylbutoksi)fenil]imino]methyl]fenol/poly(methylhydrosiloxane-dimethylsiloxane) (DMBFIMF/HMS-013) mixtures in compositions 50/50 with methyl acetate, ethyl acetate, tert-butyl acetate, benzene, cyclo pentane, cyclo hexane, hexane and heptane were examined by heating from 40 degrees centigrade to 105 degrees centigrade and cooling from 90 degrees centigrade to 40 degrees centigrade because liquid crystal exhibits different phase transition temperatures by heating and cooling by inverse gas chromatography technique (IGC). The interaction of poly(methylhydrosiloxane-dimethylsiloxane) (HMS-013) copolymer with the same solvents were examined between 40 and 105 degrees centigrade. Phase transition temperatures and sorption properties of DMBFIMF and DMBFIMF/HMS-013 mixtures in compositions 50/50 were investigated from retention diagram and percent crystallinity of DMBFIMF/HMS-013 mixtures in compositions 50/50 were determined. In addition, it was determined the phase transition temperatures by polarization microscope and diferantial scanning calorimeter.

Interaction parameters of HMS-013, DMBFIMF and DMBFIMF/ HMS-013 mixtures in compositions 50/50 with solvents were obtained between 80 and 105 degrees centigrade. Flory Huggins interaction parameters and Equation of State interaction parameters for liquid crystal-solvent and polymer-solvent systems were determined. In addition effective exchange energy parameters were determined for HMS-013. Then, liquid crystal-polymer interaction parameters of DMBFIMF/HMS-013 mixtures were determined. It was seen that these parameters were slightly dependent on solvent used. The liquid crystal-polymer interaction parameters, being independent on solvent were found by used of the methods which were suggested Prolongo and Farooque groups. Therefore, it was concluded that DMBFIMF and HMS-013 were not miscible at studied temperature according to results of Prolongo and Farooque methods.

Keywords: Inverse gas chromatography, 5-dodesiloksi-2-[[[4-(s)(2-methylbutoksi)fenil]imino]methyl] fenol, methylhydrosiloxane-dimethylsiloxane copolymer, liquid crystal-polymer interaction parameters.

1. GİRİŞ

Sıvı kristaller ve uygulamaları günümüzde birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Son yıllarda, teknolojik uygulamaların yönlendirilmesi ile geleneksel sıvı kristallerin özelliklerini, polimerlerin avantajları ile birleştirecek çalışmalar yapılmaktadır. Boyalar, kaplamalar ve ince ekranlar gibi uygulamalarda sıvı kristallerin çözücülerde çözünmüş hallerinden ve sıvı kristal-polimer karışımlarından yararlanılır. Bu uygulamaların gelişmesi için bileşenler arasındaki etkileşim hakkında ayrıntılı bilgi gereklidir (Shillcock ve Price, 2003).

Ters gaz kromatografisi (IGC) polimerler dahil birçok sistemin fizikokimyasal özelliklerini geniş bir alanda araştırmak için kullanılır. Kullanılan ölçümler sonsuz seyreltiklikte yapıldığından 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. IGC tekniğinde, gaz kromatografi (GC) tekniğinin tersine durucu faz incelenen fazdır. Küçük çözücü moleküllerinin, bir polimerin içine girme hızı yapılarına göre geniş ölçüde farklılık gösterir. Camsı geçiş sıcaklığının altındaki polimerler genellikle IGC deney şartları altında geçirgen değildirler. Bu nedenle, IGC camsı geçiş ve diğer faz geçiş sıcaklıklarının incelenmesi için kullanılabilir. Camsı geçiş sıcaklığının oldukça üstündeki sıcaklıklarda hareketli ve durgun fazlar arasında bir faz dengesi mevcuttur. Bu şartlarda, kolondaki çözücünün alıkonma hacmi dağılım katsayısının duyarlı bir ölçüsü haline gelir. Böylece alıkonma hacminin ölçülmesi, polimer-çözücü etkileşimleri ve onların çözücünün yapısına, sıcaklığına bağlılığı hakkında sağlıklı bilgiler verir. 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 hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilebilir (Shillcock ve Price, 2003). Öte yandan polimer-çözücü sistemlerinin termodinamiğinin incelenmesinde başarı ile uygulanan IGC'nin polimer-polimer sistemlerine de uygulanabileceği bazı çalışmalarda gösterilmiştir. (Gray, 1977). Bu çalışmalarda polimer-polimer etkileşim parametresinin bu sistemi incelemek için kullanılan çözücüye bağlı olduğu görülmüştür (Mandal vd., 1989). Prolongo grubu (1989) ve Farooque grubu (1992) çözücüden bağımsız polimer-polimer etkileşim parametrelerinin bulunması için iki yeni metot önerdi. Son zamanlarda, IGC metoduyla, sıvı kristal-polimer etkileşimleri de çalışılmakta ve polimer-polimer karışımları için geliştirilmiş olan teoriler sıvı kristal-polimer karışımlarına da uygulanmaktadır (Price vd., 2002; Shillcock ve Price, 2003). Bu çalışmada; sıvı kristal olarak 5-dodesiloksi-2-[[4-(s)(2-metilbutoksi)fenil]imino]metil]fenol (DMBFIMF), polimer olarak ise poli(metilhidrosiloksan-dimetilsiloksan) kopolimeri

(HMS-013) kullanıldı. DMBFIMF/HMS-013 karışımı ise ağırlıkça 50/50 oranında sıvı kristal içerecek şekilde hazırlandı ve bu iki metoda göre çözücünden bağımsız sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri hesaplandı.

Ağırlıkça 50/50 oranında hazırlanmış DMBFIMF/HMS-013 karışımının davranışlarını incelemeye önce saf DMBFIMF ve HMS-013'ün çözücüler ile etkileşimleri incelendi. Bu amaçla DMBFIMF ve HMS-013'ün sırasıyla Flory Huggins etkileşim parametreleri, ile hal denklemi teorisi etkileşim parametreleri hesaplandı. Ayrıca IGC sonuçlarına göre çizilen alıkonma diyagramlarından sıvı kristalin ve sıvı kristal-polimer karışımının faz geçiş sıcaklıkları belirlendi. Aynı faz geçiş sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve polarizasyon mikroskobu (PM) ile belirlenen faz geçiş sıcaklıkları ile karşılaştırıldı ve sonuçlar yorumlandı.

2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Türk Dil Kurumu Sözlüğünde polimer; tekrarlanan küçük ve basit yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler olarak tanımlanmıştır. Polimer adı ise "poli + meros (çok + parçalı)" olarak Greekçe'den gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır. Sonuçta polimerler birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluştuğundan makro moleküllerdir [1].

2.1 Polimerlerin Tarihi

Polimerik ürünlerden biri olup, bugünde çok kullanılan maddelerden olan kauçuğun kullanımı 5000 yıl öncesine dayanır. 1770'de kauçuk anlamına gelen "rubber" kelimesi; ilk defa Priestley tarafından, doğal kauçuğun kurşun kalem yazılarını silmesi üzerine 'to rub out'tan türetilerek silici anlamında kullanıldı (Hazar, 1993).

Başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu (lateks) uzun zincirli moleküller içerir. 1849 yılında Charles Goodyear, kauçuk ağacının özsuğunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etti. Goodyear'ın bu buluşu halen üretilir.

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt'ın, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırladığı yarı sentetik polimerdir. 1891'de Chardonnet, selüloz nitratın, elyaf endüstrisine (chardonnet ipeği) girmesini sağladı. Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Baekeland, 1907'de tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin (bakalit) üretimini başardı. 1924'de ise Hermann Staudinger'in makromolekül hipotezini ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazandı. 1924'de selüloz asetat elyaf (suni ipek), 1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür üretimi ile 1929'da Carothers tarafından kondenzasyon polimerizasyonu gerçekleşti. 1930'da Almanya'da, 1937'de Amerika'da polistiren 1931'de polimetil metakrilat, 1936'da polivinil asetat üretimlerine geçildi. Bu yıllarda Mayer ve Mark (1928), selüloz ve kauçuktaki kristal boyutlarını ölçtü; Kuhn, Guth ve Mark, (1930-1934) polimer zincir dağılımının matematik dağılımını buldular. Bunlara ilave olarak polimer hipotezinin gelişimine; 1940'larda Debye polimer çözeltilerinde ışık saçılması ile, Flory polimer çözeltilerinde viskozite deneyleri ile, Harkins emülsiyon polimerleşmesi ile katkıda bulundular. 1943'te silikon sentezi gerçekleştirildi ve bu konuda günümüze kadar pek çok bilimsel çalışma yapıldı. 1950'lerde Ziegler koordinasyon polimerizasyonunu, Natta polimerde taktisiteyi, Szwarc yaşayan anyonik polimerizasyon yöntemi ile blok kopolimerizasyonu, 1960'da ise Moore

jel geçirgenlik kromatografisi ile molekül ağırlığı dağılımının belirlenmesini keşfettiler. Günümüzde polimer bilimi süratli şekilde gelişmeye devam etmektedir [1].

Çizelge 2.1 Bazı önemli polimerlerin üretim yılları

Yıl	Polimer	Yıl	Polimer
1930	Stirene-butadiene kauçuk	1943	Silikon
1936	Poli(vinil klorür)	1944	Poli(etilene terephthalate)
1936	Polichloroprene (neoprene)	1947	Epoksi
1936	Poli(metil methacrilate)	1948	ABS reçine
1936	Poli(vinil acetate)	1955	Polietilene, linear
1937	Polistirene	1956	Polioxymetilene
1939	66-Nylon	1957	Polipropilene
1941	Politetrafluoroethilene	1957	Policarbonate
1942	Doymamış poliester	1964	lonomer reçine
1943	Poliethilene, dallanmış	1965	Poliimide
1943	Butil rubber	1970	Thermoplastic elastomer
1943	6-Naylon	1974	Aromatik poliamide

2.2 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makro molekül)
- Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- Organik ya da anorganik olmalarına göre
- Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre
- Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
- Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- Sentezlenme şekillerine göre

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığına ulaşmış, bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bunlar oligomer olarak adlandırılır.

Doğal makro moleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen

akla gelen örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makro moleküllerdir.

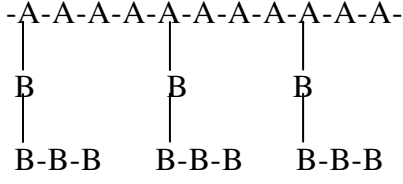
Polimerik malzemelerin geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

Anorganik polimerlerde esas zincir karbona dayalı yapıya sahip değildir ve genellikle organik polimerlere kıyasla daha fazla ısıya dayanıklı ve daha serttirler.

Uzun zincirler halinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise termosetting olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle, zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur.

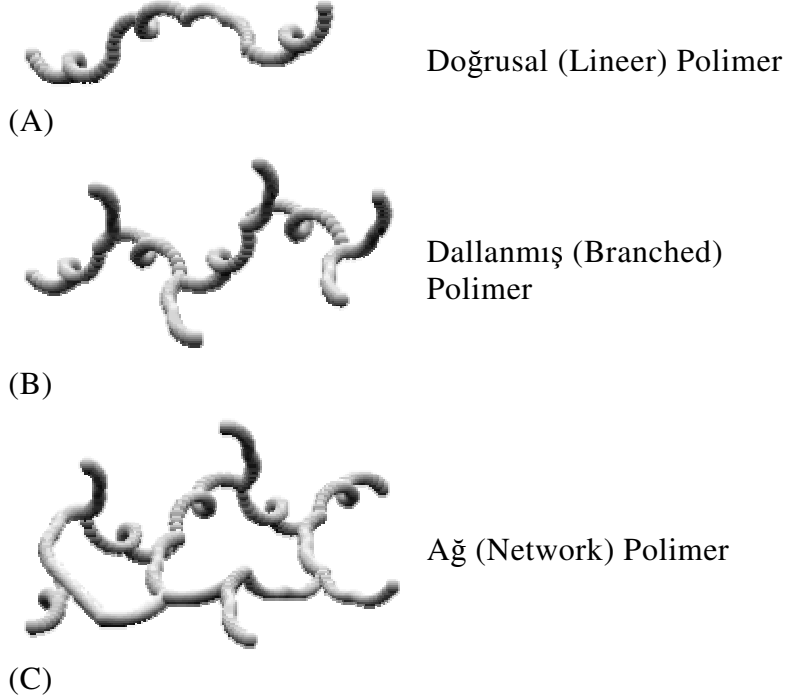
Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rasgele (random) kopolimeri oluştururlar. Alternatif kopolimerde monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aşı kopolimer ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-	Homopolimer
-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-	Alternatif Kopolimer
-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B-A-B-B-	Rasgele (Random) Kopolimer
-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B-B-B-	Blok Kopolimer



Graft Kopolimer

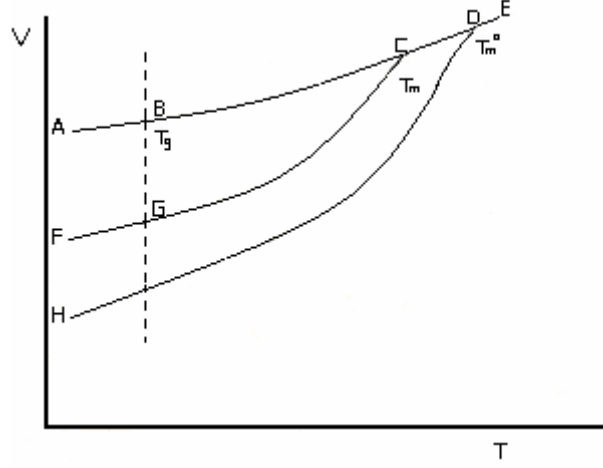
Ayrıca polimerler lineer, dallanmış ve ağ olarak da tanımlanırlar. Lineer polimerde hiçbir dallanma yoktur (A). Graft Kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir (B). Ağ (Network) polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsarlar (C). Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler [1].



2.3 Polimerlerde Erime ve Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rasgele dönme ve bükülme hareketleri yapar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğunda birbirinden farklı iki mekanizma ile kristallenir. Bunlardan biri kristallenme diğeri ise camsılaşmadır. Polimerik bir maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu belirleyen faktörlerden biri T_m (kristal erime) ve T_g (camsı geçiş) sıcaklıklarıdır [1].

Düşük sıcaklıkta, bütün polimerler sert ve katı iken, sıcaklık yükseldikçe, termik enerji kazanarak ve zincirler serbestçe hareket etmeye başlarlar ve sonunda viskoz bir sıvıya dönüşürler. Polimerin yapısına göre, katı halden sıvı hale geçiş değişik olur. Şekil 2.1'de üç tür polimerin, sıcaklığın artışı ile gösterdiği değişiklikler görülmektedir.



Şekil 2.1 Bir polimer maddenin özgül hacminin sıcaklıkla değişmesi

Şekilde en üstteki ABCDE eğrisi amorf bir polimerin davranışını gösteriyor. Amorf polimerde, katı halde zincir parçaları gelişmiş ve yönlendirilmiştir. Bu polimerin sıcaklık karşısında hacim değişmesini ABCDE eğrisi gösteriyor.

AB kısmında polimer madde cam yapısındadır. Isındıkça T_g ile gösterilen ve camsı geçiş sıcaklığı denen bir halden geçer. B'den sonra yumuşar ve lastik yapısına benzer bir yapıya geçer. BCE boyunca daha fazla ısıtılınca, polimer madde lastik gibi olur ve nihayet viskoz bir sıvı halini alır.

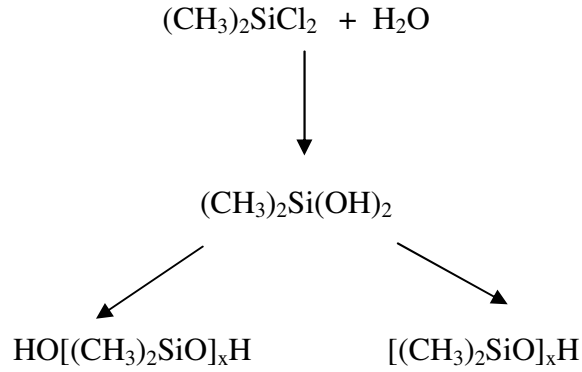
FGCE eğrisi yarı kristalin (kristal ve amorf karışımı) polimeri gösteriyor. Yarı kristalin polimer ısıtılınca eğrisi T_g ve T_m noktalarından geçer. Yani camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığı (T_m) gösterir. Burada camsı geçiş noktası G, erime noktası C noktasıdır.

HDE eğrisi kristalin polimerin davranışına aittir. Burada polimer tamamen kristal halinde olup, bütün zincirler üç boyutlu düzgün sıralanma gösterirler. Bu tür polimerde camsı geçiş yoktur. Kristalin polimer, ısıtılınca HDE eğrisini izler. T_m^0 sıcaklığında erime görülür ve viskoz bir sıvı elde edilir. $T_m < T_m^0$ olur, çünkü yarı kristalin polimerde her boyda zincirler vardır ve her boyda kristaller vardır. Ayrıca kristaller mükemmel değildir. Bu yüzden T_m genellikle bir tek sıcaklık değil bir sıcaklık aralığıdır (Şenvar, 1985).

2.4 Polimerlerin Uygulaması

Dünya petrokimya sektörünün imkan ve kapasitelerine dayalı olarak plastik sanayii içerisinde gelişen ileri plastik ve polimerik malzemeler çağdaş teknolojilerde yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Tüketim plastikleri olarak bilinen ve yaygın olarak 1930'lu yıllardan beri kullanılan polietilen, polistiren ve polivinil klorür gibi malzemelerin yanı sıra "Mühendislik Plastikleri" olarak tanımlanan asetaller (polioksimetilen), akrilonitril-butadien-stiren, polikarbonatlar, polifenilen eterler ve oksitler, poliamidler, termoplastik poliesterler gibi malzemeler bulunmaktadır. Ayrıca polipropilen gibi plastikler de elektronik, ısı, medikal ve kimyasal ortamlardaki yüksek teknoloji uygulamalarında kullanılmaktadır. "Yüksek Performans Mühendislik Polimerleri" olarak polifenilen sülfidler, polieterketonlar, polisulfonlar, sıvı kristal polimerleri ve poliimidler bulunmaktadır [2].

Geniş uygulama alanları olan polimerlerden biride poli(dimetilsiloksan) ve onun kopolimerleridir. Siloksanların polimerizasyonu, özellikle poli(dimetilsiloksan)'ın hazırlanması denetlenebilen bir prosedürdür. Klorosilanların hidrolizi ile hızlı ve ekzotermik bir reaksiyonla halkalı ve doğrusal bir karışım elde edilir.



Düşük molekül ağırlıklı siklik siloksanların halka açılması reaksiyonu ile polimerleştiği bulunduktan sonra, yüksek molekül ağırlıklı doğrusal polimerler elde edilmiştir. Bu yöntem, ısı ile pişirilen silikon kauçuklarının elde edilmesine olanak sağlamıştır.

Yinelenen birim sayısı 3.000-10.000 arasında değişen ve % 1'den az vinil grubu içeren poli(dimetilsiloksan) ısı ile pişirilen silikon elastomerlerinin temel materyalidir. Düşük sıcaklıktaki kristallenmeyi önlemek ve radyasyona karşı direnç sağlamak için polimere fenil grupları takılır.

Poli(dimetilsiloksan)'ın karışımları ve birbiri içine girmiş ağ yapılı türleri de incelenmiştir.

Silikon elastomerlerinin çapraz bağlanması veya pişirilmesi ile ilgili kimyasal bilgiler karmaşık ve ilginçtir. Önceleri bu amaçla alüminyum klorür ve ısı kullanılmıştır. Ancak, bu

tür maddelerin yerini kısa sürede organik peroksitler almıştır. Organik peroksitler silisyum üzerindeki metil gruplarına hücum ederek dimetilsiloksanı etkin bir şekilde çapraz bağlar.

Silanol son grupları bulunan silikonların oda sıcaklığında vulkanizasyonu yönteminin geliştirilmesi de önemli bir teknolojik başarıdır.

Termoplastik silikon kauçukları ile silikon-organik blok kopolimerleri üzerinde geniş araştırmalar yapılmaktadır.

Silikon polimerleri ailesinin materyal olarak önemli bir kullanım alanı bulunmaktadır. Silikon polimerleri yüksek ve düşük sıcaklıklarda kararlı materyal davranışları gösterirler. Oksitlenme ve radyasyona karşı dirençli olan bu polimerlerin elektriksel özellikleri de birçok uygulamalar için yeterlidir. Ayrıca, viskoz akışkanlıkta aktivasyon enerjisinin düşük olması, küçük gaz molekülleri için gösterdikleri yüksek geçirgenlik ve fizyolojik uygulamalar için elverişli özellikleri belirtilmelidir.

Silikon kauçukları, önceleri, askeri amaçlar için conta yapımında, donanma kablolarında elektriksel yalıtkan olarak kullanıldı. Daha sonra, elektronik, tıp ve eczacılıkta geniş uygulama alanı buldu (Baysal, 1994).

3. SIVI KRİSTALLER HAKKINDA GENEL BİLGİ

Bütün maddeler, molekül yapılarına göre farklılıklar göstermektedirler. Yapıları sıcaklığa bağlı olarak katıdan sıvıya veya gaza dönüşür. Katı ve sıvı maddeler arasında, hem katının anisotropik özelliğini taşıyan, hem de sıvının akışkan özelliğine sahip olan maddeler vardır ve bunlar "Sıvı Kristal" olarak adlandırılırlar.

3.1 Sıvı Kristallerin Tarihi

Sıvı kristallerin yaklaşık 150 yıl önce keşfedilmesine rağmen, önemi 100 yıl sonra dahi tamamen kavranamadı. Virchom, Mettenheimer ve Valentin geçen yüzyılın ortalarında, çalışmaları sırasında akışkan bir maddede düzenlenmeye çalışan sinir liflerini gözlemlədiler. Bu akışkan madde suda çözüldükten sonra polarize ışık kullanılarak gözlemlendiğinde ilginç bir davranış gösterdi. O dönemde, Virchom, Mettenheimer ve Valentin bunun farklı bir faz olduğunun farkına varamadılar [3].

1850 ve 1888 arasında Kimya, Biyoloji, Tıp ve Fizik gibi farklı alanlardaki araştırmacılar, erime noktalarına yakın sıcaklıklarda tuhaf davranışlar gösteren birçok madde buldular. Bu maddelerin, artan sıcaklıkla durmaksızın değişen optik özellikleri gözlemlədiler. Ayrıca biyologlar, sadece kristal fazda olması beklenen anisotropik optiksel özellikleri "sıvı" da gözlemlədiler [4].

Zamanın en önemli buluşlarından biri, Almanya'da bir fizikçi olan Otto Lehmann tarafından bulunmuş kademeli ısıtma sistemi olan mikroskoptur. Bu mikroskop, madde geçiş sıcaklıklarının kontrolünü sağladı. Bir sonraki uyarlamada polarizatörler eklendi [4].

Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer 1888'de benzer deneyler yaptı ve bu bulanık sıvının maddenin yeni bir fazı olduğunu öneren ilk kişi oldu. Reinitzer, bitkilerdeki kolesterolün biyolojik fonksiyonlarıyla ilgilenerek kolesterolle ilişkili bir organik maddenin erime davranışını gözlemledi. Lehmann ve diğer bilim adamları arasındaki tartışma, maddenin yeni bir fazı olan "sıvı kristal"lerin tanınmasına neden oldu [3; 4].

1890'a kadar araştırılmış tüm sıvı kristal maddeler doğadan izole edilen maddelerdir. İlk sentetik sıvı kristal olan p-azoksianisol Gatterman ve Ritschke tarafından üretildi. Daha sonraları birçok sıvı kristal sentezlendi [3; 4].

Bu yüzyılın başında George Friedel tarafından sıvı kristaller üzerinde birçok deney yapıldı ve Friedel elektrik alanların yönlendirici etkisi ile sıvı kristallerdeki kusurların

görünüşünü açıklayan ilk kişi oldu. 1922'de her maddenin farklı moleküler düzenlemesi olduğuna dayanarak sıvı kristallerin sınıflandırılmasında bir öneride bulundu. 1922 ve ikinci dünya savaşı arasındaki dönemde Oseen ve Zöcher sıvı kristallerin incelenmesinde matematiksel bir temel kuram önerdiler [3].

Maier ve Saupe sıvı kristallerin mikroskobik bir teorisini formülleştirdiler, Frank daha sonrada Leslie ve Ericksen statik ve dinamik sistemler için teorileri geliştirdiler [3].

1963'de Williams, sıvı kristalden geçen ışığın değiştiğini ve bir elektrik gücüne dönüştüğünü keşfetti. Beş yıl sonra, bir başka araştırmacı Heilmeyer birkaç meslektaşı ile birlikte bu buluşlardan yararlanarak bir prototip ekran gerçekleştirdiler. Başlangıçta sıvı kristaller bir ekran oluşturulması için gerektiği kadar sabit (durgun) değildirler, fakat sonra İngiltere'de Hull Üniversitesi'nde görevli bir profesör sıvı kristal özelliğe sahip bifenil bileşiklerini keşfetti [5].

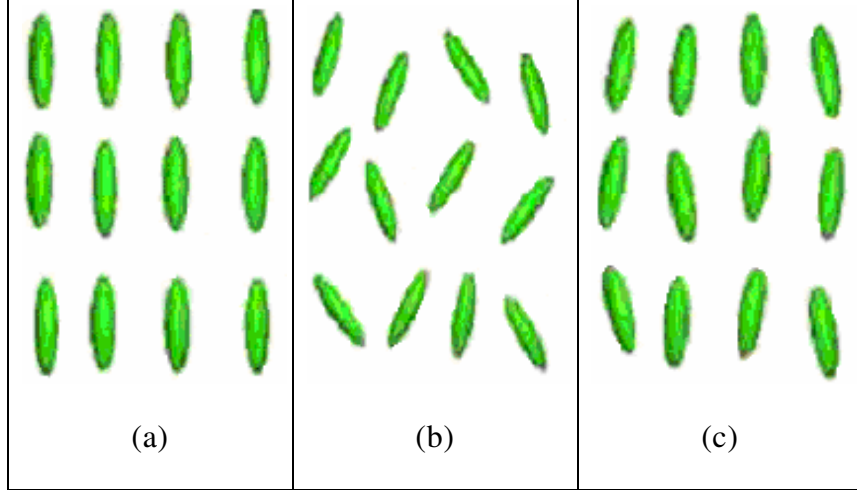
3.2 Sıvı Kristal Tanımı

Maddenin üç genel hali olan katı, sıvı ve gaz halleri birbirinden farklıdır. Çünkü moleküller her halde farklı kademelerde düzene sahiptirler.

Katı (kristal) halde; moleküller sabit bir pozisyona ve yöne sahiptirler ve sadece moleküler titreşimden kaynaklanan küçük bir değişim gösterirler (Şekil 3.1(a)). Tamamen sabit bir düzendedirler. Bu düzeni korumak için molekülleri buldukları yerde tutan büyük kuvvetler vardır ve bu nedenle bir katıyı deforme etmek zordur. Sıvı fazda, moleküllerin sabit bir pozisyonu veya yönelimi yoktur; moleküller rastgele bir biçimde hareket edebilmek üzere serbesttir ve sıvı hal katı halden daha az düzenlidir (Şekil 3.1(b)). Katıda molekülleri bir arada tutan moleküller arası çekim kuvvetleri, sıvıda moleküllerin rastgele hareketleri sayesinde sadece molekülleri tamamıyla birbirine yakın tutabilecek kadar yeterli güçte olmaları anlamına gelir. Bu nedenle bir sıvının şekli kolaylıkla değiştirilebilir. Gaz halde, moleküllerin rastgele hareketleri, moleküller arası çekim kuvvetlerini yenmek için artar ve sonunda moleküller kendilerini içine alan herhangi bir kabı doldurmak için yayılırlar. Sıvıda moleküllerin uzaklığından elde edilen düzen bu nedenle sıvıdan daha az düzenli olan gazda kaybolur. Üç hal arasındaki farklılıklar maddenin sıcaklığına bağlanabilir. Sıcaklık, moleküllerin gelişigüzelliğinin bir ölçüsüdür, bu nedenle yüksek sıcaklıkta düzen az olur ve sıcaklık artışı katıdan sıvıya daha sonrada gaza geçişe neden olur.

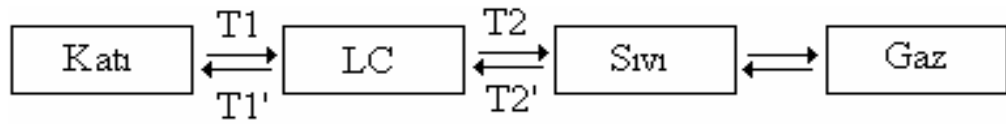
Termotropik bir sıvı kristal fazı bazı maddelerde katı ve sıvı haller arasındaki bir sıcaklık

aralığında meydana gelir (Şekil 3.1(c)). Bu halde madde, hem sıvı hem de katıların özelliklerinden bazılarına sahiptir. Sıvı kristal, bir sıvı gibi akışkandır fakat optiksel ve elektromagnetik karakteristiklerinde bir katı gibi anisotropiktir. Sıvı kristal, isotropik halden oluştuğunda konumsal ve yönelimsel düzenin bir kısmı elde edilir. Bu, sıvı kristal maddenin anisotropik özelliğini açıklayan bir düzendir (Sage, 1990).



Şekil 3.1 Maddenin moleküler düzenlenmesi a) katı b) sıvı c) sıvı kristal

Katı, sıvı kristal, sıvı ve gaz geçişlerinin şematik gösterimi Şekil 3.2’de verilmiştir. Burada T_1 ve T_1' değerleri erime noktaları, T_2 ve T_2' berraklaşma noktaları olarak adlandırılırlar. T_1 ve T_2 ile belirtilen sıcaklıklar, T_1' ve T_2' ile belirtilenlerle tam olarak aynı değildir, aradaki fark $0,5^{\circ}\text{C}$ ile 3°C arasında değişir. Sıvı kristal faz; T_1 - T_2 ve T_2' - T_1' sıcaklık aralıklarında elde edilir [5].

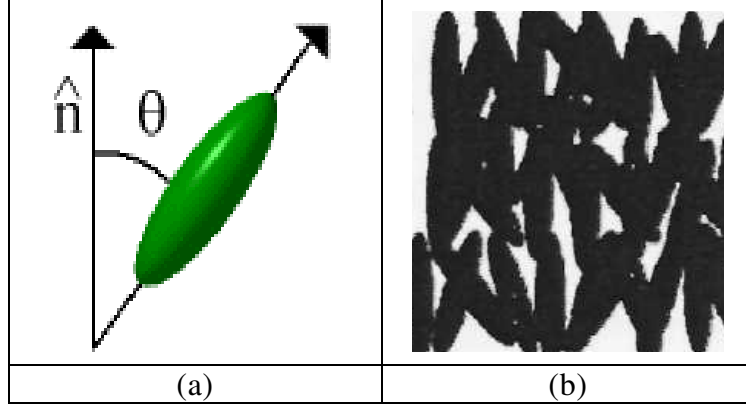


Şekil 3.2 Sıvı kristal maddenin hal değişim şeması

3.3 Sıvı Kristallerin Sınıflandırılması

Sıvı kristallerin en önemli karakteristiği örneğin optik, viskoz, ısı kapasitesi v.b gibi bazı özelliklere sahip anisotropik maddeler olmalarıdır. Sıvı kristallerin anisotropik oluşu viskozite ölçümleriyle kolayca kanıtlanabilir.

Sıvı kristallerde moleküller normal eksenden belirli bir açıda bir ortalama yöneline sahiptirler (Şekil 3.3(a)). Bu "yönelimsel düzen" olarak adlandırılır ve molekülün eğilimini gösteren vektör yönetici vektördür. Ayrıca bazı sıvı kristaller tabakalı düzene sahiptirler, bu "konumsal düzen" (Şekil 3.3 (b)) olarak adlandırılır [6].



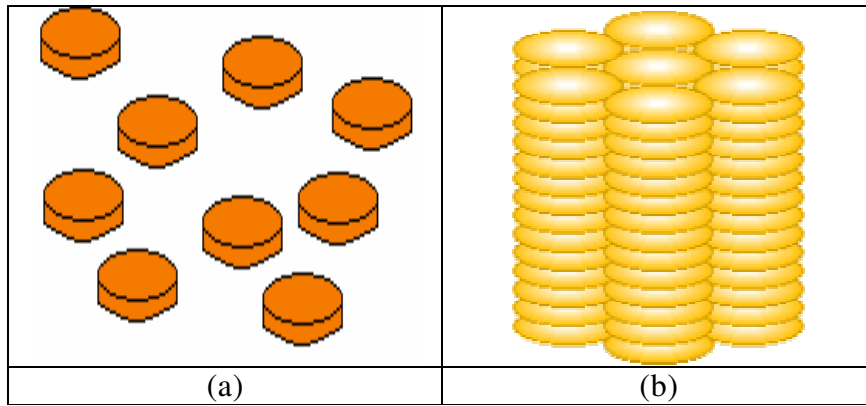
Şekil 3.3 (a) Yönetici vektör ve yönelimsel düzen (b) Konumsal düzen

Sıvı kristaller termotropik, liotropik ve polimer esaslı sıvı kristaller gibi çeşitli genel sınıflara ayrılabilirler.

3.3.1 Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller belirli bir sıcaklık aralığındaki kararlı bir sıvı kristal fazına sahiptirler ve bu tip sıvı kristaller en yaygın olarak kullanılan sıvı kristallerdir. Termotropik sıvı kristaller molekül geometrilerine göre diskotik ve kalamitik sıvı kristaller olarak da sınıflandırılırlar.

Diskotik sıvı kristaller uzun yan zincirlerle yassı disk şeklindeki moleküller olarak tanımlanırlar ve bunlar üç sınıfa ayrılırlar: Nematik, kolumnar ve kiral nematik diskotik sıvı kristaller. Şekil 3.4'te nematik diskotik ve kolumnar diskotik sıvı kristallerin moleküler düzenlenmesi gösterir (Coşkun ve Aydınoglu, 2004).



Şekil 3.4 Diskotik sıvı kristaller (a) nematik diskotik (b) kolumnar diskotik

Kalamitik sıvı kristaller çubuk şeklinde moleküllerden meydana gelirler ve nematik, simektik ve kolesterik sıvı kristallerden oluşurlar [7]. Nematik sıvı kristaller sadece yönelimsel düzene (Şekil 3.5) sahiptirler, simektik ve kolesterik (kiral nematik) sıvı kristaller hem yönelimsel hem de konumsal (Şekil 3.6 ve Şekil 3.7) düzene sahiptirler.

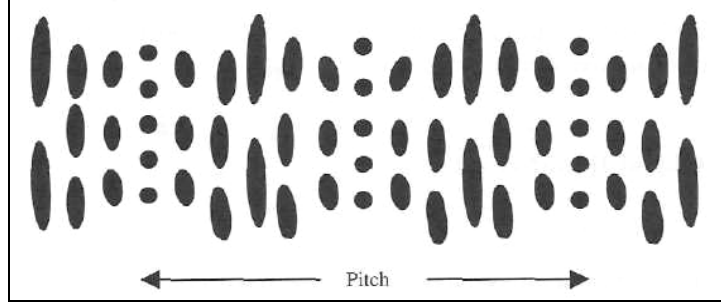
Ayrıca simektik sıvı kristaller aralarında çeşitli alt bölümlere ayrılabilirler. Hepsi hem yönelimsel hem de konumsal düzenlemeye sahip olduğu halde Şekil 3.8'de gösterildiği gibi eğimli (simektik C sıvı kristal) ya da eğimli olmayan (simektik A sıvı kristal) olabilirler ve simektik C kiral ya da akiral olabilir (Wang ve Zhou, 2004).



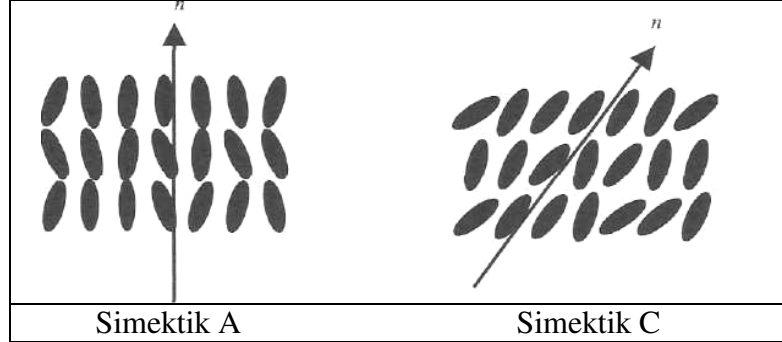
Şekil 3.5 Nematik sıvı kristal



Şekil 3.6 Simektik sıvı kristal



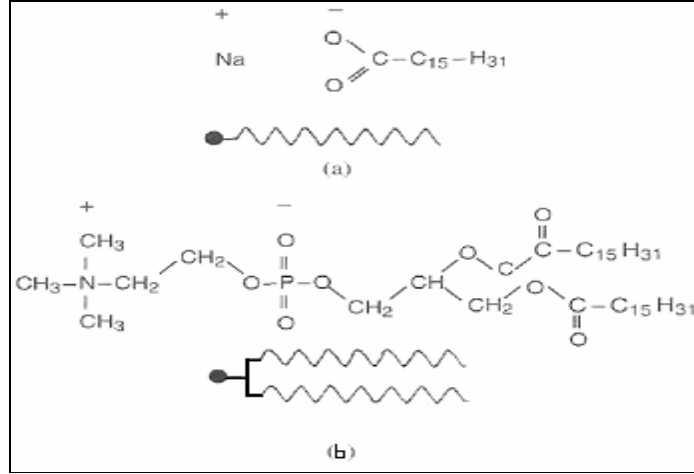
Şekil 3.7 Kiral nematik (kolesterik) sıvı kristal



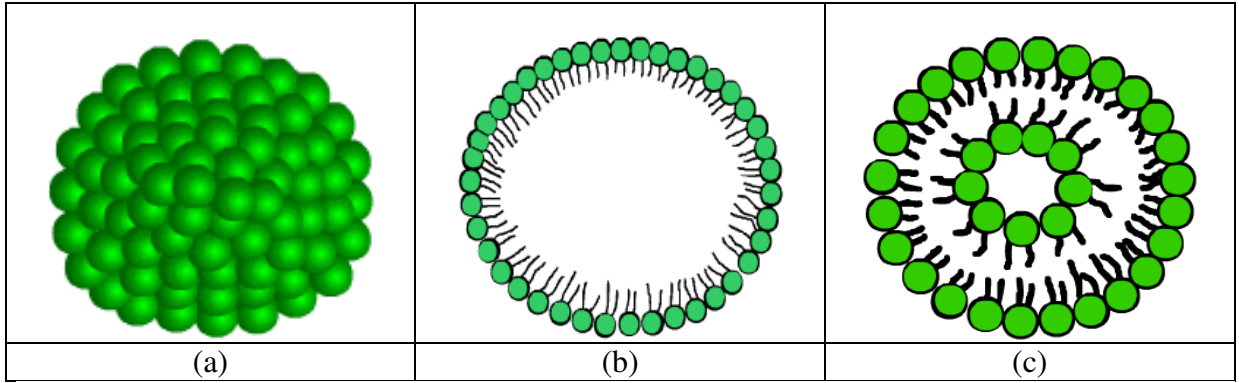
Şekil 3.8 Simektik sıvı kristalin iki türü

3.3.2 Liyotropik Sıvı Kristaller

Liyotropik sıvı kristaller bir çözücünün eklenmesiyle sıvı kristal fazını meydana getirirler. Bu sıvı kristaller bir uçta bir hidrofobik grupla diğer uçtaki hidrofilik grubu birleştirirler. Liyotropik sıvı kristallerin iki önemli sınıfı sabunlar ve fosfolipidlerdir (Şekil 3.9) (Wang ve Zhou, 2004). İki tabakalı bir yapıdan oluşurlar, hidrokarbon zincirler hidrofilik gruplarla sudan ayrılırlar. Moleküler düzenleme sabunlarda bir "misel" ve fosfolipidlerde bir "vesikül" olarak meydana gelir (Şekil 3.10) [8].



Şekil 3.9 Liyotropik sıvı kristaller (a) sabun (b) fosfolipid



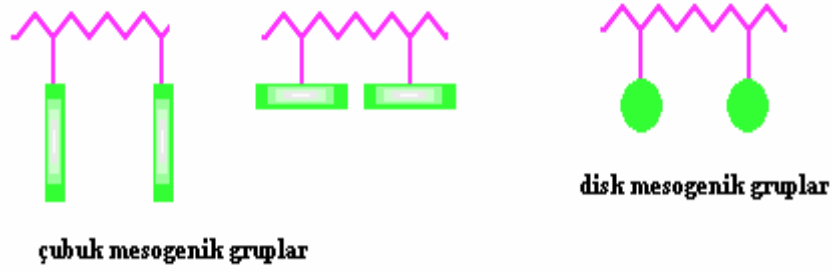
Şekil 3.10 Moleküllerin düzenlenmesi (a) küresel misel (b) misel (c) vesikül

3.3.3 Polimerik Sıvı Kristaller

Sıvı kristaller ana zincirlerinin ya da yan zincirlerinin yapısal düzenlenmeleriyle polimerlerden de elde edilebilirler. Bu sıvı kristaller çözücüsüz elde edilebilirler ve polimerik sıvı kristaller olarak adlandırılırlar (Demus vd., 1998).

Polimerik sıvı kristaller, fonksiyonel gruplu bir polimer ile basit bir sıvı kristal birleştiğinde oldukça kolay ve basit şekilde birbirlerine tutunması sonucunda oluşurlar. Hibritler sıvı kristal ile aynı mezofaz karakteristik özelliğe sahiptir. Böylece polimerler, kullanışlı ve çok yönlü özelliklerini kaybetmezler. Polimerin, mezomorfik davranışlarını etkileyen faktörler düşük molekül ağırlığı, ana zincirdeki düzenli esnek ve sert yapılar ve polimerin içerdiği uzun esnek boşluklardır.

Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerde sıvı kristal özelliğinin gözlenmesinden sorumlu mesogenik gruplar vardır. Yapıları kalamitik veya disk şeklinde olabilir. Şekil 3.11'de iki farklı düzlemde bağlanmış çubuk mesogenik gruplar ve disk mesogenik gruplar gösterilmiştir.

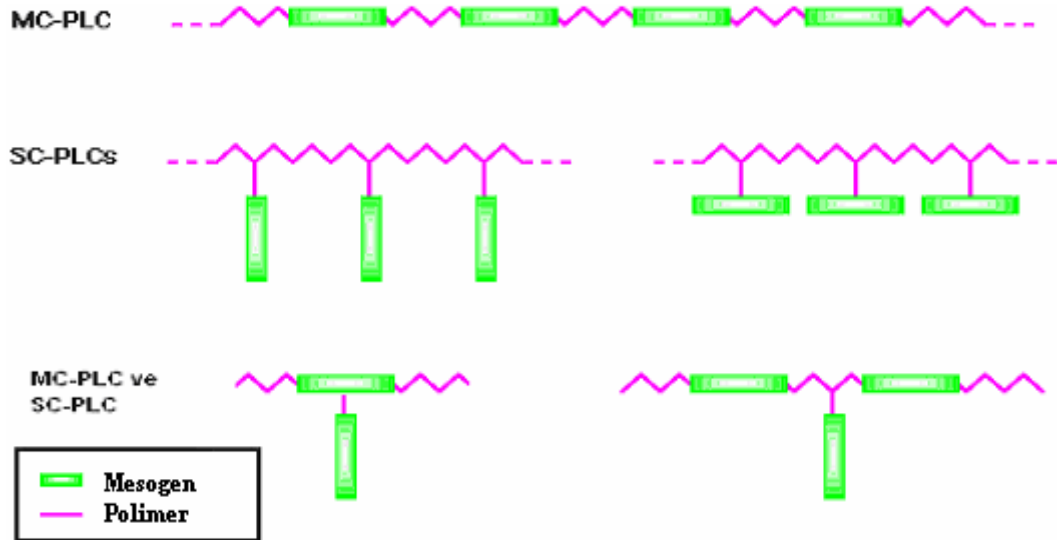


Şekil 3.11 Çubuk ve disk yapısındaki mesogenik gruplar

Mesogenlerin zincirdeki yerleri polimerik sıvı kristalin yapısının tayininde önemli rol oynar. Mesogenik gruplar; sıvı kristal polimer zincirine üç farklı şekilde bağlanırlar:

- ana zincir polimerik sıvı kristaller (MC-PLC)
- yan zincir polimerik sıvı kristaller (SC-PLC)
- birleşik zincirli polimerik sıvı kristaller (MC-PLC ve SC-PLC).

Şekil 3.12’de görüldüğü gibi ana zincir polimerik sıvı kristallerde mesogenik gruplar polimerin ana zincirine bağlanmıştır. Buna karşılık, yan zincir polimerik sıvı kristallerde mesogenik gruplar polimer zincirine yan grup olarak bağlanmıştır. Birleşik zincirli polimerik sıvı kristallerde ise yan zincir mesogenik grup; ana zincire bağlı mesogenik gruptan veya ana zincire bağlı mesogenik gruplar arasındaki polimerden bağlanabilir [8].



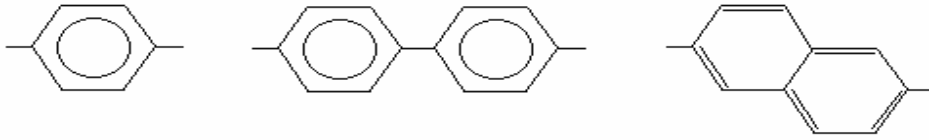
Şekil 3.12 Ana, yan ve bileşik zincirli polimerik sıvı kristaller.

3.3.3.1 Ana Zincir Polimerik Sıvı Kristaller

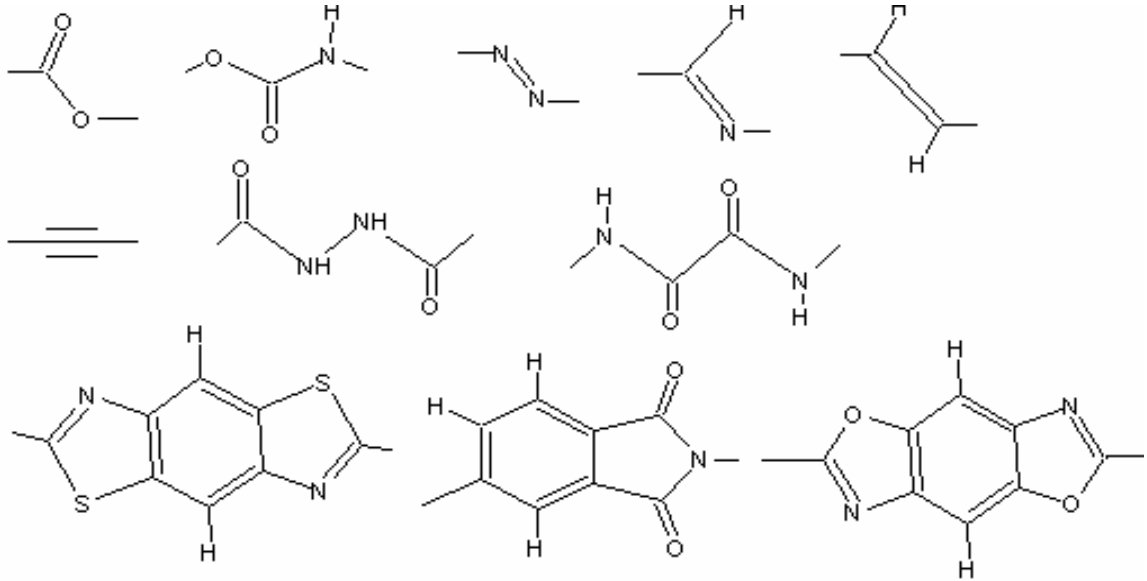
Ana zincir polimerik sıvı kristaller, tekrarlanan mesogenik monomer birimlerinden meydana gelir. Monomer birimi anizotropik ve iki fonksiyonlu olmalıdır. Ana zincir polimerik sıvı kristallerin en genel yapısı, para mevkilerinden bağlı benzen halkaları içermeleridir.



Aromatik Birim



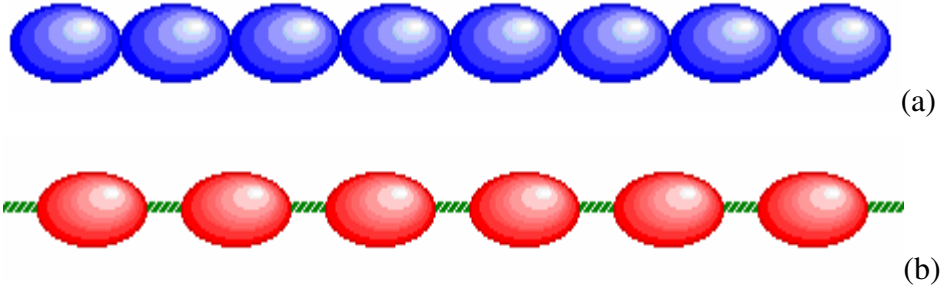
A: Bağlantı Grupları



Düşük molekül ağırlıklı mesogenlerden farklı olarak, ana zincir polimerik sıvı kristaller farklı uzunluktaki zincir polimerlerden meydana gelirler. Zincir uzunluklarının dağılımı, sıvı kristal fazdan polimerin saydam hale geldiği izotropik sıvıya geçişin geniş bir sıcaklık aralığında meydana gelmesine neden olur. Zincir üzerindeki sert bölgeler polimerde sıvı kristal gibi oryantasyona izin verirler. Bu nedenle sıvı kristal özellikleri gösterirler. Ana zincir polimerik sıvı kristaller sert bölgelerin oluşumundaki farklılıklar nedeniyle ikiye ayrılırlar.

Ana zincir polimerik sıvı kristaller bir kondenzasyon sisteminde, mesogenik kısımların tek başına birleşmesi veya esnek ve mesogenik birimlerin ardışık olarak birleşmesi ile elde edilebilir (Şekil 3.13). Esnek birimleri olan ana zincir polimerik sıvı kristaller çubuk şeklindeki monomerler içerirler. Bu monomerler; gerekli büyüklüğü sağlayan çeşitli aromatik halkalardan oluşur.

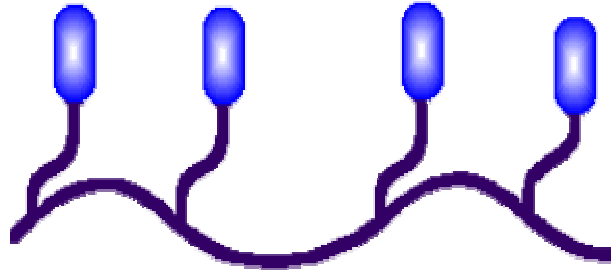
İkinci ve daha yaygın ana zincir polimerik sıvı kristal doğrudan zincirdeki mesogen içeriği nedeniyle farklıdır. Mesogenik gruplar; sert kısımlar olarak etki etmesine rağmen, genellikle iki veya daha fazla aromatik halkalardan oluşurlar. Aromatik halkalar gerekli hareketi kısıtlar ve sıvı kristal özellikleri gösteren polimerlerin oluşumuna izin verir (Collings ve Hird, 2001).



Şekil 3.13 (a) Mesogenik kısımların tek başına birleşmesi (b) esnek ve mesogenik birimlerin ardışık olarak birleşmesi

3.3.3.2 Yan Zincir Polimerik Sıvı Kristaller

Çoğu zaman ana zincir polimerik sıvı kristaller geniş sıcaklık alanlarında mesogenik özellikler göstermezler. Bununla birlikte, yan zincir polimerik sıvı kristaller bu ölçeği genişletebilmişlerdir. Yan zincir polimerik sıvı kristaller; mesogenik grupların, polimer zincirine atak etmesi sonucunda oluşur (Şekil 3.14).



Şekil 3.14 Yan zincir polimerik sıvı kristal

Yan zincir polimerik sıvı kristaller yapılarının çeşitli olmasından dolayı çok yönlüdürler. Yan zincir polimerik sıvı kristallerin üç ana yapısal unsuru vardır. Bunlar; zincir, mesogenik grup ve ayırıcı grup uzunluklarının etkileridir.

3.3.3.2.1 Zincir Uzunluğunun Etkisi

Yan zincir polimerik sıvı kristallerin zinciri yan zincirlerin atak ettiği elementlerdir. Zincirin yapısı polimerin sıvı kristal özellikleri göstermesi için ölçümlerde çok önemlidir. Rigid yapıdaki polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları yüksek olduğundan sıvı kristal özelliklerini göstermede zorluk oluşturur. Bu sıcaklığın düşürülmesi için zincir daha esnek olmalıdır. Zincir esnekliğinin azalması ile mezofazların kararlı olduğu sıcaklık aralığında azalma meydana gelir.

3.3.3.2.2 Mesogenik Grubun Etkisi

Yan zincir polimerik sıvı kristallerin en önemli birimi mesogenlerin etkileridir. Mesogenik birim genel olarak, bifenil grubundan veya bir fonksiyonel grup vasıtasıyla iki veya daha fazla aromatik halkanın birbirine bağlanmasından meydana gelir. Aromatik halka sayısının artmasıyla birlikte, mesogen uzunluğundaki artış sıvı kristal fazın kararlı olduğu sıcaklık aralığında artışa neden olur. $-CN$, $-NO_2$, $-OCH_3$ ve $-CH_3$ gibi aromatik halkanın para konumundaki uç gruplar da polimerlerin faz davranışları üzerinde bir etkiye sahiptirler. Para konumundaki grupların polarlıklarındaki azalma sistemin camsı geçiş sıcaklığının düşmesine neden olur. Polar grupların etkileşimleri, yan zincirlerin daha düzenli bir şekilde yönlendirmelerini sağlar. Mesogenik birimi oluşturan aromatik halkanın süstitüsüyonu, molekülün simetrisini bozar, sistemdeki düzenlenmeyi azaltır.

3.3.3.2.3 Ayırıcı Grup Uzunluğunun Etkisi

Yan grup sıvı kristallerde mesogenler yan grup olarak zincire atak ederler ve zincirdeki ayırıcı gruplar ana zincirdeki gibi bağımsız harekete izin verirler. Yan zincir polimerik sıvı kristallerin büyük çoğunluğunda mesogenik birimler ana zincire genellikle $-(CH_2)_n$, ve $-(SiO)_n$ ($n=2-15$) gruplarından oluşan değişik uzunluklardaki esnek ayırıcı gruplar vasıtasıyla bağlanırlar. Faz geçişlerinde ve sıcaklıkta ayırıcı uzunluğunun önemli etkileri vardır. Ayırıcı grupların uzunluğunun artmasıyla camsı geçiş sıcaklığı düşer.

Amorf polimerlerde ayırıcı grup uzunluğundaki artış, camsı geçiş sıcaklığında düşmeye neden olur. Bu durum tarak şeklinde dallanmış polimerlerin çoğunda görülen iç plastifiyan etki ile açıklanabilir. Camsı geçiş sıcaklığındaki (T_g) bu düşüşe, oluşan simektik sıvı kristal fazın sıcaklık aralığındaki azalma eşlik eder. T_g 'deki değişiklik her zaman bu kadar kesin değildir.

Sıvı kristal fazındaki düzenleme aynı zamanda ayırıcı grubun uzunluğuna bağlıdır. Ayırıcı grup kısa olduğunda; nematik faz oluşturma eğilimi fazladır. Ayırıcı grup uzunluğundaki artış, simetrik faz oluşturma eğilimini de artırır [8].

3.3.3.3 Birleşik Zincirli Polimerik Sıvı Kristaller

Birleştirilmiş polimerik sıvı kristaller olarak adlandırılan, ana zincir sıvı kristal polimerlerle yan zincir sıvı kristal polimer özelliklerinin bir arada bulunduğu üçüncü tip polimerik sıvı kristaller de mevcuttur. Yan zincirdeki mesogenik birimler, mesogenik ana zincire bir ayırıcı grup vasıtasıyla bağlantı noktasından veya mesogenik birimden bağlanabilir (Şekil 3.15).



Şekil 3.15 Bileşik zincirli polimerik sıvı kristaller

3.3.3.3.1 Sıvı Kristal Blok ve Graft Kopolimerler

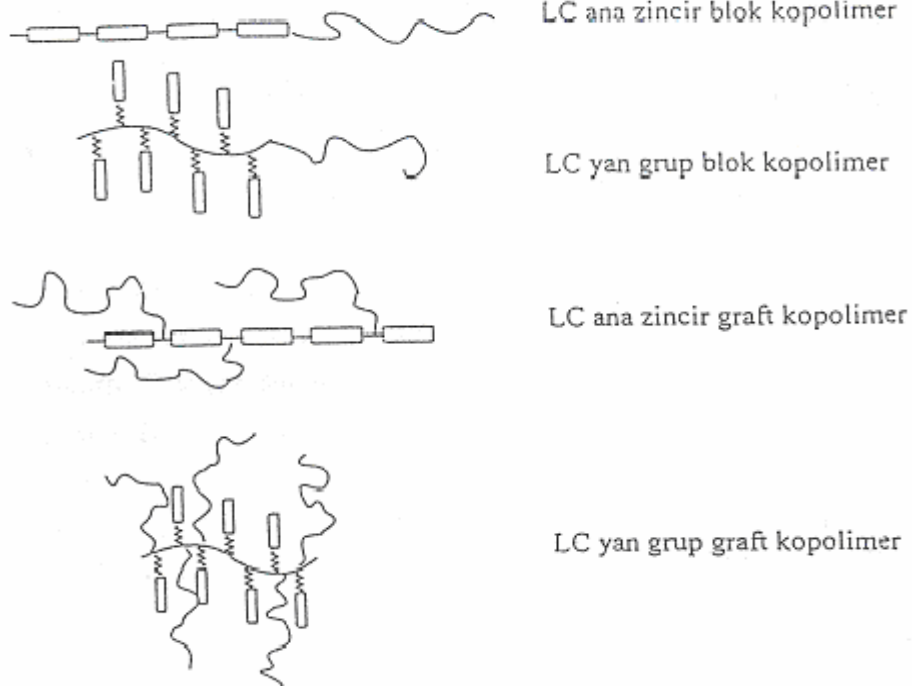
Sıvı kristal kopolimerler, farklı mekanik ve reolojik özelliklerinden dolayı kapsamlı olarak incelenmektedirler.

Sıvı kristal bloklarının, bilinen diğer polimer bloklarına bağlanması ile farklı yapı ve özellikte sıvı kristal blok ve graft kopolimerlerin eldesi mümkün olmaktadır. Sıvı kristal blok ve graft kopolimerler, özellikle aynı anda, iki farklı düzenlenmenin meydana gelmesinden ötürü ilgi çekicidirler. Genelde kopolimerler, karışmayan polimer birimlerinden oluşurlar ve katı halde mikron düzeyindeki alanlarda yerleşirler.

Faz ayrımı, termodinamik etkileşim parametresi, farklı birimlerin hacimsel kesirleri ve sıcaklık ile zinciri oluşturan blokların molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık dağılımlarına bağlıdır.

Dar molekül ağırlık dağılımlarına sahip polimer bloklarından oluşan blok kopolimerler çok düzenli ve uzun alanda yönlendirilmiş yapılar gösterirler. Graft kopolimerlerin gösterdiği yapılar, genellikle bu derece düzenli olmasa da fazlar nano düzeyindeki alanlarda yönlendirilir (Şekil 3.16). Bir sıvı kristal polimerdeki moleküller, sıvı kristal fazda yönlendirme parametresine sahiptir. Moleküller; bileşiklerin şekli ve dipolar anizotropisinin bir sonucu olarak ortaya çıkan bu sıvı kristal fazlarla, kristal ve izotropik fazlar arasında ortaya çıkmalarına rağmen, termodinamik olarak karalılırlar. Graft veya kopolimerdeki birimlerden biri, polimerik sıvı

kristal ise sonuçta elde edilen polimerin yapısı, bileşenlerin karışabilirliğinin az olmasından etkilenebilirler. Bu olay, blok ya da graft kopolimerdeki diğer iki polimer bloklarının birbiri ile uyumsuzluğunu artırmaktadır.



Şekil 3.16 Sıvı kristal blok ve graft kopolimerlerin şematik gösterimi

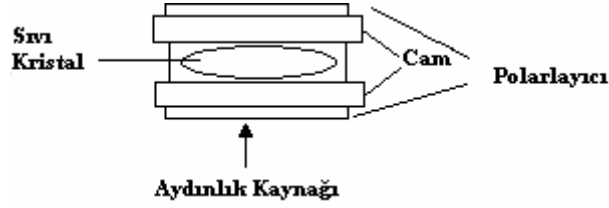
Dar molekül ağırlık dağılımlarına sahip polimer bloklarından oluşan blok kopolimerler çok düzenli ve uzun alanda yönlenmiş yapılar gösterirler. Graft kopolimerlerin gösterdiği yapılar, genellikle bu derece düzenli olmasa da fazlar nano düzeyindeki alanlarda yönlenirler. Bir sıvı kristal polimerdeki moleküller, sıvı kristal fazda yönlenme parametresine sahiptir. Moleküller; bileşiklerin şekli ve dipolar anizotropisinin bir sonucu olarak ortaya çıkan bu sıvı kristal fazlarla, kristal ve izotropik fazlar arasında ortaya çıkmalarına rağmen, termodinamik olarak karalıdır. Graft veya kopolimerdeki birimlerden biri, sıvı kristal polimer ise sonuçta elde edilen polimerin yapısı, bileşenlerin karışabilirliğinin az olmasından etkilenebilirler. Bu olay, blok ya da graft kopolimerdeki diğer iki polimer bloklarının birbiri ile uyumsuzluğunu artırmaktadır.

İstenilen özellikte belirli bir yapıya sahip ana zincir polimerik sıvı kristal blok kopolimerlerin sentezi son derece zordur. Bu tür polimerler, genelde iki fonksiyonlu monomerlerin ve iki fonksiyonlu homopolimerlerin polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilirler. Birçok durumda, bilinen organik çözücülerde çözünürlükleri hemen hemen hiç yoktur. Bu nedenle sıvı kristal blok ve sıvı kristal blok kopolimerlerin molekül ağırlıkları ve molekül ağırlık

dağılımları gibi özelliklerinin saptanması çok güç hatta imkansızdır. Bunun yanında, birçok durumda elde edilen ürünün büyük bir kısmının çözünürlüğü olmadığından, homopolimerlerin (polimerik sıvı kristaller) veya fonksiyonel polimerlerin (amorf polimerler) uzaklaştırılması olanaksızdır (Kumar, 2001).

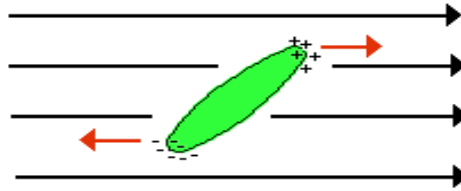
3.4 Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

Sıvı kristal organik bir yapıya sahiptir ve bundan dolayı yüksek ısıya, havadan ya da sudan elde ettiği oksijenden, ışıktan (ultraviyole ışınları) etkilendiği için özelliklerinde değişiklikler meydana gelir. Bu değişim kimyasal bir değişime neden olur ve kristalin bozulmasını, dağılmasını hızlandırır. Bu nedenle, kristal sıvı moleküllerine sahip bir ekran havadan, sudan yüksek ısıdan ve ultraviyole ışınlarından korunması için özel olarak tasarlanmıştır. Ekran paneli iki cam arasına yerleşmiş ve iyice izole edilmiş kristal sıvıdan oluşmaktadır (Şekil 3.17). Camların iç kısımlarında elektronlar, dışında ise iki kat olmak üzere polarizatörler ve camın üstünde yansıtıcı ya da aydınlık kaynağı bulunmaktadır [5].



Şekil 3.17 Sıvı kristalle oluşturulan ekran paneli

Genelde, sıvı kristal ile üretilen ekranlarda nematik sıvı kristaller kullanılır. Sıvı kristal molekülleri uzun ve ince bir forma sahiptirler. Ayrıca elektrik alan uygulandığında sıvı kristalleri karakterize eden etkenlerden biridir. Her molekül kutupludur (Şekil 3.18). Moleküller elektrik alanlarına duyarlıdır ve elektrik alan uygulandığında hepsi aynı hizaya girip aynı pozisyonu alırlar. Yatay olan kenara göre ya yatay ya da dikey olabilirler.



Şekil 3.18 Elektrik alan uygulandığında sıvı kristalin kutuplu gösterilişi

Sıvı kristallerin geleceği yeni yeni gelişmektedir. Bazı araştırmacılar bu alandaki araştırmaları tamamladıklarını düşünseler de hala çözülememiş pek çok fiziksel problem bulunmaktadır ve sonuçta kuramsal bilim adamları için ilginç bir alan oluşmaktadır.

Sıvı kristal uygulamalarına olan ihtiyaç artmış, bazı mühendisler bu alanda uzmanlaşmışlardır. İstatistikler, televizyon ve bilgisayar monitörlerindeki katot ışın tüp göstergelerin yerini yakın gelecekte sıvı kristal göstergelerin alacağını göstermektedir.

Sıvı kristal alanındaki bilgi, biyolojik membranların anlaşılmasında çok önemlidir. Bu nedenle biyologlar, tıp araştırmacıları ve eczacılar da sıvı kristal araştırmalarıyla ilgilenmektedirler [4].

4. POLİMERDE SAÇILMIŞ SIVI KRİSTALLER

Polimerik sıvı kristallerin fiziksel ve kimyasal etkilere tepki süreleri yavaştır. Ancak polimerik sıvı kristaller uyarılmış durumda oldukça kararludur. Sıvı kristallerin ekran, pigment vb. uygulamalarında fiziksel etkilere daha hızlı tepki vermeleri beklenir. Bu nedenle sıvı kristaller ile polimerlerin ortak kullanıldığı yeni bir teknoloji ortaya çıkmıştır.

Katı-şeffaf polimer matrisi içine saçılmış sıvı kristal kürelerinden oluşan polimerde saçılmış sıvı kristallerde sıvı kristal küreleri polimer arasındaki boşlukları doldurur. Birkaç mikron boyutundaki sıvı kristal kürecikleri materyalin eşsiz özelliklerine sahiptirler. Bir elektrik alanında yönlendirilen sıvı kristal molekülleri, içinden geçirilen ışığın şiddetinde değişiklikler oluşturulabilir.

Polimerde saçılmış sıvı kristaller (PDLC) perdelenebilir pencere camlarından, projeksiyon ekranlarına kadar bir çok konumda ümit veren oldukça yeni kimyasallardır. PDLC'ler, polimerlerin ve sıvı kristallerin bir arada basitçe kullanıldığı ve ekran endüstrisinin üzerinde durduğu maddelerdir [8].

4.1 Polimerde Saçılmış Sıvı Kristallerin Üretim Yöntemleri

PDLC birçok farklı yöntemle üretilebilir. Bu yöntemlerden en çok kullanılanları kapsülleme ve faz ayrıştırma yöntemleridir. Faz ayrıştırma prosesinin getirdiği avantajlar nedeniyle PDLC üretiminin temel yöntemidir. Her iki yöntemle farklı özellik ve karakterde PDLC elde edilir. PDLC'nin özelliklerine etki eden parametreler arasında en önemlileri sıvı kristal küreciklerin boyut ve morfolojisi, kullanılan polimer ve sıvı kristalin türü ve üretim sırasındaki ısıtma ve soğutma hızlarıdır.

4.1.1 Kapsülleme Yöntemi

PDLC'lerin ilk üretim yöntemlerinde mikro kapsülleme yöntemi uygulanmıştır. PDLC filimler ilk olarak 1981'de Ferguson tarafından açıklanmıştır. Bu yöntemde, sıvı kristal suda çözülmüş polimer ile karıştırılır. Su buharlaştırıldığında sıvı kristal polimer tabakası tarafından sarılır. Polimer içinde sıvı kristal kürecikleri oluşturulur. Ancak bu yöntemle elde edilen kürecikler eş dağılımlı ve eş boyutlu değildir ve birbirleriyle birleşme eğilimindedirler. Kapsülleme yolu ile üretilen maddeler nematik bükümlü yönelimli faz (NCAP) olarak isimlendirilirler.

4.1.2 Faz Ayrımı Yöntemi

Faz ayrımı ile PDLC üretiminde polimerin (ya da monomer karışımının) ve sıvı kristalin homojen karışımı hazırlanır. Bu yöntemle film hazırlama metodu, benzer elektro-optik özellikteki maddelerle açıklanmıştır. Faz ayrımı üç yoldan biri ile gerçekleştirilir.

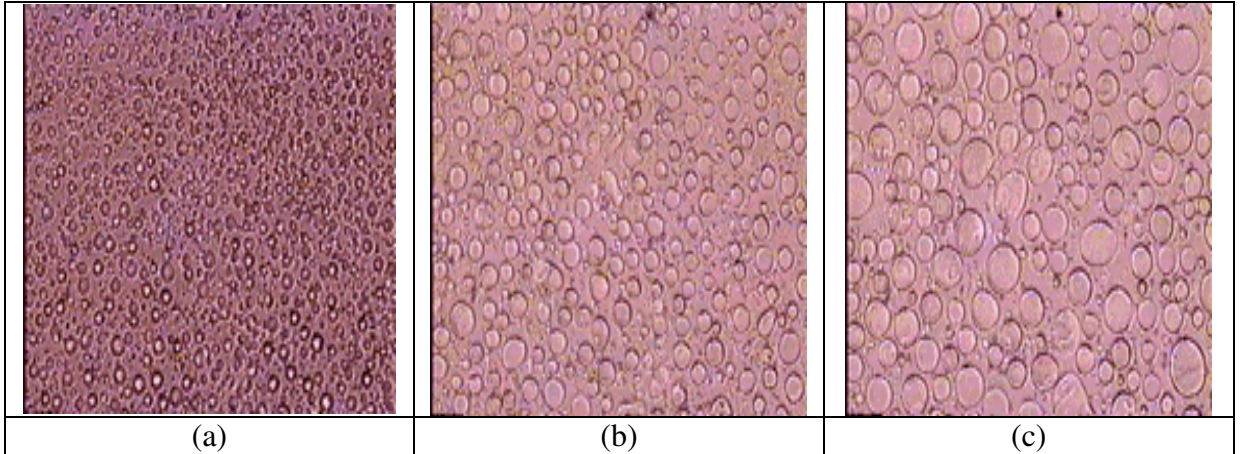
4.1.2.1 Polimerizasyon Basamaklı Faz Ayrımı

Sıvı kristal, monomer içeren çözelti ile karıştırıldığında homojen bir çözelti oluşturulur ve polimerizasyon başlatılır. Polimerizasyon tepkimesi gerçekleştikçe sıvı kristal molekülleri çözelti dışına yönelirler ve kürecik oluşturmaya başlarlar. Kürecikler, polimer kılıfın katılması sonucu kılıf içinde moleküller hapsolana ve sıvı kristal molekülleri hareket edemeyinceye kadar büyürler.

Polimerizasyon basamaklı faz ayrımında; sıvı kristal küreciklerin boyutunu iki önemli faktör etkiler. Bunlar işlem sıcaklığı ve kullanılan maddelerin tip ve oranlarıdır. Polimerizasyon sıcaklığı polimerizasyon hızı ve aynı zamanda sıvı kristalin polimer içine difzyon hızını ve çözünürlüğünü belirler. Difzyon hızı ve çözünürlük, sıvı kristal küreciklerin boyutunu etkiler ve boyut ile farklı makroskopik optik özellikler elde edilir.

4.1.2.2 Isısal Başlatmalı Faz Ayrımı

Isısal başlatmalı faz ayrımı polimer kılıfın erime sıcaklığının kendi bozunma sıcaklığından düşük olduğu durumlarda gerçekleşebilir. Bu yöntemle, sıvı kristal ile eritilmiş polimerin homojen karışımı yapılır. Karışım faz ayrımı sağlayacak şekilde belirli bir hızda soğutulur. Polimer sertleştiğinde sıvı kristal kürecikleri oluşmaya başlar ve polimerin camsı geçiş sıcaklığı geçilinceye kadar kürecikler büyümeye devam eder.



Şekil 4.1 Soğutma ile küreciklerin büyümesi, zaman a-c sırası ile artmaktadır.

Kürecik boyutuna etki eden en önemli değişken polimer eriyiği/sıvı kristal çözeltisinin soğuma hızıdır. Hızlı soğutma küreciklerin büyümesine izin vermediğinden küçük boyutlu küreciklerin oluşmasına neden olur. Bu nedenle soğuma hızı ile kürecik boyutu ters orantılıdır (Şekil 4.1).

4.1.2.3 Çözücü Basamaklı Faz Ayrımı

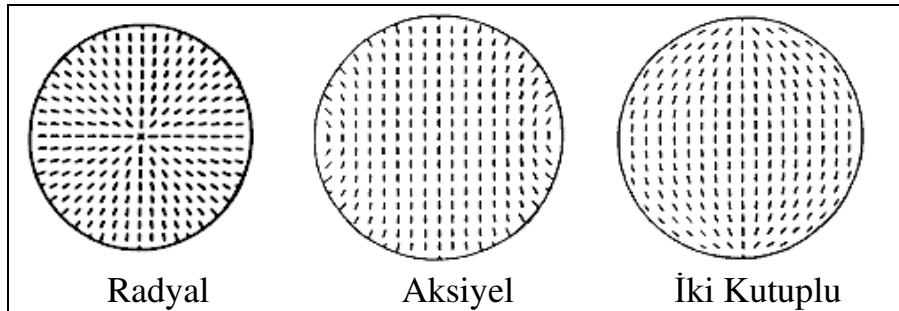
Faz ayrımının üçüncü tipi çözücü ile gerçekleştirilen faz ayrımıdır. Bu işlemde hem sıvı kristal hem de polimer bir çözücüde çözünmelidir. Çözücü belirli bir hızla, genelde buharlaştırma yöntemiyle uzaklaştırılırken faz ayrımı başlar. Polimer ve sıvı kristal çözelti dışında kaldıkça küreler oluşmaya başlar. Çözücü tam olarak uzaklaştırıldığında büyüme durur.

Sıvı kristal çözücülerin boyutuna etki eden ana etken çözücü uzaklaştırma hızıdır. Kürelerin boyutu ile uzaklaştırma hızı arasında bir ters orantı söz konusudur (Shibaev ve Lam, 1994).

4.2 Küre Yönelimleri

Sıvı kristal küreciklerin polimer matris içinde yönelmeleri üzerine farklı araştırmalar yapılmaktadır. Kürecik boyutunu ve şekli, yüzeye tutunma, uygulanan alan gibi faktörlerle birçok farklı yönelim elde edilebilir.

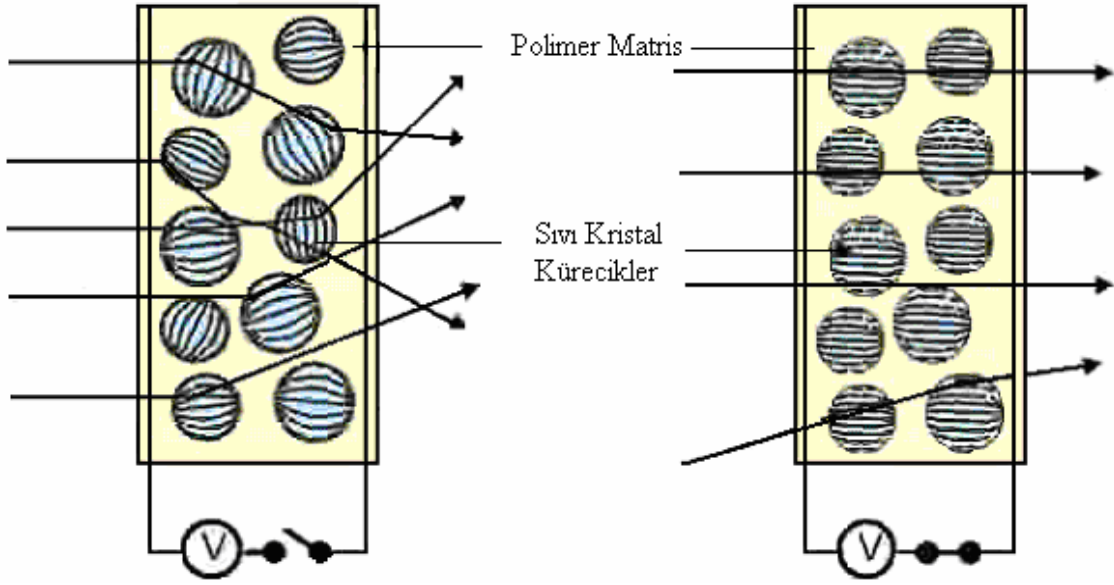
Radyal yönelim, sıvı kristal molekülleri kürecik yüzeyine dik olarak tutunduğunda gerçekleşir ve merkezde bozuk bölge oluşur. Aksiyel yönelimde ise sıvı kristaller kürecik duvarına dik olarak yönelirler ancak bu yönelimde tutunma düşüktür ve ekvator üzerinde çizgisel bozukluklar meydana gelir. Radyal yönelimi sıvı kristal küreciğini elektrik alan uygulandığında moleküller aksiyel yönelime geçerler. Elektrik alan kaldırıldığında yönelim yeniden radyal olur. İki kutuplu yönelim sıvı kristal moleküllerinin yüzeye teğetsel tutması ile gerçekleşir. Bu durum kutuplarda iki noktalı bir bozukluğa neden olur (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Radyal, aksiyel ve iki kutuplu yönelimlerin kürecikleri

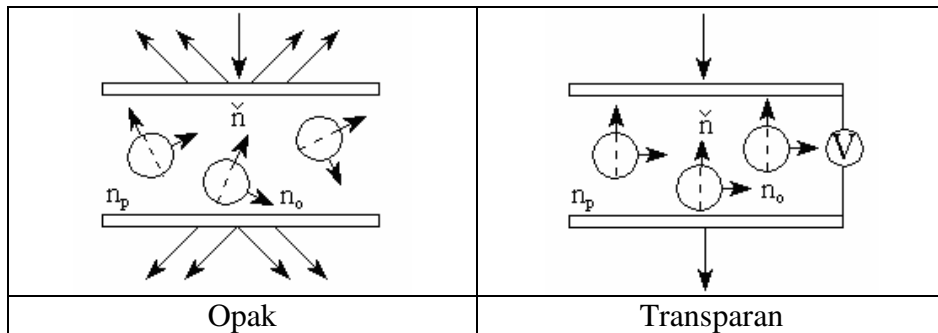
4.3 Polimerde Saçılmış Sıvı Kristal Filmler

Genelde kullanılan; PDLC filmler; nematik sıvı kristallerin mikron büyüklüğündeki küreciklerini içeren ince (10-25 μm) polimer filmlerden oluşurlar (Şekil 4.3). Kapalı konumda; sıvı kristaldeki nematik kürecikler, film ile düzlem yönünde oryantasyonu tercih etmezler ve polimerin kırılma indisiyle sıvı kristal kırılma indisinin ortalaması arasındaki fark gelen ışığın saçılmasına neden olur. Bunun oluşması için, kürecik çapı; görünür bölge dalga boyunda olduğu gibi, aynı büyüklük düzeninde olmalıdır. Böylece film opak görünür [9].



Şekil 4.3 Kapalı ve açık konumdaki elektrik alanda ışığın izlediği yol

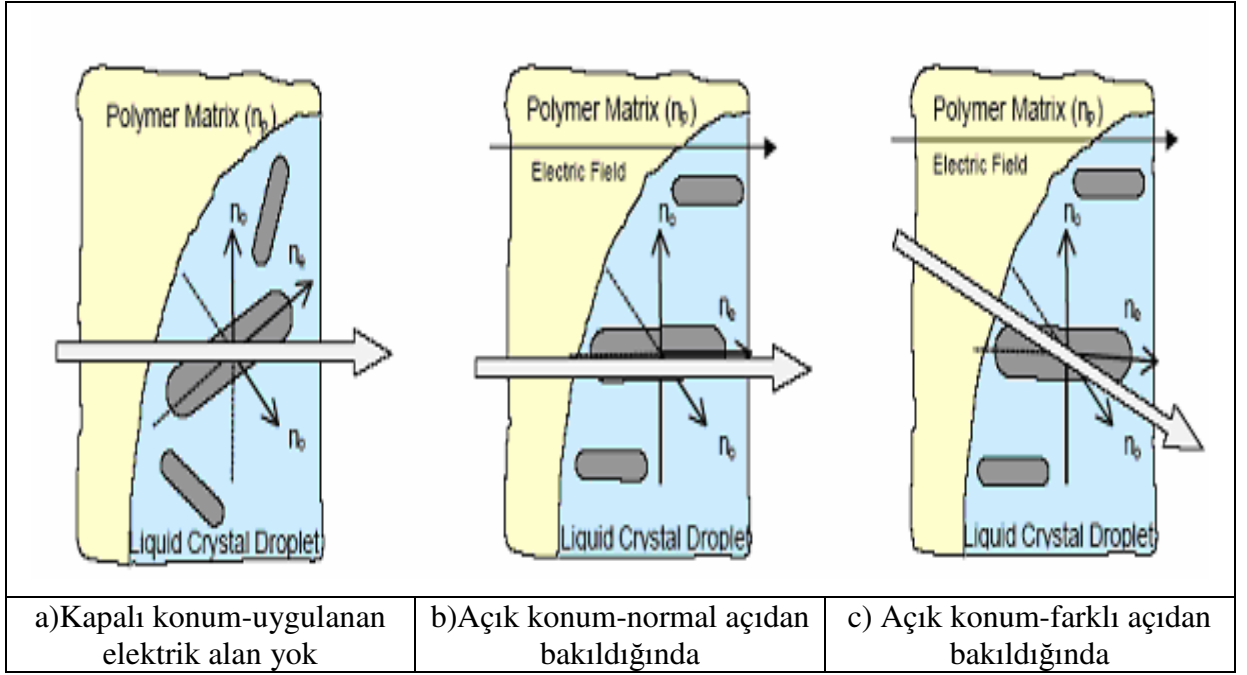
Filme elektrik alan uygulandığında, sıvı kristal kürecikleri alana paralel yönelirler. Eğer sıvı kristalin kırılma indisi (n_o), polimerin kırılma indisine (n_p) uygunsa, gelen ışık filmde herhangi bir kırılma indisiyle karşı karşıya gelmez ve saçılmadan doğrudan geçer. Bu tip filmler, kapalı konumda opak, gerilim uygulandığında ise saydam olurlar. Elektrik alan kaldırıldığında polimer ve sıvı kristal kürecik duvarları arasındaki tespit kuvveti; sıvı kristal moleküllerini orijinal oryantasyonuna geçmek için hareket eder ve film tekrar opak olur (Şekil 4.4) [10].



Şekil 4.4 Opak ve transparan konum

Bununla birlikte; normalden farklı açılardan bakıldığında, sıvı kristali etkin kırılma indisini de (n_e) içerir ve bu nedenle polimerin kırılma indisine tam uyuşmaz. Sonuç olarak, az miktarda dağılma meydana gelir ve bu açı büyüdükçe artar. Bu nedenle, bu filmler normalden uzakta biraz sisli görünür (Şekil 4.5).

- Kapalı konumda sıvı kristal molekülleri oryantasyona uğramaz ve herhangi bir açıdan gelen ışık ortalama kırılma indisi (\bar{n}) ile karşılaşır ($n_o < \bar{n} < n_p$)
- Açık konumda sıvı kristal molekülleri, uygulanan elektrik alanla paralel hizaya gelirler ve normal gelen ışıkla sadece her zamanki kırılma indisi (n_o) ile karşılaşır. $n_o = n_p$ 'dir ve saçılma olmaz. Film transparandır.
- Gelen ışığın açık konumdayken normalden uzaklaşır. Sıvı kristalin etkin kırılma indisi (n_e) katkısı içermektedir. Bu nedenle bir kısım saçılma oluşur. Görüş açısıyla saçılma boyutu da büyür [9].



Şekil 4.5 (a) Kapalı konum-uygulanan elektrik alan yok (b) Açık konum-normal açıdan bakıldığında (c) Açık konum-farklı açıdan bakıldığında

4.3.1 Teknik Önemleri

4.3.1.1 Kapalı Konumdaki Opaklık

PDLC filminin opaklığı şunlara bağlıdır:

- Sıvı Kristalin Çift Kırınımı: PDLC yansımaları iki indisli olduğundan çift kırınımlıdır. Polimerin kırılma indisi (n_p) ve sıvı kristalin ortalama kırılma indisi arasındaki fark

artıkça, yüksek çift kırınımı artırmaktadır. Buda daha fazla yayıldığını göstermektedir. Düşük çift kırınımlı sıvı kristal kullanılırsa düşük opaklık görülmekte fakat daha geniş açıdan bakıldığında film sisli görünmemektedir.

- Filmin Kalınlığı: Filmin kalınlığının artması saçılma miktarını artırmaktadır.
- Sıvı Kristal Küreciklerinin Çapı: Beyaz ışığın optimum yayılmasında kürecik çapı 1-2 μ m olmalıdır. Daha küçük çaplarda daha kısa dalga boyu; yayılmayı tercihli yapar ve kırmızımsı tonda film oluşturur. Kürecik çapı film üretiminde faz ayrışmasındaki hızla kontrol edilir.
- Polimer Matristeki Sıvı Kristal Oranında Faz Ayrımı

4.3.1.2 Açık Konumdaki Berraklık

Çalışır konumdaki filmin berraklığı polimer kırılma indisi ile sıvı kristalin olağan kırınımı (n_o) arasındaki uyumla optimize edilebilir. Pratikte bazı sıvı kristaller polimer içinde yayılmaz fakat çözünmüş olarak kalır bunun için polimerin kırılma indisi yükselir.

PDLC filminin görüş açısının yükselmesi berraklığın damla nedeniyle hafif sisli olmasına yol açmaktadır. Gelen ışık yüksek etkili kırılma indisli sıvı kristalle karşılaşırsa olağanüstü kırılma indisi katkısının artması nedeniyle bu sonuçlar elde edilir. Kapalı ekseninde sisli olan film kapalı konumda opaklık pahasına düşük çift kırınımlı karışım kullanılarak indirgenebilir.

4.3.1.3 Gerilim Değiştirme

Tipik çalışma gerilimi 20-80 volt'tur, fakat aktif matrislerde çok düşük gerilimli filimler kullanılması olasıdır. Gerilim; birçok farklı faktöre bağlı olarak değişen PDLC filmlerde önemlidir. Bunlar:

- Filmin kalınlığı
- Sıvı kristalin dielektrik sabiti
- Filmin özdirenç ve dielektrik özellikleri
- Sıvı kristal küreciklerin büyüklük ve şekli: Elektrik alanla aynı hizaya gelen küçük kürecikli sıvı kristaller yüksek gerilime gereksinim duyarlar.
- Küreciklerin nematik konumdaki konfigürasyonlarıdır.

4.3.1.4 Tepki Zamanı

Viskozite; damla şekli ve büyüklüğü, elastiklik katsayısı, tespit kuvvet ve çalışma gerilimi, tepki zamanını ifade eden faktörlerdir. Toplam tepki zamanı açılış zamanı (t_{on}) ve kapanış zamanı (t_{off}) toplamıdır ($t_{on} + t_{off}$) ve tipik olarak onda bir milyon saniyedir [9].

4.4 Polimerde Saçılmış Sıvı Kristallerin Uygulama Alanları

PDLC'ler elektro-optik uygulamalardan ekranlara kadar oldukça geniş bir ürün yelpazesinde hammadde olarak uygulanabilirler. PDLC'lerin uygulamaları tepki süreleri ile sınırlıdır. Bu nedenle aktif ekranlarda kullanımları zordur.

PDLC'ler doğada çok sık karşılaştığımız maddelerdir. Örneğin çok renkli ve kitin kabuklu böceklerde rengin ve renk geçişlerinin sağlanması, kolesterik sıvı kristallerin polimerik yüzeyde saçılması ile elde edilir. Bu durum böceklere polarize filtre ile bakılarak test edilebilir. Bakış açısının değişimi ile kolesterik sıvı kristallerin renk değişimi (temelde sıcaklık ile değişir) optik uygulamalarda kullanılmaktadır. Örneğin Chelix firmasının ürettiği renk değiştirebilen boyalar hem bakış açısı hem de sıcaklık ile renk değiştirebilmektedir. Bu tür boyalar ilk olarak Mercedes-Benz firması tarafından kullanılmıştır [11].

PDLC'lerden üretilen ekranlar görüntü oluşturulması sırasında bir polarizasyon filtresine ihtiyaç duyulmaması nedeniyle daha parlak görüntü sağlar. Ayrıca film kalınlığının görüntü eldesine etkisi az olduğundan üretimi de oldukça kolaydır. Ancak PDLC ile üretilmiş ekranların görüş açılarının ve tepki sürelerinin iyileştirilmesi gerekmektedir. Düşük güç tüketimine sahip, yüksek parlaklık sunan PDLC ekranlar üretilmektedir. PDLC'lerde görüntü oluşumu sırasında bir enerji sarf edilir. Yönelim tamamlandıktan sonra bu durum bir elektrik alan kullanılmadan korunur ve görüntünün sunulması sırasında ekran bir enerji harcamaz.

PDLC filmler sadece görüntü teknolojisinde değil aynı zamanda non-display uygulamalarda da kullanılmaktadır. Bu malzemeler; cam veya plastik tabaka gibi substratların kaplanması değişik saydamlıklar arasında ince tabakalara ayrılabilir. Elektrikle kontrol edilen yayılma davranışları, PDLC filmler ışık panjuru olarak kullanılmasına izin verir. Pencere ve iç bölümler gibi görüntü ürünlerinde bilinen en yaygın kullanım alanlarıdır. PDLC pencere camları sıvı kristal küreciklerdeki nematik yönlendiricilerin elektrik alana yönelmesi prensibine dayanmaktadır. Uygulamada yaklaşık 25 mm kalınlığındaki PDCL film şeffaf koruyucuların arasına yerleştirilir. Plastik substratlar indiyum kalay oksit olarak bilinen şeffaf iletken maddenin ince bir tabakası ile kaplanır. Pencere opak olduğu durumda UV ışınının %99'unu elimine eder.

Gelecekte, bir substrat olarak silikon aktif matrisinin kullanıldığı kompleks görüntülü televizyonlarda kullanımlarını da içeren daha fazla PDLC uygulamaları gerçeklik kazanacaktır [8].

5. KROMATOGRAFI

Kromatografi, bir karışımdaki maddelerin biri sabit diğeri hareketli olan iki faz arasında farklı hızda hareket etmesinden yararlanan bir ayırma yöntemidir. Sabit faza durucu faz, sabit fazı üzerinde taşıyan katıya ise destek katısı denir. Hareketli (mobil) faz sıvı ya da gaz, durucu faz katı ya da sıvı halde bulunabilir. Hareketli faz gaz ise, yöntem gaz kromatografisi, sıvı ise sıvı kromatografisi adını alır. Kromatografi yöntemi ile çok az miktarda örnek ile kantitatif ve kalitatif analiz yapılabilir. Bu yöntemin esası, karışımı oluşturan maddelerin biri sabit diğeri hareketli iki faz sistemi arasında hareket ederken farklı derecelerde adsorpsiyon, dağılıma ve iyon değişimine uğrayarak ayrılmalarına dayanır.

Gaz kromatografisi düşük molekül ağırlıklı karışımların bileşenlerini incelemede başarılıdır. Ancak yüksek molekül ağırlıklı maddeler bu yöntemle araştırılmaz.

5.1 Gaz Kromatografisi

Gaz kromatografisi 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. Buharlaşan örnek kolondan geçerken hareketli faz ile sabit faz arasında bir dağılıma uğramaktadır. Buhar fazındaki maddeler durucu faz içinde veya yüzeyinde farklı sürelerde tutunurlar ve kolonun diğeri ucundan farklı zamanlarda çıkarlar. Taşıyıcı gaz yapısında yer alan değişimler kolon çıkışındaki dedektör tarafından tespit edilerek bir sinyale dönüştürülür ve kaydediciye aktarılır. Kaydediciden alınan kromatogram bir veya daha çok pikten oluşur.

Kolon; katı bir madde doldurulmuş ya da katı bir destek üzerinde ince bir tabaka oluşturacak şekilde tutulmuş, uçucu olmayan sıvı ile hazırlanabilir. Durucu fazın katı olması halinde işlem gaz-katı kromatografisi (GSC), durucu fazın sıvı olması halinde işlem gaz-sıvı kromatografisi (GLC) adını alır (Littlewood, 1970; Vilcu ve Leca, 1990).

5.2 Ters Gaz Kromatografisi

Polimerler, uçucu olmayan özellikleri dikkate alındığında gaz kromatografisi ile analiz edilemezler. Fakat bu özellik onları rahatlıkla sabit faz konumuna sokmaktadır. Kromatografik analiz başarılı bir şekilde birçok polimerik sabit fazı, gaz ve sıvı maddelerin kompleks karışımlarının ayrılmasında kullanılmaktadır.

Normal gaz kromatografi tekniğinde, enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri; bilinen sabit fazla etkileşmesinden ortaya çıkarılır. Ters gaz kromatografisinde ise bilinmeyen sabit fazın özellikleri bilinen enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır (Guillet, 1973; Gray,1977). Normal gaz ve ters gaz kromatografisi arasında teknik açıdan bir fark yoktur. Fakat doğru termodinamik veriler elde edebilmek için standart ekipmanlar kullanılır. Kolon sıcaklığı, basıncı ve taşıyıcı gazın akış hızı oldukça yüksek doğrulukta kontrol edilir.

a) Kolon sıcaklığı tüm kolon boyunca deney süresi içinde $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 'den düşük bir değişimle sabit tutulur. Piyasadaki kromatografların termostatları sıcaklığı $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ içersinde tutabilir (Conder ve Young, 1979).

b) Gaz bastırılabilme faktörünün hesaplanması için kolon giriş (P_i) ve çıkışındaki (P_0) basıncın tam olarak bilinmesine ihtiyaç vardır. Kolon girişine bir hassas manometre konulur. Kolon çıkışı atmosfer basıncında olmasına rağmen dedektör, akış ölçer veya bağlantı tüpü akışa direnç gösterdiği zaman küçük bir düzeltme yapılır. 13-20 ml/dak arasında değişen akış hızları için P_i/P_0 oranı kontrol edilir ve en azından % 0,4 hassasiyetle ölçülür.

c) Sabun köpüğü akış ölçeri taşıyıcı gazın akış hızı ölçümünde % 1'lik bir duyarlık sağlar. Girişte basınç regülatöründen hemen sonra yerleştirilmesi duyarlılığı $\pm \% 0,5$ 'e kadar yükseltir. Akış ölçerin maksimum $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ duyarlıkta termostatlaşması akış hızı ölçümündeki doğruluk derecesini artırır.

IGC metodunun, çözücü-polimer etkileşimlerini incelemeye diğer yöntemlere göre avantajları şunlardır:

- Deneylein süresi daha kısadır
- Kullanılan polimer miktarı çok azdır.
- Kullanılan çözücü miktarı da eser miktardadır.

Eser miktarda çözücü ve polimer ile bunların termodinamik etkileşimleri hakkında kantitatif sonuçlar elde edilebilir.

IGC yöntemiyle, polimer-çözücü etkileşimleri ile spesifik alıkonma hacimleri arasında bir ilgi mevcuttur. Bu ilgi düşük moleköl ağırlıklı maddenin kolonda kaldığı süre zarfında geçen taşıyıcı gazın net hacmi olan alıkonma hacmi V_g yardımıyla hesaplanır. Sıfır kolon basıncında düzeltilmiş alıkonma hacmi ise spesifik alıkonma

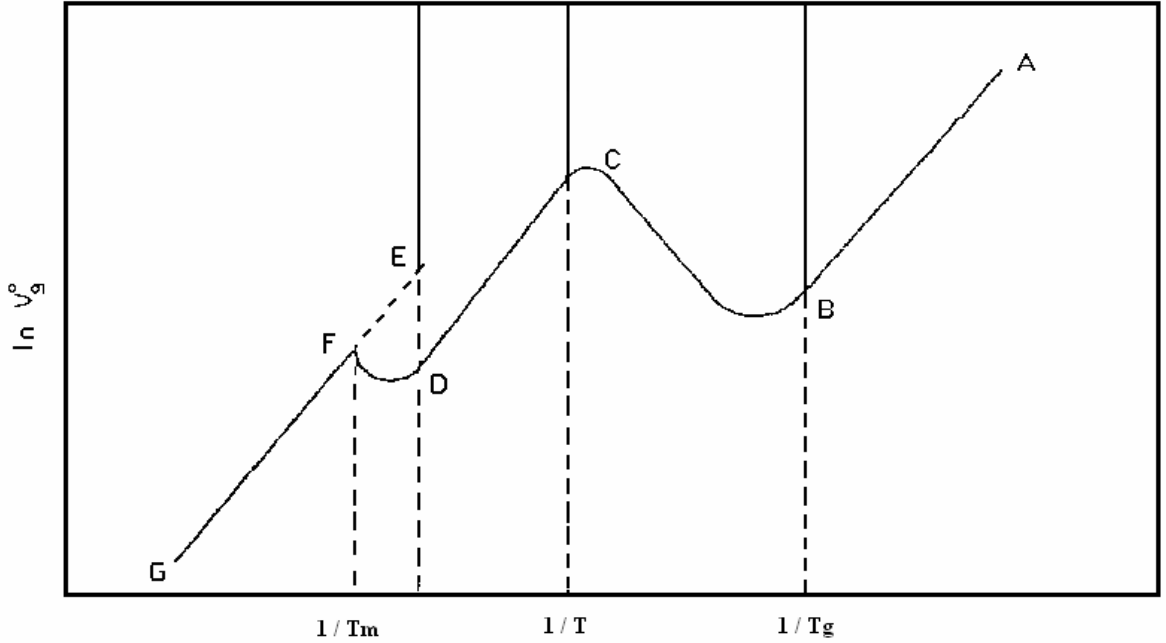
hacmidir ve V_g^0 ile gösterilir (Bolvari vd, 1989).

$$V_g^0 = Q(t_R - t_A)J273.2/(Tw) \quad (5.1)$$

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

$$J = \frac{3/2[(P_i/P_0)^2 - 1]}{[(P_i/P_0)^3 - 1]} \quad (5.2)$$

ile verilir. Burada P_i kolonun girişindeki, P_0 , kolonun çıkışındaki basınç olup, genellikle atmosfer basıncı olarak alınır. IGC yönteminden elde edilen spesifik alıkonma hacminin logaritması ile mutlak sıcaklığın tersi arasında grafik çizilirse elde edilen grafik alıkonma diyagramı olarak bilinir. Polimerin, bu sıcaklık aralığında, bir faz değişimi söz konusu değilse alıkonma diyagramı düz bir çizgi halindedir (Braun ve Guillet, 1976)



Şekil 5.1 Kristalin polimerin alıkonma diyagramı

Camsı geçiş sıcaklığı T_g bölgesinde LnV_g^0 ile mutlak sıcaklığın tersi arasındaki grafik Z şeklindedir. ABCD bölgesi; polimer kristalin bir yapıya sahip ise ayrıca kristallerin erime bölgesiyle karşılaşılır (DFG bölgesi). AB bölgesinde alıkonma, yüzey adsorpsiyonu ile gerçekleşir. Çözücü moleküllerin polimer fazın içine nüfuz etmesi önlenir. Bu sıcaklık bölgesinden elde edilen polimerin yüzey özellikleri hakkında karar verilir. B noktasıyla

gösterilen doğrusallıktan sapma, polimerin T_g sıcaklığını gösterir. BC bölgesinde, çözücü moleküllerinin polimer ile dengede olmayan bir adsorpsiyonu söz konusudur. C noktasında denge şartlarına ulaşılır. Polimerin erime noktasının altındaki sıcaklıklarda CD bölgesinde denge sağlanmıştır. Çözücü polimerin yüzeyinde adsorplanırken bir kısmı da polimerde çözünür. Erime noktasının üstündeki sıcaklıklarda yani FG bölgesinde tamamen amorf hale gelmiş polimerin kütle sorpsiyonunun olduğu görülür. FG bölgesi, polimerin tümüyle amorf olduğunda sahip olması beklenen alıkonma hacimlerine karşılık gelir.

Polimer ile çözücünün çözünürlük termodinamiği, amorf yapıya ise, CD bölgesinde, kristalin yapıya ise FG bölgesinde incelenir. Amorf yapıya polimerin çoğunda denge halindeki kütle sorpsiyonuna T_g 'nin 40 veya 50 derece üstündeki sıcaklıklarda erişilir.

Alıkonma diyagramından polimerlerin kristallik yüzdeleri hesaplanabilir. Bu amaçla, yüksek sıcaklıklardaki doğrusal kısım, düşük sıcaklıklara uzatılarak, polimer veya polimer karışımlarının düşük sıcaklıklarda, tamamen amorf halde bulunduğu sahip olacağı spesifik alıkonma hacimleri tahminen okunabilir. İstenilen sıcaklıklarda, kristalin polimere ait ölçülmüş alıkonma hacimleri V_g^0 , amorf haldeki spesifik hacimlerine V_g^{\prime} oranlanarak kristalin polimerdeki amorf kısmın miktarı, bunun birden çıkarılması ile de kristalin kısmın miktarı hesaplanır. O halde kristalin yüzdesinin hesaplanması için,

$$\%Kristalin = \left[1 - \left(V_g^0 / V_g^{\prime} \right) \right] 100 \quad (5.3)$$

yazılabilir (Saraç vd., 2004; Saraç vd., 2005)

5.3 Polimer Çözeltilerinin Termodinamiği

Gaz-sıvı kromatografisinde, enjekte edilen mikro-moleküller maddeler polimerik sabit faz içinde sonsuz seyreltiklikte çözünürler. Bu yüzden polimer hacim fraksiyonu v_2 bire yaklaşır ve bu konsantrasyonda, çözünmeye ait termodinamik özelliklerin eldesi mümkündür. Böylece karışmadan hem önceki hem de sonraki çözücü-çözücü etkileşiminin etkisi ortadan kalkmıştır.

Flory-Huggins teorisine göre, Flory-Huggins etkileşim parametresi χ_{12}^{∞} ile V_g^0 arasında aşağıdaki eşitlik mevcuttur.

$$\lim_{v_2 \rightarrow 1} \chi = \chi_{12}^{\infty} = \ln(273.2Rv_2/V_g^0 P_1^0 V_1^0) - 1 - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (5.4)$$

Burada; R , ideal gaz sabiti; v_2 , polimerin spesifik hacmi ; P_1^0 , çözücünün buhar basıncı; V_1^0 , çözücünün molar hacmi ; B_{11} , çözücünün gaz haldeki ikinci virial katsayısı; T , kolon sıcaklığıdır.

Flory-Huggins teorisi tarafından verilen terime alternatif olarak kullanılan hal denklemi polimer-çözücü etkileşim parametresi χ_{12}^* için Flory hal denklemi kullanılabilir. Bu teori, çözücü moleküllerinin serbest hacimlerinin, polimerlerin sahip oldukları serbest hacimden çok daha büyük olduğunu varsayar. Bu teoriye göre v_2 hacim kesirleri yerine ϕ_i , segment kesirleri ve spesifik hacimler yerine spesifik çekirdek hacimleri V^* kullanılır. Flory hal denkleminde saf sıvı haldeki çözücü veya amorf polimer paylaşım fonksiyonu ile tanımlanmaktadır. Bu fonksiyonun diferansiyeli, indirgenmiş formda gösterilebilen hal denklemini verir.

$$\tilde{P}\tilde{V}/\tilde{T} = \tilde{V}^{1/3}/(\tilde{V}^{1/3} - 1) - (\tilde{V}\tilde{T})^{-1} \quad (5.5)$$

Bu denklemdeki \tilde{P} , \tilde{V} , \tilde{T} indirgenmiş basınç, hacim ve sıcaklıktır. Bu indirgenmiş parametreler gerçek P , V , T 'nin, P^* , V^* , T^* karakteristik parametrelerine oranlandır.

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} \quad ; \quad \tilde{V} = \frac{V}{V^*} \quad ; \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (5.6)$$

İndirgenme parametreleri, termal genişleme katsayılarından (α) ve izotermal bastırabilme katsayılarından (β) hesaplanabilir.

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial V}{V} \left(\frac{1}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (5.7)$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (5.8)$$

Bu teorideki polimer-çözücü etkileşim parametresi, χ_{12}^* için χ_{12}^{∞} 'e benzer şekilde şu bağıntı türetilir:

$$\lim_{v_2 \rightarrow 1} \chi = \chi_{12}^* = \ln \left(\frac{273.2Rv_2^*}{V_g^0 V_1^* P_1^0} \right) - 1 - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0) \quad (5.9)$$

(5.4) ve (5.9) eşitliklerinden χ_{12}^* ile χ_{12}^{∞} arasında

$$\chi_{12}^* - \chi_{12}^\infty \cong Ln(\tilde{V}_1/\tilde{V}_2) \quad (5.10)$$

kadar bir fark olduğu görülür. Hal Denklemi Teorisinin Flory formülasyonunda χ_{12}^* aşağıdaki eşitlikle verilir.

$$RT\chi_{12}^* = P_1^*V_1^* \left[\left(3\tilde{T}_1 Ln \frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}_2^{1/3} - 1} + \tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}_2^{-1} \right) + \tilde{V}_2^{-1} (\bar{X}_{12}/P_1^*) \right] \quad (5.11)$$

Buradaki \bar{X}_{12} , etkin değişim enerji parametresi olarak tanımlanır. (5.11) eşitliğindeki indirgenmiş parametreler aşağıdaki bağıntılarla bulunur.

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1) = (\alpha T/3)/(1 + \alpha T) \quad (5.12)$$

$$\tilde{T} = T/T^* = (\tilde{V}^{1/3} - 1)/(\tilde{V}^{4/3}) \quad (5.13)$$

P_1^* , sıfır basıncındaki limit değerinde şu eşitlikle tanımlanır;

$$P_1^* = (\partial P_1/\partial T)_V T \tilde{V}_1^2 \quad (5.14)$$

$$\gamma = \frac{\alpha}{\beta}; \quad \gamma = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_V \quad (5.15)$$

ise (5.14) eşitliği

$$P_1^* = \gamma T \tilde{V}_1^2 \quad (5.16)$$

şeklini alır.

(5.11)'deki köşeli parantez içindeki terim, karışma prosesine serbest hacim katkısından ve \bar{X}_{12} 'yi içeren terim enerji katkısından ortaya çıkar.

5.4 Polimer-Polimer Karışımları

Polimer-polimer karışımları polimerik malzemenin sertliğini, esnekliğini, fiyatını istenen değerlere getirmek üzere hazırlanır (Walsh ve Rostami, 1985). İki polimerin karışmasına ait ΔG_M karışma serbest enerjisi sıfır veya negatif ise iki polimer karışabilir; pozitif ise karışamaz. Polimer-polimer karışımlarının karışabilir veya karışamaz olduğuna karar vermek için;

a) Herhangi bir metotla karışımın, tek fazlı olup olmadığı araştırılır ve tek fazlı ise karışabilir, iki fazlı ise karışamaz denilir.

b) Herhangi bir metotla T_g araştırılır. Tek T_g gösteriyorsa karışabilir, iki T_g gösteriyorsa karışamaz denilir.

c) Herhangi bir metotla χ parametresi, \bar{X}_{12} etkin değişim enerji parametresi vs. gibi termodinamik miktarlar ölçülür ve bunların büyüklüklerine bakılarak karar verilir. Polimer-polimer karışımlarında $\chi \leq 0$ olması halinde o iki polimer karışabilir denilir. \bar{X}_{12} 'nin de küçük olması gerekir.

Polimer-polimer karışımları bazı sistemlerde her oranda karışıp, tek fazlı sistem özelliği gösterdiği gibi, bazı sistemlerde kısmen karışıp sıcaklığa bağlı olarak iki fazlı sistem özelliği de gösterebilir.

5.4.1 Polimer-Polimer Karışımlarının Ters Gaz Kromatografisi

5.4.1.1 Prolongo Metodu

Kuru polimer-polimer karışımlarında direkt ölçümlerle χ_{23} 'ün belirlenmesi her zaman mümkün değildir ve χ_{23} genellikle polimer (2) + polimer (3) + çözücü (1) üçlü karışımlarındaki çözücü aktivitesi ölçümlerinden elde edilir. Flory-Huggins modeline göre, segment fraksiyonları cinsinden aşağıdaki eşitlik yazılabilir (Dipaola-Baranyi, 1989).

$$\chi_{1p} = \chi_{1(23)} = \Delta\mu_1^R / RT\phi_p^2 = \xi_2\chi_{12} + \xi_3\chi_{13} + \xi_2\xi_3\chi'_{23} \quad (5.17)$$

Burada, $\Delta\mu_1^R$, çözücünün artık kimyasal potansiyelini ve $\xi_i = \phi_i / (\phi_2 + \phi_3)$, $\phi_p = \phi_2 + \phi_3$, $i = 2,3$. ϕ_i üçlü sistemlerdeki segment fraksiyonunu gösterir. χ_{1p} üçlü sistemlerdeki etkileşim parametresini belirler. χ'_{23} ise şu şekilde tanımlanmıştır.

$$\chi'_{23} = \chi_{23}V_1^0 / V_2^0 \quad (5.18)$$

(5.4) kullanılarak, tek polimerle hazırlanmış kolonlarla yapılan deneyler sonucu, IGC yöntemiyle χ_{12} , χ_{13} etkileşim parametreleri elde edilebilir. $\chi_{1(23)}$ etkileşim parametresi de polimer-polimer karışımları ile hazırlanmış kolonlar kullanılarak aşağıdaki eşitlikten bulunur.

$$\chi_{1(23)}^\infty = Ln(273.2R(w_2v_2 + w_3v_3)/V_g^0P_1^0V_1^0) - (1 - V_1^0P_1^0V_1^0)v_2 - (1 - V_1^0/V_3^0)v_3 - P_1^0(B_{11} - V_1^0)/RT \quad (5.19)$$

Burada w_2 , w_3 karışımdaki her bir polimerin ağırlık fraksiyonudur. (5.17) ve (5.19) yardımıyla

χ'_{23} hesaplandığında bu miktarın büyüklüğünün kullanılan çözücüye (bileşen 1) bağlı olduğu görülmüştür. Hal Denklemi Teorisi kullanıldığında molar veya spesifik hacimler yerine bunlara karşılık gelen sert-çekirdek hacimleri ve hacim fraksiyonları yerine segment fraksiyonları kullanılır. Hal Denklemi Teorisine göre, $\chi_{1(23)}^\infty$ yerine aşağıdaki eşitlikten bulunan $\chi_{1(23)}^*$ parametresi kullanılır ve aşağıdaki şekilde ifade edilir.

$$\chi_{1(23)}^* = Ln(273.16R(w_2v_2^* + w_3v_3^*)/V_g^0 P_1^0 V_1^0) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT - \phi_2 - \phi_3 \quad (5.20)$$

(5.17) eşitliği yeniden düzenlenirse;

$$\chi_{1(23)}^* = \xi_2 \chi_{12}^* + \xi_3 \chi_{13}^* + \xi_2 \xi_3 \chi_{23}^A \quad (5.21)$$

elde edilir. Burada χ_{23}^A , Hal Denklemi Teorisinden bulunan polimer-polimer etkileşim parametresidir ve bu polimerde çözücüye bağımlılık gösterir.

Hal Denklemi Teorisine göre Gibbs karışma fonksiyonu üç katkıdan oluşmuştur. Bunlardan birincisi karışmsal (combinatorial) entropi, ikincisi etkileşimsel değişim enerjisi, üçüncüsü ise serbest hacimdir. Hal Denklemi Teorisinde ΔG_M 'nin karışmsal olmayan kısmı, ikili katkıların toplamı değildir. Bütün terimler üçlü sistemin özelliklerine bağlıdır. Polimer (2) + polimer (3) ve çözücü (1)'in oluşturduğu üçlü bir sistem için ΔG_M 'in karışmsal olmayan kısmının Flory'nin Hal Denklemi teorisine göre yazılmış ifadesinin türevi alınır, çözücünün artık kimyasal potansiyeli için aşağıdaki eşitlik elde edilir.

$$\Delta\mu_1^R / RT\phi_p^2 = \chi_{1p} = P_1^* V_1^* / RT\phi_p^2 \left\{ -3\tilde{T}_1 Ln[(\tilde{V}_1^{1/3} - 1)/(\tilde{V}^{1/3} - 1)] + \tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}^{-1} \right\} + V_1^* / RT\phi_p^2 \tilde{V} [X_{12}\theta_2(1 - \theta_1) + X_{13}\theta_3(1 - \theta_1) - \theta_2\theta_3s_1 / s_2 X_{23}] \quad (5.22)$$

Burada s_i , moleküler yüzeyin hacme oranı (veya segment başına temas yerlerinin sayısı); s_1 , çözücü molekülün birim hacmi başına yüzey alanı; s_3 polimer segmentinin birim hacmi başına yüzey alanı; \tilde{V} , üçlü sistemin indirgenmiş hacmidir. Gaz kromatografisi şartlarında $\theta_1 = 0$, $\phi_p = 1$ alınır.

Bu eşitlikte χ_{1p} parametresinin, ikili katkılarda toplanabilir olan, etkin değişim enerji teriminin dengeli bir toplamı içerdiği görülmektedir. (X_{ij} 'leri içeren parantez). Ancak bu parantezi bir üçlü miktarla \tilde{V} ile çarpmak gerekir ve bu da toplanabilirliği bozar. Her bir terim gerçekte; X_{ij}/\tilde{V} şeklindedir. X 'li terimlerin i ve j 'nin yanısıra üçüncü bileşene de bağlı olduğu görülür ve bu yüzden üçlü karakterler kazanırlar. χ_{1p} başlıca serbest hacmi yansıtan

diğer bir katkı daha içerir. ((5.4) eşitliğindeki ilk parantez). Bu da üçlüdür (\tilde{V} 'ye bağlıdır) ve Flory Huggins modelinde (5.17) eşitliğinde bir karşılığı yoktur.

Hal Denklemi Teorisine göre (5.4) eşitliği kullanılarak yapılan çalışmalarda χ_{23} 'ün (veya χ_{23} / s_2) de çözücüye bağımlılık gösterdiği görülmüştür. Bunun üzerine kullanılan çözücülerin belli şartları yerine getirmesi gerektiği (örneğin polimer-polimer karışımlarındaki polimerlerden biri ile fazla etkileşmemesi yani $\chi_{12} - \chi_{13}$ 'ün büyük olmaması, polar çözücü olmaması veya zayıf çözücü olmaması gibi) ortaya çıkmıştır.

Prolongo ve grubu bu etkileri gösteren bir ifade türetmek ve çözücü etkilerinin olmadığı bir χ_{23} elde etmek üzere aşağıdaki analizi uygulamış ve yeni bir yöntem ileri sürmüştür. (Prolongo vd.,1989)

χ_{1p} parametresini, karşılık gelen ikili X_{ij} parametreleri cinsinden yazmak ve böylece Flory-Huggins'in eşitliğine (5.17) denk bir ifade elde etmek için. (5.22) eşitliğindeki X_{ij} terimleri yerine ikili $i-j$ sistemi için Hal Denklemi Teorisine göre yazılmış X_{ij} 'li karşılıklarını koydular ve yerine bir eşitlik türettiler:

$$\chi_{1p} = \chi_{12} \tilde{V}_{12} \theta_2 \theta_p / \tilde{V} \theta_{2B}^2 + \chi_{13} \tilde{V}_{13} \theta_3 \theta_p / \tilde{V} \theta_{3B}^2 - \chi'_{23} \tilde{V}_{23} \phi_2 \phi_3 \theta_p^2 s_1 / \tilde{V} \phi_p^2 \phi_p^2 s_3 + \tau \quad (5.23)$$

Bu eşitlikte τ serbest hacim terimidir ve aşağıda verilmiştir.

$$\tau = P_1^* V_1^* / RT \phi_p^2 \left[\tau_{1p} - \tau_{12} \tilde{V}_{12} \theta_2 \theta_p / \tilde{V} \theta_{2B}^2 - \tau_{13} \tilde{V}_{13} \theta_3 \theta_p / \tilde{V} \theta_{3B}^2 \right] + P_2^* V_1^* \tilde{V}_{23} s_1 \theta_2 \theta_p^2 \tau_{23} / RT \phi_p^2 \tilde{V} s_2 \theta_3 \quad (5.24)$$

Burada, $\tau_{ij} = \tilde{V}_i^{-1} - \tilde{V}_{ij}^{-1} - 3\tilde{T}_i Ln(\tilde{V}_{ij}^{1/3} - 1) / (\tilde{V}_i^{1/3} - 1)$ ve $\theta_{iB} = s_i \phi_p / (s_1 \phi_1 + s_i \phi_p)$, $i = 2, 3$,

$\theta_p = \theta_2 + \theta_3$ 'dür.

(5.23) χ_{1p} 'yi, her biri farklı bir ikili etkileşim parametresi içeren üç terimin ve τ teriminin toplamı olarak verir. Bu ikili etkileşim parametrelerinin toplanması doğal olarak Hal Denklemi Teorisi'ne göre yazılmış Gibbs karışma fonksiyonlarından ileri gelir ve ΔG_M 'deki ikili terimlerin toplanabilirliği hakkında bir varsayım yapmaya gerek yoktur. (5.23)'ün genel bir geçerliliği vardır ve Hal Denklemi Teorisi'nin kendisinin içerdiğinden başka bir basitleştirme içermez. Herhangi bir polimer-polimer-çözücü sistemine, herhangi bir toplam polimer konsantrasyonunda (ϕ_p) ve herhangi bir karışım oranında (ξ) uygulanabilir.

(5.23) eşitliğinden χ_{23} 'ü hesaplamak için üçlü sistemin indirgenmiş hacminin \tilde{V} , ikililerin

indirgenmiş hacminden \tilde{V}_{ij} aynı zamanda bileşenlerin yüzey hacim oranlarının yani s_i 'nin hesaplanabilmesi için gerekli olan bilgilere ihtiyaç vardır.

(5.23) ve (5.17)'den iki önemli yönden farklıdır. Birinci farklılık ikili etkileşim parametrelerinin segment fraksiyonları yerine yüzey fraksiyonlar ile çarpılmış olarak yazılması, ikinci farklılık ise τ terimiyle gösterilen serbest hacim katkısıdır.

Çözücü konsantrasyonunun yok olduğu $\phi_p \rightarrow 1$ durumunda seçilen polimer konsantrasyonu IGC'daki deneysel şartlara karşılık gelir. Bu sınırdaki (5.17) eşitliğindeki χ'_{23} parametresi de χ_{23}^A , (5.23)'deki, χ'_{23} parametresi de χ_{23}^T olarak alınır,sa,

$$\chi_{23}^A = \chi_{23}^T s_1 / s_3 + (\chi_{12}^* - \chi_{13}^*) (s_3 - s_2) v_2^* / (\phi_2 s_2 + \phi_3 s_3) V_1^* - \kappa \quad (5.25)$$

elde edilir. Burada κ terimi τ terimini içerir. (5.22) $\phi_p \rightarrow 1$ durumunda geçerlidir ve hiçbir yaklaştırma içermez. $\tilde{V}_2 = \tilde{V}_3 = \tilde{V}_{23}$ olduğunu varsayarak kolayca basitleştirilebilir ve κ terimi sıfıra indirilebilir. (5.25) IGC ile tayin edilen etkileşim parametrelerinin niçin çözücüye bağlılık gösterdiğine bir cevap verir. Bunlar çözücülerin, karışımdaki iki polimeri çözme kalitesindeki farka ($\chi_{12}^* - \chi_{13}^*$) ve çözücünün segment başına temas yerlerinin sayısına (s_i) bağlıdır.

Yukandaki açıklamalara göre (5.25) eşitliği bir doğru denklemi haline getirmek için sabit ve değişkenler bir arada toplanarak düzenlenirse;

$$\chi_{23}^A / V_2^* s_1 = (\chi_{12}^* - \chi_{13}^*) (s_3 - s_2) / V_1^* s_1 (\phi_2 s_2 + \phi_3 s_3) + \chi_{23}^T / v_2^* s_3 \quad (5.26)$$

denklemi elde edilir. $\chi_{23}^A / V_2^* s_1$ ile $(\chi_{12}^* - \chi_{13}^*) / V_1^* s_1$ arasında çizilen grafiğin eğimi $(s_3 - s_2) / (\phi_2 s_2 + \phi_3 s_3)$, kesim noktası ise $\chi_{23}^T / V_2^* s_3$ değerlerini verir. χ_{23}^T parametresi çözücü etkilerinden arındırılmış polimer-polimer etkileşim parametresi olarak değerlendirilebilir.

5.4.1.2 Farooque ve Deshpande Metodu

Flory-Huggins çözücü-polimer-polimer etkileşim parametreleri $\chi_{1(23)}^\infty$ (5.19)'a benzer şekilde aşağıdaki eşitlikle ifade edilir.

$$\chi_{1(23)}^\infty = Ln \left(\frac{273.2R(w_2 v_2 + w_3 v_3)}{(V_g^0 V_1^0 P_1^0)} \right) - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1^0) - v_2 - v_3 \quad (5.27)$$

Burada v_2 ve v_3 sırasıyla polimerlerin hacim fraksiyonudur. $\chi_{1(23)}^\infty$ parametresinin çözücüye bağımlılık gösterdiği bilinmektedir. Çözücüden bağımsız polimer-polimer etkileşim

parametresi χ_{23} Farooque ve Deshpande Metoduna göre aşağıdaki eşitliğe göre $(\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty})/V_1^0$ ile $(\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty})/V_1^0$ arasında çizilen grafiğin kesim noktasından bulunabilir.

$$(\chi_{1(23)}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty})/V_1^0 = (v_2(\chi_{12}^{\infty} - \chi_{13}^{\infty})/V_1^0) - (v_2 v_3 / V_2^0) \chi_{23} \quad (5.28)$$

Polimer-polimer karışımları için geliştirilmiş olan bu iki metot, son zamanlarda polimer-sıvı kristal karışımlarına da başarıyla uygulanmaktadır (Farooque ve Deshpande, 1992).

6. DENEYSEL KISIM

6.1 İmin Bileşiği Sentezi:

6.1.1 Reaktifler

- 4-Dodesiloksi-2-hidroksibenzaldehid (Coşkun ve Aydınoglu, 2004)
- 4-(2-Metilbutoksi)anilin
- p-Toluensulfonik asid
- Toluen

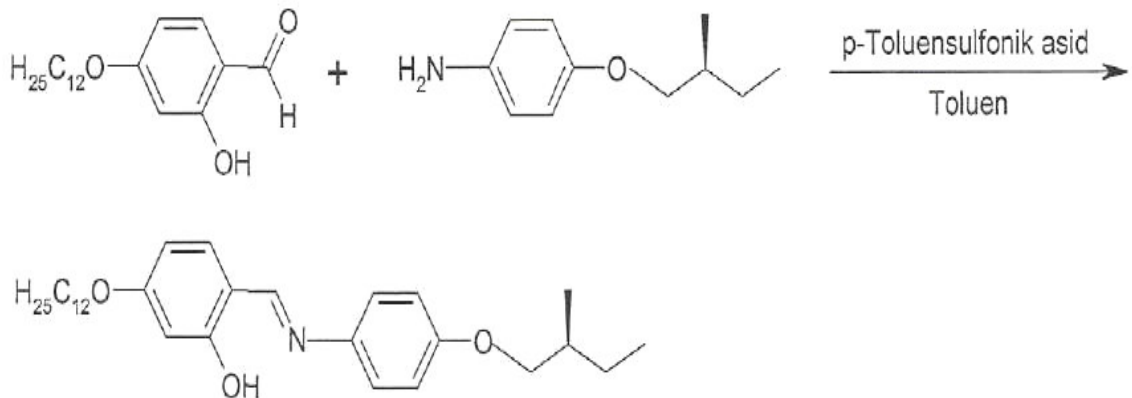
6.1.2 Yöntem

40 ml toluende çözülen 5 mmol (1.53 g) 4-Dodesioksi-2-hidroksibenzaldehid iki boyunlu bir balona yerleştirildi, üzerine 6 mmol (1.07 g) 4-(2-Metilbutoksi)anilin 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.

Verim: 1.79 g (%68)

Renk: Sarı

6.1.3 Bileşiğin Elde Edilmesi



MC₁₉H₃₀O₃ = 306.44 g/mol MC₁₁H₁₇NO = 179.30 g/mol MC₃₀H₄₅NO₃ = 467.68 g/mol

6.2 Kullanılan Maddeler ve Cihazlar

6.2.1 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada çözücü olarak analitik saflıkta Merck malı metil asetat (MA), etil asetat (EA), ter-butil asetat (tBA), benzen (B), siklopentan (c-P), sikloheksan (c-H), pentan (P), heksan (Hk), heptan (Hp) kullanıldı. Ayrıca saflaştırma ve karışım hazırlama işlemleri için Merck malı kloroform kullanıldı. Polimer olarak ABCR ürünü poli(metilhidroksiloksan-dimetilsiloksan) kopolimeri, destek katısı olarak ise Merck malı, asitle yıkanmış ve dimetilklorosilan ile silanize edilmiş AW-DMCS Chromosorb W kullanıldı. Kolon uçlarını kapatmak için Alltech malı silanize cam yünü kullanıldı.

6.2.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

6.2.2.1 Polarizasyon Mikroskobu

Elde edilen imin bileşiği Leitz DMRP PM ve Linkam-System TMS, THMS 600 ısıtıcı tabla yardımı ile karakterize edilmiştir. Tekstür fotoğrafları PM ile Leica MPS 52 fotoğraf makinesinde 200 büyütmeyle alınmıştır.



Şekil 6.1 Polarizasyon mikroskobu cihazı

6.2.2.2 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre Cihazı

Bu çalışmada, Perkim Elmer DSC6 model bir cihaz kullanıldı.

6.2.2.3 Kurutma Dolabı

Polimerin, sıvı kristalin ve polimer-sıvı kristal karışımının kurutulması Nüve marka EV 018 Model vakum etüvünde yapıldı. Vakum basıncını ayarlamak amacıyla Vacuubrand marka bir vakum pompası kullanıldı.

6.2.2.4 Gaz Kromatografi Cihazı

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

Bu gaz kromatografi cihazı genel olarak beş kısımdan oluşur.

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

6.2.2.4.1 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 olmalı. 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.

6.2.2.4.2 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. 0,1mikrolitre(μ l) kadar küçük miktarları sisteme hassasiyetle verebilen enjektörler vardır. Katı örnekler erime noktaları düşükse 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 polimerle ve sıvı kristalle etkileşimleri incelenen çözücüler 0,01 μ l duyarlıklı, 1 μ l'lik Hamilton şırıngaları ile sisteme verildi.

6.2.2.4.3 Kolon

Kolonlar ince uzun borular olup bunların içleri uygun sabit bir fazla doldurulmuş ya da kaplanmış. 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 kullanıldığından sıcaklığı düşürmek kolonun ayırma gücünü arttırır. Ancak süreyi uzatır. Gaz kromatografisi kolonu, destek katısı ve

durucu faz olmak üzere iki farklı madde grubu içerir.

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

6.2.2.4.3.1 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 kaptaki karıştırılır. Bu karışımın çözücüsü açık bir kaptaki ve hafifçe ısıtılarak uçurular ve destek katısı üzerine kaplanmış olur. Kolon asetona ve metilen klorür gibi çözücülerle yıkandıktan sonra vakumda kurutulur. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılır, diğer ucundan huni ile durucu faz kaplanmış destek katısı titreşim uygulayarak doldurulur. Ağız tekrar cam pamuğu ile kapatılır.

Bu çalışmada kullanılan sıvı kristal ve polimer kloroformda çözüldü. Kolon dolgu maddesi, Cromosorb W-AW/DMCS üzerine, bu çalışmada incelenen polimer, sıvı kristal ve polimer-sıvı kristal karışımları %9.7 oranında kaplanarak hazırlanmıştır. Kolona doldurulan polimerin, sıvı kristalin ve polimer-sıvı kristal karışımlarının toplam kütlesi sırasıyla $w=0.12935$, $w=0.13709$, $w=0.13605$ bulundu.

6.2.2.4.4 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:

1. Taşıyıcı gaz içindeki konsantrasyon değişikliklerine doğrusal olarak cevap vermeli.
2. Konsantrasyona doğrusal olarak cevap vermesi birçok gazla olmalı.
3. Kolondan gelen gaz içinde meydana gelen konsantrasyon değişikliklerini çok kısa zamanda tespit edebilmeli.
4. Uzun süre dayanabilmeli.

Dedektörlerin yüksek duyarlılık 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 6.2 Gaz kromatografisi cihazı

6.2.2.4.4.1 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 yoğunlukla 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 (H_2 , 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.

6..2.2.4.5 Kaydedici

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

7 SONUÇLAR VE TARTIŞMA

DMBFIMF sıvı kristalinin ve ağırlıkça 50/50 oranında hazırlanmış DMBFIMF/HMS-013 karışımının durucu faz olarak kullanılmasıyla hazırlanan kolondan MA, EA, tBA, B, c-P, c-H, Hp, Hk'ın 40°C'den 105°C'ye ısıtılarak ve 90°C'den 40°C'ye soğutularak geçirilmesi sonucu elde edilen deneysel sonuçlar ve (5.1) eşitliğine göre hesaplanmış spesifik alıkonma hacimleri Çizelge 7.1'den Çizelge 7.16'e kadar verildi. HMS-013 için ise sonuçlar Çizelge 7.17'den Çizelge 7.24'e kadar verildi. Şekil 7.1'den Şekil 7.18'e kadar DMBFIMF, DMBFIMF/HMS-013 ve HMS-013'ün LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimleri verildi. Şekil 7.1 ve Şekil 7.16 arasındaki grafiklerden DMBFIMF'nin ve DMBFIMF/HMS-013 karışımının erime sıcaklığı bölgesi tam olarak belirlenemeyince, hem DMBFIMF sıvı kristali hem de DMBFIMF/HMS-013 karışımı için, EA ile daha sık bir sıcaklık bölgesinde çalışıldı, sayısal değerler Çizelge 7.25 ve Çizelge 7.26'da, grafikler ise Şekil 7.19 ve Şekil 7.20'de verildi.

Şekil 7.1'den Şekil 7.16'ya kadar olan grafiklerden DMBFIMF'nin ve DMBFIMF/HMS-013 karışımının sorpsiyon özellikleri araştırıldı. DMBFIMF'nin ısıtmaya ait şekillerine bakıldığında ısıtmada DMBFIMF için 60-80°C arasında bir konformasyon değişimi gözlemlendi. Bu bölgede, maddenin bu sıcaklık aralığında fleksible bir yapıda olduğu ve sorpsiyon özelliklerinin daha fazla olduğu söylenebilir. 80°C'den sonra ise konformasyon özelliklerinde fazla bir değişim gözlenmedi. DMBFIMF'in soğutma grafiklerine bakıldığında ise 50°C'nin altında bir rigid yapı, 50°C ve 70°C arasında ise bir konformasyon değişimi, DMBFIMF/HMS-013 karışımında ise ısıtmada 65°C'e kadar bir rigid yapı, 65-80°C arasında bir konformasyon değişimi gözlemlendi. Soğutmada ise 50-70°C sıcaklık aralığında DMBFIMF'e göre daha az belirgin bir konformasyon değişimi gözlemlendi. DMBFIMF'in karışıma göre sorpsiyon özelliklerinin daha iyi olduğu görüldü.

Daha sonra DMBFIMF'in ve DMBFIMF/HMS-013 karışımının faz geçiş sıcaklıkları ısıtma ve soğutma işlemi üç kez tekrar edilerek PM ve DSC ile çalışıldı. DMBFIMF'in ve DMBFIMF/HMS-013'ün DSC termogramları Şekil 7.21'den Şekil 7.26'ya kadar olan grafiklerde verildi. PM'de DMBIMF için hem ısıtma hem de soğutma sırasında mesofaz gözlenmiştir. Enansiyotropik smektik mesofaz, soğutma sırasında parmak izi tekstürü oluşturmuştur. Faz geçiş sıcaklıklarını belirlemek için DSC ile yapılan incelemeler sonucunda 79.50C'de kristal→smektik C* faz geçişi, 870C'de smektik C*→isotropik faz geçişi, soğutma sırasında ise 820C'de isotropik→smektik C* faz geçişi, 620C'de smektik C*→kristal faz geçişi gözlenmiştir. IGC sonuçlarına bakıldığında, ısıtma sırasında sadece 650C'de erime prosesinin görüldü fakat berraklaşma noktasının belirlenmediği saptanmıştır. Soğutmada ise bu

geçişler 700C ve 500C olarak belirlenmiştir. DMBIMF/HMS-013 karışımının PM'da incelenmesi sonucu ısıtma sırasında berraklaşma noktasından önce dar bir aralıkta kiral smektik C* mesofazı ortaya çıkmıştır. DSC termogramlarında faz geçiş sıcaklıkları ısıtmada 79.50C'de kristal→smektik C* faz, 870C'de smektik C*→isotropik faz, soğutmada ise 760C'de isotropik→smektik C* ve 620C'de smektik C*→kristal faz olarak saptanmıştır. IGC'de ise ısıtmada 700C'de kristal→smektik C* faz geçişi, soğutmada ise 500C'de smektik C* faz→kristal geçişi, çok belirgin olmamakla birlikte 700C civarında isotropik faz→smektik C* faz geçişi gözlenmiştir. IGC metoduyla bulunan sonuçların farklılığının, deney koşullarının farklılığından ve bunun ısı transferi probleminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

DMBFIMF/HMS-013 karışımının kristallik yüzdesi Şekil 7.20'den (5.3) kullanılarak hesaplandı. Şekil 7.20'den DMBFIMF/HMS-013 karışımının ortalama kristallik yüzdesi %28.91 olarak bulundu. Sonuçlar Çizelge 7.27'de verildi.

DMBFIMF, DMBFIMF/HMS-013 karışımının ve HMS-013'ün PM görüntüleri Şekil 7.27, Şekil 7.28 ve Şekil 7.29'da verildi. Saf sıvı kristalin şekline bakıldığında sıvı kristaller iç içe girdiğinden yönlendirmelerin sınırlanmış olduğu görülmektedir. Ortam serttir ve ortamda amorf kısımlar mevcuttur ve bu kısımlar sıvı kristalin ilerlemesini kesmektedir. DMBFIMF/HMS-013 karışımına bakıldığında, karışım polimerden dolayı daha yumuşaktır ve ortamda daha ince ve daha kolay tekstürler oluşmuştur.

Çalışmanın bir diğer aşamasında HMS-013'ün, DMBFIMF ve DMBFIMF/HMS-013 karışımının IGC tekniğiyle termodinamik parametreleri hesaplandı ve bu koşullarda sıvı kristal ve polimerin karışabilirlik koşulları araştırıldı. Termodinamik parametrelerde 1 indisi çözücüyü, 2 indisi sıvı kristali ve 3 indisi de polimeri göstermektedir. Bu nedenle, Flory-Huggins etkileşim parametreleri, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri için χ_{12}^{∞} , polimer-çözücü etkileşimleri için χ_{13}^{∞} ile hal denklemi etkileşim parametreleri, sıvı kristal-çözücü etkileşimleri için χ_{12}^* , polimer-çözücü etkileşimleri için χ_{13}^* ile gösterildi. Ayrıca etkin değişim enerji parametresi, polimer-çözücü sistemi için \bar{X}_{13} olarak alındı. χ_{12}^{∞} , χ_{13}^{∞} (5.4) eşitliği ile hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 7.28 ve Çizelge 7.29'da; χ_{12}^* , χ_{13}^* (5.9) eşitliği ile hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 7.30 ve Çizelge 7.31'da verildi. Ayrıca HMS-013 için (5.11)'den etkin değişim enerji parametresi \bar{X}_{13} , hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 7.32'da verildi. Flory-Huggins teorisine göre eğer $\chi_{12}^{\infty} < 0.5$ ise çözücü o polimer için iyi $\chi_{12}^{\infty} > 0.5$ ise çözücü o polimer için kötü çözücüdür. HMS-013'e bakıldığında MA ve EA'nın kötü çözücü, tBA ve B'nin orta

derecede iyi çözücü, c-P, c-Hk, Hk ve Hp' nin iyi çözücü olduğu, artan sıcaklıkla çözünürlüğün arttığı görüldü. DMBFIMF için ise MA'ın kötü, EA'ın orta derecede iyi, tBA, c-P, c-Hk, Hk ve Hp' nin iyi çözücü olduğu, HMS-013'de olduğu gibi artan sıcaklıkla çözünürlük arttığı gözlemlendi. HMS-013 için \bar{X}_{13} parametrelerine bakıldığında ise artan sıcaklıkla \bar{X}_{13} değerlerinin en fazla tBA'da olmak üzere azaldığı görüldü.

Bu çalışmada DMBFIMF/HMS-013 karışımının karışabilirliği Prolongo metodu ve Farooque-Deshpande metodu yardımıyla araştırıldı. Prolongo metodunda önce (5.20) yardımıyla $\chi_{1(23)}^*$ parametreleri belirlendi. Kısım 5.4.1.1'de anlatıldığı şekilde, çözücüden bağımsız χ_{23}^T parametrelerinin belirlenmesi amacıyla her bir çözücü için (5.21) eşitliğinde χ_{23}^A parametreleri, (5.26)'dan $\chi_{23}^A/V_2^*s_1$ ve $(\chi_{12}^* - \chi_{13}^*)/V_1^*s_1$ terimleri hesaplandı ve sonuçlar çözücülerin temas yerlerinin sayısı s_1 ile birlikte Çizelge 7.33'de verildi. $\chi_{23}^A/V_2^*s_1$ ve $(\chi_{12}^* - \chi_{13}^*)/V_1^*s_1$ arasında çizilen grafikler Şekil 7.30'da verildi. Bu grafikte noktaların saçıldığı gözlemlendi. Şekil 7.30'da verilen grafiklerin kesim noktalarından DMBFIMF/HMS-013 karışımı için 80-105⁰C sıcaklık bölgesinde χ_{23}^T değerleri okundu. ($s_3 = 8.082 \times 10^7$ olarak alındı.)

Farooque ve Deshpande metoduna göre ise (5.27) yardımıyla $\chi_{1(23)}^\infty$ parametreleri bulundu. Çözücüde bağımsız sıvı kristal-polimer etkileşim parametresini hesaplamak için (5.28)'daki $(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ ve $(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ terimleri hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 7.34'de verildi. $(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ ve $(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ arasında Şekil 7.31'da çizilen grafiklerin kesiminden çözücüden bağımsız sıvı kristal-polimer etkileşim parametresi, χ_{23} eğiminden ise v_2 hacim fraksiyonu bulundu. Bu metotta Prolongo metodundaki saçılmaların azaldığı gözlemlendi. Farooque ve Deshpande metoduna göre hesaplanmış çözücüden bağımsız sıvı kristal-polimer etkileşim parametresi, χ_{23} , Prolongo metoduna göre hesaplanmış χ_{23}^T parametreleri ile beraber Çizelge 7.35'de verildi. χ_{23}^T ve χ_{23} parametrelerinin pozitif değer alması bu teoriye göre bu sıcaklık bölgesinde sıvı kristal-polimer karışımının iki faz gösterdiğini ve tam olarak karışmadığını göstermektedir. Her iki metodun sonuçları da birbirini desteklemektedir. Son olarak ta Şekil 7.32'de Farooque ve Deshpande metoduna göre hesaplanmış DMBFIMF'nin etkin değişim hacim fraksiyonu ile başlangıçta teorik olarak hesaplanmış hacim fraksiyonunun karşılaştırılması verildi. Grafiğe bakıldığında değerlerin birbirine yakın olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte, değerlerin birbirine daha çok yaklaştığı görüldü.

Çizelge 7.1 DMBFIMF’de MA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
Isıtma								
40	5.3	75.8	0.8404	1.320	2.418	32.6	3.70	22.248
50	6.0	75.6	0.8219	1.222	2.061	34.6	3.83	17.119
60	6.0	75.6	0.8219	1.221	1.910	38.0	3.80	13.779
65	6.0	75.6	0.8219	1.215	1.846	38.1	3.80	12.615
70	6.0	74.9	0.8204	1.211	1.886	38.9	3.75	13.322
75	6.2	74.9	0.8153	1.211	2.153	36.3	3.75	18.574
80	6.4	74.9	0.8103	1.200	2.367	35.4	3.70	22.592
85	6.3	74.9	0.8128	1.189	2.254	35.6	3.70	20.668
90	6.6	74.6	0.8046	1.181	2.130	33.8	3.83	18.983
95	6.8	74.6	0.7996	1.166	2.048	34.8	3.83	17.489
100	6.8	75.5	0.8017	1.151	1.970	36.6	3.83	16.199
105	5.9	73.8	0.8207	1.105	1.860	32.9	3.73	15.051
Soğutma								
90	6.6	74.6	0.8046	1.177	2.122	33.8	3.80	18.755
85	6.5	74.8	0.8075	1.167	2.237	35.8	3.75	20.897
80	6.5	75.4	0.8089	1.148	2.271	33.5	3.90	23.020
75	5.9	74.8	0.8228	1.214	2.435	35.6	3.75	24.312
70	6.2	75.4	0.8165	1.194	2.349	37.7	3.73	22.548
65	6.0	75.4	0.8215	1.214	2.496	38.4	3.84	25.902
60	5.9	75.4	0.8241	1.234	2.429	37.8	3.90	24.610
50	5.6	74.6	0.8302	1.301	2.290	34.9	3.73	19.829
40	5.2	74.6	0.8408	1.332	2.439	32.6	3.73	22.641

Çizelge 7.2 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında MA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
Isıtma								
40	6.6	76.1	0.8080	1.425	3.536	33.8	3.72	41.579
50	6.7	76.1	0.8055	1.417	2.992	37.3	3.72	30.560
60	6.9	76.1	0.8006	1.403	2.604	38.6	3.72	23.069
65	7.0	75.6	0.7970	1.401	2.505	42.8	3.69	20.685
70	7.1	75.6	0.7946	1.402	2.439	43.5	3.69	19.324
75	7.2	75.6	0.7922	1.390	2.518	42.4	3.66	20.810
80	6.8	75.4	0.8015	1.374	2.591	36.5	3.65	23.147
85	7.0	75.4	0.7966	1.367	2.479	36.2	3.65	21.027
90	7.2	75.4	0.7918	1.360	2.356	36.4	3.65	18.720
95	7.5	75.9	0.7857	1.301	2.202	36.1	3.71	17.057
100	7.7	75.9	0.7810	1.305	2.125	35.9	3.71	15.437
105	7.8	75.9	0.7787	1.296	2.062	37.5	3.71	14.311
Soğutma								
90	7.5	74.4	0.7823	1.283	2.233	37.4	3.81	18.324
85	7.4	74.4	0.7847	1.310	2.399	37.7	3.81	21.076
80	7.2	74.4	0.7895	1.324	2.504	39.4	3.85	23.041
75	7.1	74.4	0.7919	1.341	2.590	39.5	3.81	24.253
70	7.0	74.4	0.7944	1.354	2.656	39.8	3.77	25.017
65	6.8	74.6	0.7997	1.295	2.643	40.3	3.90	26.933
60	6.7	74.6	0.8022	1.325	2.752	40.9	3.87	28.346
50	6.5	74.6	0.8072	1.370	2.904	40.4	3.82	30.290
40	6.2	75.3	0.8161	1.426	3.494	38.8	3.89	42.250

Çizelge 7.3 DMBFIMF’de EA’ın spesifik alikonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

T ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
Isıtma								
40	5.4	75.1	0.8364	1.294	3.178	31.6	3.81	39.283
50	5.7	75.1	0.8286	1.286	2.653	34.5	3.81	27.979
60	5.9	76.6	0.8265	1.245	2.358	36.1	3.70	21.991
65	5.8	76.5	0.8287	1.264	2.280	38.3	3.70	19.930
70	5.7	76.5	0.8313	1.254	2.322	38.6	3.71	21.072
75	6.2	74.6	0.8147	1.203	2.834	36.3	3.72	31.825
80	6.3	74.6	0.8121	1.209	3.200	35.4	3.72	38.853
85	6.4	74.6	0.8096	1.204	3.002	34.5	3.77	35.542
90	6.7	74.8	0.8025	1.149	2.758	36.3	3.78	31.471
95	6.6	74.8	0.8050	1.160	2.595	36.5	3.78	28.145
100	6.8	75.5	0.8017	1.151	2.440	36.6	3.83	25.501
105	5.9	73.8	0.8207	1.105	2.266	34.9	3.73	22.994
Soğutma								
90	6.5	74.8	0.8075	1.170	2.774	35.6	3.78	31.651
85	6.4	75.0	0.8105	1.179	3.041	33.0	3.68	36.143
80	6.3	75.0	0.8130	1.203	3.208	32.4	3.74	39.829
75	6.1	75.3	0.8187	1.247	3.373	38.7	3.76	41.852
70	5.8	75.3	0.8264	1.264	3.199	37.9	3.76	38.557
65	5.8	75.6	0.8271	1.250	3.424	36.7	3.82	44.272
60	5.6	75.6	0.8323	1.265	3.442	36.8	3.82	44.600
50	5.5	75.6	0.8349	1.298	3.080	36.8	3.82	36.623
40	5.4	75.5	0.8373	1.289	3.390	34.3	3.83	43.738

Çizelge 7.4 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında EA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
Isıtma								
40	6.2	75.3	0.8161	1.426	5.570	39.4	3.89	84.623
50	6.4	76.1	0.8128	1.380	4.322	34.7	3.67	57.250
60	6.6	76.1	0.8078	1.373	3.566	37.2	3.67	42.079
65	6.8	76.1	0.8029	1.371	3.291	38.4	3.67	36.464
70	6.8	76.1	0.8029	1.365	3.130	39.0	3.67	33.461
75	6.9	76.1	0.8005	1.354	3.252	39.2	3.61	35.259
80	7.0	76.1	0.7981	1.330	3.327	38.7	3.67	37.672
85	7.2	75.5	0.7920	1.316	3.117	35.7	3.67	34.069
90	7.3	75.5	0.7896	1.315	2.930	37.0	3.67	30.336
95	7.5	75.5	0.7849	1.313	2.764	38.8	3.67	26.944
100	7.6	75.5	0.7825	1.304	2.603	39.7	3.67	23.981
105	7.8	75.5	0.7779	1.295	2.470	40.3	3.65	21.369
Soğutma								
90	7.8	75.7	0.7782	1.274	2.866	36.0	3.82	30.772
85	7.5	75.7	0.7852	1.302	3.096	36.8	3.82	34.886
80	7.2	75.7	0.7924	1.318	3.343	38.4	3.82	39.528
75	7.1	75.7	0.7948	1.335	3.622	38.3	3.82	44.787
70	6.8	75.7	0.8021	1.348	3.705	38.0	3.82	46.636
65	6.8	75.7	0.8021	1.345	3.946	36.7	3.82	51.675
60	6.6	75.7	0.8070	1.375	4.204	38.5	3.82	56.225
50	6.4	75.7	0.8120	1.413	4.581	38.5	3.82	63.339
40	6.2	75.7	0.8170	1.437	5.999	37.4	3.82	91.938

Çizelge 7.5 DMBFIMF’de tBA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

T (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
Isıtma								
40	5.4	75.1	0.8364	1.294	4.232	32.6	3.81	61.072
50	5.7	75.1	0.8286	1.286	3.422	34.6	3.81	43.689
60	5.8	76.5	0.8287	1.251	2.954	38	3.71	33.557
65	5.8	76.5	0.8287	1.264	2.867	38.5	3.68	31.255
70	5.7	76.5	0.8313	1.254	2.949	38.7	3.71	33.430
75	6.2	74.6	0.8147	1.203	3.802	35.9	3.72	50.791
80	6.3	74.6	0.8121	1.209	4.424	35.0	3.72	62.827
85	6.4	74.6	0.8096	1.204	4.058	35.3	3.72	55.530
90	6.7	74.8	0.8025	1.149	3.649	36.4	3.78	48.888
95	6.6	74.8	0.8050	1.160	3.379	36.8	3.78	43.480
100	6.8	75.5	0.8017	1.151	3.130	36.3	3.83	39.195
105	5.9	73.8	0.8207	1.105	2.888	34.6	3.73	35.354
Soğutma								
90	6.5	74.8	0.8075	1.170	3.683	36.1	3.78	49.501
85	6.4	75.0	0.8105	1.179	4.010	32.4	3.74	56.075
80	6.3	75.0	0.8130	1.203	4.421	33.6	3.74	63.671
75	6.1	75.3	0.8187	1.247	4.641	37.9	3.80	67.636
70	6.1	75.6	0.8195	1.217	4.627	38.0	3.82	68.510
65	5.8	75.6	0.8271	1.250	4.930	37.6	3.82	74.711
60	5.6	75.6	0.8323	1.265	4.977	36.9	3.82	76.013
50	5.5	75.6	0.8349	1.298	4.000	37.0	3.82	55.492
40	5.4	75.5	0.8373	1.289	4.514	34.8	3.83	67.050

Çizelge 7.6 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında tBA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
Isıtma								
40	6.6	76.1	0.8080	1.425	10.464	34.2	3.72	177.754
50	6.7	76.1	0.8055	1.417	7.618	37.4	3.72	120.323
60	6.9	76.1	0.8006	1.403	5.782	38.7	3.72	84.092
65	7.0	75.6	0.7970	1.401	5.233	42.6	3.69	71.830
70	7.1	75.6	0.7946	1.402	4.844	43.3	3.69	64.193
75	7.2	75.6	0.7922	1.393	4.978	42.1	3.66	66.201
80	6.8	75.4	0.8015	1.374	4.969	35.5	3.65	68.574
85	7.0	75.4	0.7966	1.367	4.525	36.2	3.65	59.747
90	7.2	75.4	0.7918	1.360	4.161	36.2	3.65	52.681
95	7.5	75.9	0.7857	1.301	3.696	36.0	3.71	45.366
100	7.7	75.9	0.7810	1.305	3.409	36.0	3.71	39.611
105	7.8	75.9	0.7787	1.296	3.175	37.3	3.71	35.108
Soğutma								
90	7.5	74.4	0.7823	1.283	3.919	37.6	3.81	50.836
85	7.4	74.4	0.7847	1.310	4.327	37.0	3.81	58.484
80	7.2	74.4	0.7895	1.326	4.795	38.8	3.81	67.264
75	7.1	74.4	0.7919	1.341	5.265	39.4	3.81	76.188
70	7.0	74.4	0.7944	1.353	5.635	39.8	3.77	82.276
65	6.8	74.6	0.7997	1.295	5.945	40.2	3.89	92.695
60	6.7	74.6	0.8022	1.324	6.392	41.1	3.89	101.051
50	6.5	74.6	0.8072	1.370	7.441	40.6	3.87	121.463
40	6.2	75.3	0.8161	1.426	10.310	38.7	3.89	181.555

Çizelge 7.7 DMBFIMF’de B’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
Isıtma								
40	5.5	76.4	0.8362	1.284	4.076	34.4	3.71	56.119
50	5.5	76.4	0.8362	1.258	3.363	35.1	3.71	42.204
60	5.5	76.4	0.8362	1.240	2.935	35.7	3.71	33.928
65	6.2	76.1	0.8178	1.203	2.835	35.0	3.72	32.172
70	6.1	76.1	0.8203	1.254	3.073	35.9	3.57	34.378
75	6.3	76.1	0.8153	1.239	4.143	35.0	3.57	54.704
80	6.3	76.1	0.8153	1.229	4.917	35.1	3.57	69.453
85	6.6	76.3	0.8083	1.178	4.390	32.5	3.71	62.924
90	6.7	76.3	0.8058	1.171	4.058	35.1	3.71	55.922
95	6.8	76.3	0.8034	1.158	3.762	36.1	3.71	50.114
100	6.8	75.5	0.8017	1.151	3.426	36.5	3.83	45.029
105	5.9	73.8	0.8207	1.105	3.204	34.6	3.73	41.613
Soğutma								
90	6.6	76.3	0.8083	1.177	4.078	35.7	3.71	56.257
85	6.6	76.3	0.8083	1.198	4.446	33.6	3.71	63.403
80	6.1	76.7	0.8216	1.163	4.688	36.2	3.84	71.622
75	6.4	76.7	0.8141	1.191	5.024	37.7	3.84	76.817
70	6.2	76.7	0.8191	1.210	5.033	37.3	3.84	77.177
65	5.9	76.2	0.8257	1.252	5.379	35.1	3.82	84.131
60	5.8	76.2	0.8282	1.263	5.358	36.8	3.82	83.277
50	5.6	75.8	0.8325	1.283	4.221	32.7	3.74	59.651
40	5.3	75.8	0.8404	1.317	4.377	32.4	3.77	63.219

Çizelge 7.8 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında B'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
Isıtma								
40	6.1	76.0	0.8201	1.538	8.098	39.8	3.72	128.499
50	6.4	76.0	0.8126	1.521	6.211	38.0	3.72	91.559
60	6.7	76.0	0.8052	1.496	4.898	38.9	3.72	65.615
65	6.9	76.1	0.8007	1.434	4.357	40.3	3.77	56.639
70	7.0	76.1	0.7983	1.431	4.161	38.8	3.77	52.994
75	7.1	76.1	0.7957	1.424	4.462	38.3	3.59	55.947
80	7.0	76.1	0.7981	1.419	4.996	37.5	3.63	66.976
85	7.2	75.1	0.7910	1.373	4.479	36.9	3.72	59.199
90	7.6	75.1	0.7815	1.368	4.146	37.7	3.72	52.175
95	7.8	75.1	0.7768	1.359	3.845	37.9	3.67	45.747
100	8.2	75.4	0.7683	1.314	3.499	38.3	3.68	39.868
105	8.3	75.4	0.7660	1.325	3.280	38.5	3.64	35.118
Soğutma								
90	7.7	75.3	0.7796	1.353	4.105	38.1	3.68	50.973
85	7.8	75.6	0.7781	1.324	4.400	38.1	3.77	58.209
80	7.5	75.6	0.7851	1.346	4.775	36.7	3.77	65.771
75	7.2	75.6	0.7923	1.370	5.187	37.9	3.77	73.594
70	7.1	75.6	0.7947	1.388	5.430	38.2	3.70	76.644
65	7.3	76.7	0.7924	1.323	5.601	34.6	3.82	84.545
60	7.2	76.7	0.7948	1.359	5.765	38.2	3.82	86.335
50	6.8	76.7	0.8044	1.414	6.231	38.8	3.80	94.773
40	6.7	76.7	0.8068	1.425	8.091	38.3	3.82	132.339

Çizelge 7.9 DMBFIMF’de c-P’in spesifik alikonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
Isıtma								
40	5.5	76.4	0.8362	1.284	2.004	34.7	3.71	14.457
50	5.5	76.4	0.8362	1.258	1.859	35.1	3.71	12.042
60	5.5	76.4	0.8362	1.242	1.752	35.5	3.68	10.131
65	6.2	76.1	0.8178	1.204	1.664	31.0	3.72	9.1873
70	6.3	76.1	0.8153	1.202	1.784	34.9	3.72	11.456
75	6.3	76.1	0.8153	1.239	2.187	35.8	3.57	17.810
80	6.3	76.1	0.8153	1.229	2.448	34.9	3.57	22.977
85	6.6	76.3	0.8083	1.178	2.265	31.8	3.71	21.343
90	6.7	76.3	0.8058	1.171	2.175	32.7	3.71	19.596
95	6.8	76.3	0.8034	1.158	2.094	35.7	3.71	18.036
100	6.8	75.5	0.8017	1.151	1.990	35.4	3.83	16.659
105	5.9	73.8	0.8207	1.105	1.895	34.0	3.73	15.692
Soğutma								
90	6.6	76.3	0.8083	1.177	2.190	35.9	3.71	19.626
85	6.6	76.3	0.8083	1.198	2.294	34.6	3.71	21.314
80	6.1	76.7	0.8216	1.163	2.315	34.8	3.84	23.510
75	6.4	76.7	0.8141	1.189	2.448	37.1	3.87	25.475
70	6.2	76.7	0.8191	1.210	2.470	37.7	3.82	25.261
65	5.9	76.2	0.8257	1.252	2.649	37.7	3.82	28.245
60	5.8	76.2	0.8282	1.263	2.626	37.6	3.82	27.645
50	5.6	75.8	0.8325	1.283	2.161	33.3	3.74	17.804
40	5.3	75.8	0.8404	1.318	2.124	31.8	3.74	16.570

Çizelge 7.10 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında c-P'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
Isıtma								
40	6.1	76.0	0.8201	1.538	4.163	36.1	3.72	52.040
50	6.4	76.0	0.8126	1.521	3.432	39.0	3.72	37.183
60	6.7	76.0	0.8052	1.496	2.964	37.8	3.72	28.410
65	6.9	76.1	0.8007	1.434	2.701	39.4	3.77	24.628
70	7.0	76.1	0.7983	1.431	2.603	40.3	3.77	22.642
75	7.1	76.1	0.7957	1.424	2.634	36.7	3.63	22.653
80	7.0	76.1	0.7981	1.419	2.925	40.3	3.64	28.025
85	7.2	75.1	0.7910	1.372	2.696	38.4	3.75	25.311
90	7.6	75.1	0.7815	1.368	2.572	37.0	3.72	22.673
95	7.8	75.1	0.7768	1.359	2.460	38.7	3.68	20.263
100	8.2	75.4	0.7683	1.314	2.313	38.0	3.68	18.246
105	8.3	75.4	0.7660	1.325	2.233	38.8	3.64	16.295
Soğutma								
90	7.7	75.3	0.7796	1.353	2.545	38.3	3.68	22.064
85	7.8	75.6	0.7781	1.324	2.616	36.3	3.77	24.591
80	7.5	75.6	0.7851	1.346	2.776	40.8	3.77	27.070
75	7.2	75.6	0.7923	1.370	2.944	36.9	3.77	30.445
70	7.1	75.6	0.7947	1.388	3.083	38.4	3.70	32.119
65	7.3	76.7	0.7924	1.323	3.100	33.6	3.82	35.232
60	7.2	76.7	0.7948	1.359	3.281	36.8	3.82	37.839
50	6.8	76.7	0.8044	1.399	3.432	38.3	3.80	40.062
40	6.7	76.7	0.8068	1.425	4.111	38.5	3.82	53.290

Çizelge 7.11 DMBFIMF’de c-H’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
Isıtma								
40	5.2	75.6	0.8426	1.332	3.104	32.9	3.73	36.281
50	5.7	75.1	0.8286	1.286	2.638	34.3	3.81	27.695
60	5.9	76.6	0.8265	1.245	2.376	35.6	3.70	22.371
65	5.8	76.5	0.8287	1.264	2.366	38.5	3.68	21.486
70	5.7	76.5	0.8313	1.254	2.472	38.3	3.71	24.045
75	6.2	74.6	0.8147	1.203	3.141	37.0	3.72	37.737
80	6.3	74.6	0.8121	1.210	3.689	34.2	3.72	48.566
85	6.4	74.6	0.8096	1.204	3.444	34.6	3.72	43.686
90	6.7	74.8	0.8025	1.149	3.126	35.9	3.78	38.721
95	6.6	74.8	0.8050	1.160	2.959	36.8	3.78	35.262
100	6.8	75.5	0.8017	1.151	2.760	36.3	3.83	31.865
105	5.9	73.8	0.8207	1.105	2.574	34.6	3.73	29.123
Soğutma								
90	6.5	74.8	0.8075	1.170	3.168	35.8	3.78	39.400
85	6.4	75.0	0.8105	1.179	3.396	33.1	3.74	43.815
80	6.3	75.0	0.8130	1.203	3.700	32.2	3.74	49.640
75	6.1	75.3	0.8187	1.247	3.853	38.5	3.76	51.336
70	5.8	75.3	0.8264	1.264	3.839	38.2	3.76	51.272
65	5.8	75.6	0.8271	1.250	4.255	37.2	3.82	61.090
60	5.6	75.6	0.8323	1.265	4.393	36.6	3.82	64.116
50	5.5	75.6	0.8349	1.298	3.178	36.7	3.82	38.643
40	5.4	75.5	0.8373	1.288	3.073	34.9	3.87	37.410

Çizelge 7.12 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında c-H'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
Isıtma								
40	6.2	75.3	0.8161	1.426	7.626	39.4	3.89	126.610
50	6.4	76.1	0.8128	1.380	5.789	34.9	3.67	85.736
60	6.6	76.1	0.8078	1.373	4.667	37.5	3.67	63.138
65	6.8	76.1	0.8029	1.371	4.273	38.6	3.67	55.080
70	6.8	76.1	0.8029	1.365	3.999	39.2	3.67	49.896
75	6.9	76.1	0.8005	1.354	4.010	39.2	3.61	49.340
80	7.0	76.1	0.7981	1.330	4.184	38.6	3.67	53.840
85	7.2	75.5	0.7920	1.316	3.856	35.7	3.67	48.053
90	7.3	75.5	0.7896	1.315	3.602	38.1	3.67	42.818
95	7.5	75.5	0.7849	1.313	3.347	39.0	3.67	37.745
100	7.6	75.5	0.7825	1.304	3.134	40.0	3.67	33.755
105	7.8	75.5	0.779	1.295	2.960	40.3	3.65	30.281
Soğutma								
90	7.8	75.7	0.7782	1.274	3.520	36.2	3.82	43.380
85	7.5	75.7	0.7852	1.302	3.816	37.0	3.82	48.846
80	7.2	75.7	0.7924	1.318	4.155	38.8	3.82	55.315
75	7.1	75.7	0.7948	1.335	4.507	38.6	3.82	62.068
70	6.8	75.7	0.8021	1.349	4.791	38.0	3.87	69.105
65	6.8	75.7	0.8021	1.345	5.243	36.5	3.82	77.476
60	6.6	75.7	0.8070	1.375	5.598	38.5	3.82	83.920
50	6.4	75.7	0.8120	1.413	6.097	38.8	3.82	93.551
40	6.2	75.7	0.8170	1.437	7.842	37.0	3.82	129.462

Çizelge 7.13 DMBFIMF’de Hk’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
Isıtma								
40	5.5	76.4	0.8362	1.284	2.184	34.4	3.71	18.089
50	5.5	76.4	0.8362	1.258	1.962	34.3	3.71	14.144
60	5.5	76.4	0.8362	1.242	1.855	35.6	3.68	12.174
65	6.2	76.1	0.8178	1.203	1.773	33.8	3.72	11.270
70	6.1	76.1	0.8203	1.254	1.922	36.4	3.57	12.602
75	6.3	76.1	0.8153	1.239	2.279	36.4	3.57	19.506
80	6.3	76.1	0.8153	1.229	2.578	35.6	3.57	25.365
85	6.6	76.3	0.8083	1.178	2.379	32.6	3.71	23.532
90	6.7	76.3	0.8058	1.171	2.260	34.5	3.71	21.137
95	6.8	76.3	0.8034	1.158	2.149	35.9	3.71	19.098
100	6.8	75.5	0.8017	1.151	2.030	36.5	3.83	17.392
105	5.9	73.8	0.8207	1.105	1.912	34.6	3.73	16.005
Soğutma								
90	6.6	76.3	0.8083	1.177	2.276	36.0	3.71	21.292
85	6.6	76.3	0.8083	1.920	2.445	34.1	3.75	10.319
80	6.1	76.7	0.8216	1.630	2.459	35.6	3.87	17.011
75	6.4	76.7	0.8141	1.191	2.591	37.5	3.84	28.079
70	6.2	76.7	0.8191	1.210	2.665	38.1	3.84	29.293
65	5.9	76.2	0.8257	1.252	2.858	37.6	3.82	32.481
60	5.8	76.2	0.8282	1.263	2.855	37.0	3.82	32.353
50	5.6	75.8	0.8325	1.283	2.251	33.1	3.74	19.640
40	5.3	75.8	0.8404	1.318	2.288	31.8	3.74	19.930

Çizelge 7.14 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında Hk'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
Isıtma								
40	6.1	76.0	0.8201	1.538	5.072	37.3	3.72	69.783
50	6.4	76.0	0.8126	1.521	4.065	38.6	3.72	49.564
60	6.7	76.0	0.8052	1.496	3.377	39.2	3.72	36.237
65	6.9	76.1	0.8007	1.434	3.037	40.1	3.77	31.086
70	7.0	76.1	0.7983	1.432	2.870	40.0	3.75	27.601
75	7.1	76.1	0.7957	1.424	2.907	37.6	3.63	27.686
80	7.0	76.1	0.7981	1.419	3.144	38.1	3.66	32.505
85	7.2	75.1	0.7910	1.373	2.917	37.8	3.72	29.348
90	7.6	75.1	0.7815	1.368	2.757	37.4	3.72	26.107
95	7.8	75.1	0.7768	1.359	2.617	38.1	3.68	23.197
100	8.2	75.4	0.7683	1.314	2.435	38.2	3.68	20.466
105	8.3	75.4	0.7660	1.324	2.341	38.8	3.68	18.466
Soğutma								
90	7.7	75.3	0.7796	1.353	2.736	38.3	3.68	25.598
85	7.8	75.6	0.7781	1.324	2.838	36.3	3.77	28.816
80	7.5	75.6	0.7851	1.346	3.038	39.9	3.77	32.122
75	7.2	75.6	0.7923	1.370	3.259	37.8	3.77	36.433
70	7.1	75.6	0.7947	1.388	3.438	38.5	3.70	38.834
65	7.3	76.7	0.7924	1.322	3.532	34.0	3.85	44.075
60	7.2	76.7	0.7948	1.359	3.768	37.3	3.85	47.676
50	6.8	76.7	0.8044	1.414	4.081	38.4	3.80	52.539
40	6.7	76.7	0.8068	1.425	5.031	38.4	3.82	71.670

Çizelge 7.15 DMBFIMF’de Hp’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
Isıtma								
40	5.3	75.8	0.8404	1.318	3.555	33.7	3.74	45.690
50	6.0	75.6	0.8219	1.222	2.803	31.6	3.83	32.555
60	6.0	75.6	0.8219	1.219	2.519	37.6	3.83	26.253
65	6.0	75.6	0.8219	1.215	2.461	37.9	3.80	24.927
70	6.0	74.9	0.8204	1.211	2.583	36.5	3.75	27.209
75	6.2	74.9	0.8153	1.211	3.468	36.7	3.75	44.439
80	6.4	74.9	0.8103	1.199	4.037	33.8	3.75	56.056
85	6.3	74.9	0.8128	1.188	3.726	35.5	3.75	50.010
90	6.6	74.6	0.8046	1.181	3.412	34.1	3.83	44.580
95	6.8	74.6	0.7996	1.166	3.164	34.6	3.83	39.627
100	6.8	75.5	0.8017	1.151	2.960	36.0	3.83	35.872
105	5.9	73.8	0.8207	1.105	2.762	34.3	3.73	32.894
Soğutma								
90	6.6	74.6	0.8046	1.177	3.408	34.0	3.83	44.605
85	6.5	74.8	0.8075	1.167	3.702	34.3	3.73	49.475
80	6.5	75.4	0.8089	1.150	3.914	33.3	3.84	55.938
75	5.9	74.8	0.8228	1.216	4.365	35.6	3.73	62.369
70	6.2	75.4	0.8165	1.194	4.395	37.4	3.73	62.550
65	6.0	75.4	0.8215	1.214	4.730	37.9	3.84	71.181
60	5.9	75.4	0.8241	1.234	4.814	37.8	3.84	72.732
50	5.6	74.6	0.8302	1.301	3.589	34.7	3.73	45.897
40	5.2	74.6	0.8408	1.332	3.644	34.7	3.73	46.968

Çizelge 7.16 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında Hp'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
Isıtma								
40	6.2	75.3	0.8161	1.426	10.298	38.9	3.89	181.461
50	6.4	76.1	0.8128	1.380	7.392	34.2	3.67	117.157
60	6.6	76.1	0.8078	1.373	5.694	37.1	3.67	82.914
65	6.8	76.1	0.8029	1.371	5.085	38.3	3.67	70.548
70	6.8	76.1	0.8029	1.365	4.679	38.9	3.67	62.837
75	6.9	76.1	0.8005	1.354	4.730	39.4	3.61	62.675
80	7.0	76.1	0.7981	1.330	4.763	38.6	3.73	65.822
85	7.2	75.5	0.7920	1.316	4.322	34.8	3.67	57.049
90	7.3	75.5	0.7896	1.315	3.970	36.9	3.67	49.886
95	7.5	75.5	0.7849	1.313	3.659	38.7	3.67	43.570
100	7.6	75.5	0.7825	1.304	3.393	39.4	3.67	38.594
105	7.8	75.5	0.7779	1.294	3.160	39.9	3.67	34.204
Soğutma								
90	7.8	75.7	0.7782	1.274	3.870	36.3	3.82	50.116
85	7.5	75.7	0.7852	1.302	4.277	36.6	3.82	57.880
80	7.2	75.7	0.7924	1.318	4.729	38.3	3.82	66.613
75	7.1	75.7	0.7948	1.335	5.197	38.5	3.82	75.594
70	6.8	75.7	0.8021	1.349	5.662	38.2	3.79	84.551
65	6.8	75.7	0.8021	1.345	6.278	36.6	3.82	98.020
60	6.6	75.7	0.8070	1.375	6.950	38.3	3.82	110.850
50	6.4	75.7	0.8120	1.413	7.818	38.3	3.82	128.141
40	6.2	75.7	0.8170	1.437	10.654	37.6	3.82	185.928

Çizelge 7.17 HMS-013’de MA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
40	7.2	76.3	0.7937	1.107	4.092	37.4	3.69	59.481
50	7.8	76.1	0.7793	1.065	3.269	36.2	3.76	44.148
60	8.2	75.2	0.7678	1.010	2.700	38.9	3.87	33.983
70	8.7	75.2	0.7564	0.982	2.265	37.4	3.89	25.684
80	8.7	75.4	0.7570	0.990	2.057	36.4	3.65	20.123
90	9.1	75.4	0.7481	0.969	1.822	38.0	3.66	15.853
95	8.8	75.1	0.7540	0.983	1.700	36.3	3.80	14.019
100	9.5	75.1	0.7387	0.944	1.616	34.8	3.80	12.935
105	9.3	74.6	0.7416	0.991	1.598	38.0	3.73	11.396

Çizelge 7.18 HMS-013’de EA’ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
40	7.2	76.3	0.7937	1.107	7.587	40.4	3.69	127.877
50	7.8	76.1	0.7793	1.065	5.539	35.9	3.76	89.691
60	8.2	75.2	0.7678	1.010	4.319	38.7	3.82	65.722
70	8.7	75.2	0.7564	0.982	3.320	37.3	3.89	46.835
80	9.2	75.2	0.7454	0.946	2.726	36.3	3.89	35.229
90	9.1	75.4	0.7481	0.969	2.394	37.9	3.66	26.492
95	9.3	75.4	0.7438	0.950	2.235	35.9	3.65	23.858
100	9.5	75.1	0.7387	0.943	2.078	34.8	3.84	22.097
105	9.3	74.6	0.7416	0.991	2.026	37.6	3.73	19.458

Çizelge 7.19 HMS-013'de tBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
40	7.2	76.3	0.7937	1.107	16.129	42.1	3.69	294.858
50	7.8	76.1	0.7793	1.065	11.033	36.3	3.76	199.570
60	7.6	75.5	0.7824	1.101	8.304	37.4	3.59	137.745
70	8.7	75.2	0.7564	0.982	5.766	37.6	3.89	95.716
80	9.2	75.2	0.7454	0.946	4.342	36.7	3.89	67.141
90	9.1	75.4	0.7481	0.969	3.625	38.0	3.66	49.361
95	9.3	75.4	0.7438	0.949	3.271	36.3	3.66	43.139
100	9.5	75.1	0.7387	0.944	2.993	35.2	3.80	39.391
105	9.3	74.6	0.7416	0.991	2.832	37.6	3.73	34.610

Çizelge 7.20 HMS-013'de B'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
40	7.3	76.1	0.7910	1.091	11.071	37.3	3.76	202.155
50	7.4	75.5	0.7871	1.139	8.529	38.5	3.59	141.674
60	8.2	75.2	0.7678	1.008	5.797	39.0	3.89	96.796
70	8.7	75.2	0.7564	0.982	4.510	37.2	3.89	70.685
80	8.7	75.4	0.7570	0.989	3.756	36.9	3.66	52.216
90	9.1	75.4	0.7481	0.969	3.095	37.9	3.66	39.524
95	8.8	75.1	0.7540	0.983	2.868	36.4	3.80	36.845
100	9.5	75.1	0.7387	0.944	2.681	35.3	3.80	33.382
105	9.3	74.6	0.7416	0.990	2.542	37.9	3.75	29.370

Çizelge 7.21 HMS-013’de c-P’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
40	7.3	76.1	0.7910	1.091	5.638	37.4	3.76	92.080
50	7.4	75.5	0.7871	1.140	4.645	35.1	3.57	67.481
60	8.2	75.2	0.7678	1.008	3.433	39.8	3.89	48.890
70	8.7	75.2	0.7564	0.982	2.823	37.6	3.89	36.837
80	8.7	75.4	0.7570	0.989	2.489	36.9	3.66	28.306
90	9.1	75.4	0.7481	0.969	2.170	37.3	3.66	22.370
95	8.8	75.1	0.7540	0.981	2.025	36.2	3.87	20.796
100	9.5	75.1	0.7387	0.944	1.940	35.4	3.82	19.236
105	9.3	74.6	0.7416	0.991	1.912	38.3	3.73	17.275

Çizelge 7.22 HMS-013’de c-H’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
40	7.3	76.1	0.7910	1.091	11.863	37.4	3.76	218.139
50	7.4	75.5	0.7871	1.140	9.089	38.2	3.57	151.516
60	8.2	75.2	0.7678	1.007	6.197	39.7	3.92	105.442
70	8.7	75.2	0.7564	0.982	4.807	37.2	3.89	76.638
80	8.7	75.4	0.7570	0.989	3.995	36.8	3.66	56.744
90	9.1	75.4	0.7481	0.969	3.223	37.7	3.66	41.931
95	8.8	75.1	0.7540	0.983	2.909	36.4	3.80	37.646
100	9.5	75.1	0.7387	0.944	2.696	34.8	3.80	33.725
105	9.3	74.6	0.7416	0.991	2.575	38.3	3.73	29.712

Çizelge 7.23 HMS-013’de Hk’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
40	7.2	76.3	0.7937	1.107	7.718	40.9	3.69	130.260
50	7.8	76.1	0.7793	1.065	5.538	37.2	3.76	89.301
60	7.6	75.5	0.7824	1.101	4.561	39.6	3.59	65.702
70	8.7	75.2	0.7564	0.981	3.350	39.0	3.92	47.526
80	9.2	75.2	0.7454	0.945	2.735	36.2	3.92	35.707
90	9.1	75.4	0.7481	0.969	2.414	38.1	3.66	26.846
95	9.3	75.4	0.7438	0.949	2.305	36.8	3.65	25.103
100	9.5	75.1	0.7387	0.944	2.086	35.6	3.80	21.926
105	9.3	74.6	0.7416	0.990	2.029	38.3	3.75	19.637

Çizelge 7.24 HMS-013’de Hp’in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
40	7.3	76.1	0.7910	1.091	16.737	37.4	3.76	316.823
50	7.8	76.1	0.7793	1.065	11.556	36.8	3.76	209.702
60	7.6	75.5	0.7824	1.101	8.784	38.8	3.59	146.265
70	8.7	75.2	0.7564	0.981	5.974	38.4	3.92	100.362
80	9.2	75.2	0.7454	0.945	4.536	36.9	3.92	71.473
90	9.1	75.4	0.7481	0.969	3.796	38.1	3.66	52.522
95	9.3	75.4	0.7438	0.949	3.435	36.6	3.66	46.141
100	9.5	75.1	0.7387	0.944	3.190	35.2	3.80	43.178
105	9.3	74.6	0.7416	0.990	2.959	38.0	3.75	37.237

Çizelge 7.25 DMBFIMF’de EA’ın daha sık sıcaklık bölgesindeki spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)’e göre hesaplanmış J değerleri

t ($^{\circ}\text{C}$)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}\text{C}$)	Q (cm^3/dak)	V_g^0 (cm^3/g)
40	5.5	75.7	0.8350	1.266	3.099	34.6	3.82	39.283
50	5.8	75.7	0.8272	1.239	2.725	35.4	3.82	30.333
60	5.9	75.7	0.8246	1.212	2.317	35.4	3.82	22.494
65	6.0	75.7	0.8221	1.204	2.235	35.8	3.82	20.895
66	6.0	75.7	0.8221	1.214	2.230	37.1	3.82	20.505
67	6.1	75.7	0.8195	1.211	2.234	37.8	3.82	20.536
68	6.1	75.7	0.8195	1.210	2.236	37.9	3.82	20.590
69	6.1	75.7	0.8195	1.210	2.254	37.8	3.82	20.948
70	6.1	75.7	0.8195	1.209	2.290	37.7	3.82	21.707
71	6.1	75.7	0.8195	1.208	2.316	37.8	3.82	22.232
72	6.2	75.7	0.8170	1.207	2.355	37.6	3.82	22.979
73	6.2	75.7	0.8170	1.203	2.433	37.9	3.82	24.607
74	6.3	75.7	0.8145	1.202	2.620	37.7	3.82	28.299
75	6.3	75.7	0.8145	1.198	2.805	37.3	3.82	32.103
76	6.4	75.7	0.8120	1.200	3.291	37.7	3.82	41.603
77	6.3	75.7	0.8145	1.195	3.296	37.7	3.82	41.930
78	6.3	75.7	0.8145	1.195	3.250	37.4	3.82	41.042
79	6.2	75.7	0.8170	1.191	3.219	36.5	3.82	40.756
80	6.3	75.7	0.8145	1.190	3.177	36.4	3.82	39.822
81	6.4	75.2	0.8109	1.139	3.033	37.3	3.87	38.148
82	6.5	75.2	0.8084	1.139	2.999	38.4	3.87	37.215
83	6.5	75.2	0.8084	1.141	2.972	39.1	3.87	36.543
84	6.6	75.2	0.8060	1.140	2.938	39.8	3.87	35.704

Çizelge 7.25'in devamı (DMBFIMF'de EA'ın daha sık sıcaklık bölgesindeki spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri)

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
85	6.6	75.2	0.8060	1.143	2.901	40.2	3.87	34.865
86	6.7	75.2	0.8035	1.140	2.850	40.6	3.87	33.756
87	6.7	75.2	0.8035	1.143	2.825	40.2	3.87	33.255
88	6.6	75.2	0.8060	1.141	2.775	40.1	3.87	32.416
89	6.8	75.2	0.8010	1.146	2.753	39.9	3.87	31.695
90	6.8	75.2	0.8010	1.142	2.732	39.9	3.87	31.360
91	6.8	75.2	0.8010	1.139	2.698	40.8	3.87	30.670
92	6.8	75.2	0.8010	1.137	2.663	41.0	3.87	29.992
93	6.8	75.2	0.8010	1.139	2.644	41.2	3.87	29.570
94	6.8	75.2	0.8010	1.138	2.606	41.7	3.87	28.788
95	6.8	75.2	0.8010	1.136	2.584	42.0	3.87	28.368
100	6.9	75.2	0.7986	1.126	2.430	42.3	3.87	25.444
105	7.0	75.2	0.7961	1.117	2.307	42.4	3.87	23.140

Çizelge 7.26 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında EA'ın daha sık sıcaklık bölgesindeki spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
40	5.3	75.4	0.8397	1.359	5.583	36.7	3.81	87.520
50	5.5	75.4	0.8344	1.338	4.248	37.3	3.81	59.797
60	5.7	75.4	0.8292	1.311	3.462	38.0	3.81	43.833
65	5.9	75.4	0.8240	1.301	3.186	37.9	3.77	37.799
70	5.9	75.4	0.8240	1.290	3.000	38.7	3.81	34.552
71	5.9	75.4	0.8240	1.293	2.999	39.2	3.81	34.406
72	6.0	75.4	0.8215	1.294	3.020	39.1	3.81	34.712
73	6.0	75.4	0.8215	1.291	3.049	39.8	3.81	35.277
74	5.8	75.4	0.8266	1.287	3.092	40.2	3.81	36.400
75	6.0	75.4	0.8215	1.287	3.160	40.3	3.81	37.535
76	6.0	75.4	0.8215	1.287	3.395	40.1	3.81	42.262
77	5.9	75.4	0.8240	1.283	3.328	33.8	3.72	40.975
78	6.0	75.4	0.8215	1.284	3.310	35.1	3.72	40.308
79	6.0	75.4	0.8215	1.284	3.285	36.0	3.72	39.685
80	6.1	75.4	0.8189	1.279	3.234	36.3	3.72	38.624
81	6.0	75.4	0.8215	1.279	3.203	35.8	3.72	38.192
82	6.1	75.4	0.8189	1.277	3.151	35.8	3.72	37.074
83	6.2	75.4	0.8164	1.277	3.099	35.7	3.72	35.945
84	6.2	75.4	0.8164	1.278	3.063	35.7	3.72	35.215
85	6.2	75.4	0.8164	1.281	3.035	36.4	3.72	34.535
86	6.1	75.4	0.8189	1.275	2.978	36.7	3.72	33.592
87	6.2	75.4	0.8164	1.271	2.957	36.8	3.72	33.153
88	6.3	75.4	0.8139	1.273	2.928	37.9	3.72	32.319

Çizelge 7.26'ın devamı (Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımında EA'ın daha sık sıcaklık bölgesindeki spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler, (5.1)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri ve (5.2)'e göre hesaplanmış J değerleri)

t (°C)	P (Psi)	P_0 (cmHg)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (°C)	Q (cm ³ /dak)	V_g^0 (cm ³ /g)
89	6.3	75.4	0.8139	1.264	2.864	37.5	3.72	31.294
90	6.2	75.4	0.8164	1.262	2.832	37.6	3.72	30.783
95	6.3	75.4	0.8139	1.252	2.650	38.3	3.72	27.273
100	6.4	75.4	0.8114	1.244	2.516	38.3	3.72	24.729
105	6.5	75.4	0.8089	1.235	2.398	38.3	3.72	22.549

Çizelge 7.27 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının EA'ya ait alkonma diyagramından (Şekil 7.20) hesaplanan kristalin yüzdeleri

t (°C)	V_g^0	V_g^0'	%Kristalin
40	87.519	110.719	20.95
50	59.797	83.013	27.97
60	43.833	63.307	30.76
65	37.799	55.645	32.07
70	34.552	51.419	32.80

Çizelge 7.28 DMBFIMF'nin çeşitli çözücülerdeki Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{12}^∞

t (°C)	MA	EA	tBA	B	c-P	c-H	Hk	Hp
80	0.696	0.572	0.617	0.189	0.343	0.370	0.473	0.465
90	0.581	0.470	0.354	0.104	0.243	0.301	0.371	0.369
95	0.527	0.427	0.293	0.071	0.204	0.255	0.338	0.334
100	0.472	0.390	0.252	0.032	0.163	0.221	0.301	0.274
105	0.417	0.356	0.228	-0.015	0.108	0.180	0.258	0.226

Çizelge 7.29 HMS-013 'ün çeşitli çözücülerdeki Flory-Huggins etkileşim parametreleri, χ_{13}^∞

t (°C)	MA	EA	tBA	B	c-P	c-H	Hk	Hp
80	0.911	0.771	0.651	0.576	0.236	0.316	0.232	0.323
90	0.866	0.747	0.449	0.556	0.216	0.326	0.236	0.310
95	0.854	0.706	0.406	0.485	0.167	0.296	0.170	0.288
100	0.804	0.641	0.354	0.446	0.127	0.272	0.176	0.207
105	0.805	0.631	0.357	0.442	0.121	0.268	0.162	0.210

Çizelge 7.30 DMBFIMF'nin çeşitli çözücülerdeki Hal Denklemi etkileşim parametreleri, χ_{12}^*

$t(^{\circ}\text{C})$	MA	EA	tBA	B	c-P	c-H	Hk	Hp
80	0.956	0.833	0.865	0.404	0.601	0.572	0.738	0.693
90	0.856	0.746	0.613	0.328	0.506	0.520	0.651	0.613
95	0.808	0.712	0.557	0.304	0.471	0.478	0.623	0.580
100	0.761	0.674	0.521	0.276	0.435	0.455	0.589	0.540
105	0.714	0.646	0.503	0.228	0.385	0.416	0.554	0.487

Çizelge 7.31 HMS-013'ün çeşitli çözücülerdeki Hal Denklemi etkileşim parametreleri, χ_{13}^*

$t(^{\circ}\text{C})$	MA	EA	tBA	B	c-P	c-H	Hk	Hp
80	1.095	0.959	0.827	0.717	0.420	0.445	0.424	0.478
90	1.067	0.948	0.634	0.705	0.404	0.470	0.442	0.498
95	1.059	0.908	0.595	0.641	0.359	0.443	0.379	0.476
100	1.017	0.849	0.548	0.607	0.322	0.429	0.388	0.402
105	1.024	0.845	0.555	0.607	0.320	0.428	0.380	0.410

Çizelge 7.32 HMS-013'ün çeşitli çözücülerdeki etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{13}

$t(^{\circ}\text{C})$	MA	EA	tBA	B	c-P	c-H	Hk	Hp
80	33.20	16.64	8.41	18.31	-0.67	6.55	-3.91	0.82
90	31.81	16.61	1.48	17.40	-0.90	6.47	-3.33	-2.02
95	31.66	14.96	0.12	14.05	-2.79	4.83	-5.47	-2.69
100	29.52	12.47	-1.52	12.18	-4.29	3.85	-5.05	-5.04
105	30.38	12.66	-1.10	12.17	-4.06	3.37	-5.17	-4.72

Çizelge 7.33 Çözücülerin molekülleri başına temas yerlerinin sayısı (s_1), ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımı için IGC ölçümlerinden hal denklemi teorisine göre çözücü-sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri $\chi_{1(23)}^*$, (5.21)'deki χ_{23}^A ve Prolongo metoduna göre χ_{23}^T belirlenmesi için gerekli olan $\chi_{23}^A/V_2^*s_1$ ve $(\chi_{12}^* - \chi_{13}^*)/V_1^*s_1$ terimleri

Çözücü	t	$s_1 \times 10^7$ (cm^{-1})	$\chi_{1(23)}^*$	χ_{23}^A	$(\chi_{23}^A/V_2^*s_1) \times 10^{11}$ (mol cm^{-2})	$(\chi_{12}^* - \chi_{13}^*)/V_1^*s_1 \times 10^{12}$ (mol cm^{-2})
MA	80	1.0374	0.941	0.333	-2.262	8.132
	90	1.0376	0.885	0.313	-3.322	7.662
	95	1.0373	0.848	0.350	-3.969	8.552
	100	1.0369	0.825	0.265	-4.045	6.464
	105	1.0362	0.781	0.365	-4.876	8.906
EA	80	0.9689	0.878	0.076	-1.738	1.977
	90	0.9680	0.797	0.205	-2.782	5.361
	95	0.9674	0.771	0.163	-2.682	4.262
	100	0.9666	0.752	0.047	-2.389	1.226
	105	0.9657	0.736	0.046	-2.727	1.205
tBA	80	0.8859	0.792	0.216	0.438	6.184
	90	0.8851	0.553	0.280	-0.230	8.020
	95	0.8846	0.530	0.186	-0.437	5.317
	100	0.8839	0.526	0.031	-0.299	0.884
	105	0.8832	0.526	0.015	-0.596	0.419
B	80	0.9902	0.454	0.433	-4.510	11.077
	90	0.9906	0.412	0.430	-5.436	11.022
	95	0.9906	0.410	0.261	-4.859	6.663
	100	0.9905	0.414	0.121	-4.772	3.103
	105	0.9903	0.413	0.029	-5.462	0.743

Çizelge 7.33'ün devamı (Çözücülerin molekülleri başına temas yerlerinin sayısı (s_1), ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımı için IGC ölçümlerinden hal denklemi teorisine göre çözücü-sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri $\chi_{1(23)}^\infty$, (5.21)'deki χ_{23}^A ve Prolongo metoduna göre χ_{23}^T belirlenmesi için gerekli olan $\chi_{23}^A/V_2^*s_1$ ve $(\chi_{12}^* - \chi_{13}^*)/V_1^*s_1$ terimleri)

Çözücü	t	$s_1 \times 10^7$ (cm^{-1})	$\chi_{1(23)}^*$	χ_{23}^A	$(\chi_{23}^A/V_2^*s_1) \times 10^{11}$ (mol cm^{-2})	$(\chi_{12}^* - \chi_{13}^*)/V_1^*s_1 \times 10^{12}$ (mol cm^{-2})
c-P	80	0.9797	0.416	0.373	2.553	9.657
	90	0.9777	0.375	0.317	1.433	8.225
	95	0.9766	0.370	0.178	1.570	4.605
	100	0.9752	0.360	0.071	1.579	1.852
	105	0.9739	0.363	-0.045	0.906	-1.167

c-H	80	0.9223	0.483	0.096	1.600	2.627
	90	0.9237	0.434	0.242	0.627	6.655
	95	0.9243	0.425	0.140	0.439	3.835
	100	0.9246	0.413	0.115	0.327	3.162
	105	0.9249	0.393	0.113	-0.138	3.099

Hk	80	0.8797	0.504	0.300	3.571	8.645
	90	0.8787	0.455	0.361	2.371	10.406
	95	0.8780	0.443	0.225	2.764	6.480
	100	0.8771	0.442	0.183	2.261	5.281
	105	0.8762	0.426	0.155	1.952	4.484

Hp	80	0.8395	0.547	0.150	2.227	4.526
	90	0.8448	0.534	0.083	1.206	2.486
	95	0.8444	0.518	0.036	1.090	1.067
	100	0.8438	0.499	-0.116	1.444	-3.484
	105	0.8428	0.480	-0.128	0.804	-3.839

Çizelge 7.34 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımı için IGC ölçümlerinden Flory-Huggins göre bulunan çözücü-sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri $\chi_{1(23)}^\infty$, χ_{23} 'ün belirlenmesi için gerekli olan $(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ ve $(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ terimleri

Çözücü	t	$\chi_{1(23)}^\infty$	$(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0 \times 10^3$ (mol cm ⁻³)	$(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0 \times 10^3$ (mol cm ⁻³)
MA	80	0.720	-2.472	-2.197
	90	0.650	-3.222	-2.443
	95	0.605	-3.663	-2.784
	100	0.576	-3.684	-2.532
	105	0.525	-4.264	-3.074

EA	80	0.654	-1.860	-1.089
	90	0.563	-2.546	-1.689
	95	0.532	-2.542	-1.588
	100	0.507	-2.266	-1.211
	105	0.486	-2.460	-1.300

tBA	80	0.581	-0.246	-0.507
	90	0.333	-0.677	-0.829
	95	0.304	-0.798	-0.719
	100	0.296	-0.714	-0.405
	105	0.291	-0.896	-0.461

B	80	0.279	-4.054	-3.107
	90	0.226	-4.670	-3.414
	95	0.218	-4.247	-2.740
	100	0.216	-4.217	-2.339
	105	0.210	-4.621	-2.342

Çizelge 7.34'ün devamı (Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımı için IGC ölçümlerinden Flory-Huggins göre bulunan çözücü-sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri $\chi_{1(23)}^\infty$, χ_{23} 'ün belirlenmesi için gerekli olan $(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ ve $(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0$ terimleri)

Çözücü	t	$\chi_{1(23)}^\infty$	$(\chi_{1(23)}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0 \times 10^3$ (mol cm ⁻³)	$(\chi_{12}^\infty - \chi_{13}^\infty)/V_1^0 \times 10^3$ (mol cm ⁻³)
c-P	80	0.199	1.041	-0.361
	90	0.150	0.258	-0.627
	95	0.141	0.351	-0.243
	100	0.128	0.338	0.006
	105	0.127	-0.121	0.059

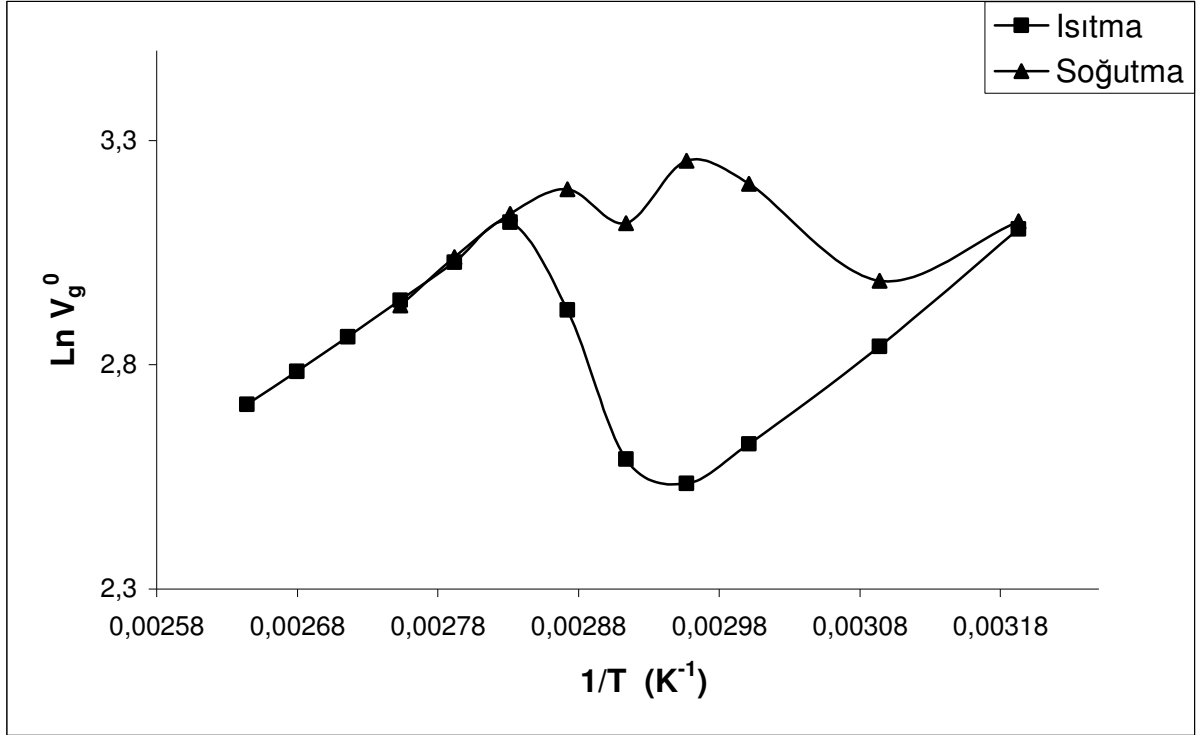
c-H	80	0.312	0.464	-0.037
	90	0.245	-0.212	-0.687
	95	0.227	-0.345	-0.579
	100	0.206	-0.425	-0.547
	105	0.178	-0.728	-0.744

Hk	80	0.276	1.679	0.307
	90	0.216	0.924	-0.136
	95	0.199	1.139	0.196
	100	0.192	0.839	0.110
	105	0.172	0.638	0.065

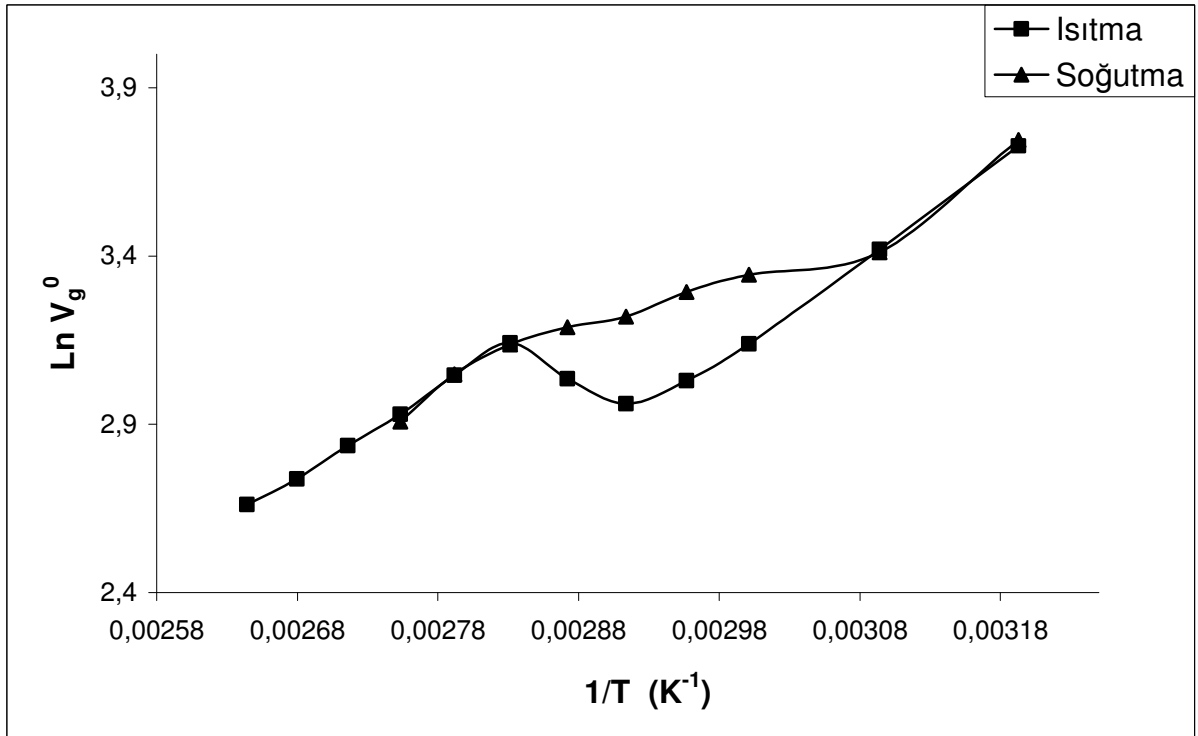
Hp	80	0.357	0.893	0.212
	90	0.313	0.365	0.021
	95	0.293	0.283	0.029
	100	0.269	0.408	0.375
	105	0.245	0.097	0.209

Çizelge 7.35 Prolongo ve Frooque-Deshpande metotlarına göre bulunan çözücünden bağımsız sıvı kristal-polimer etkileşim parametreleri, χ_{23}^T , χ_{23}

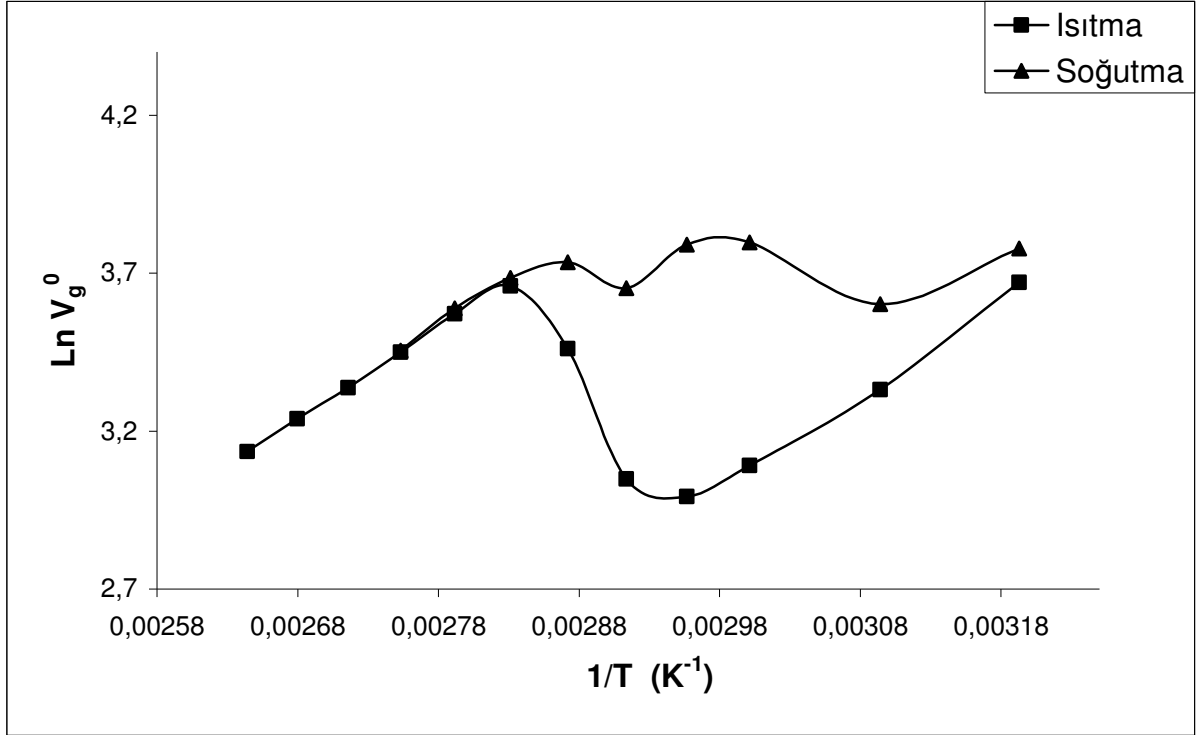
t	χ_{23}^T	χ_{23}
80	0.2233145	0.87121
90	0.2233145	0.87322
95	0.1595104	0.52509
100	0.0638804	0.17525
105	0.0319021	0.08782



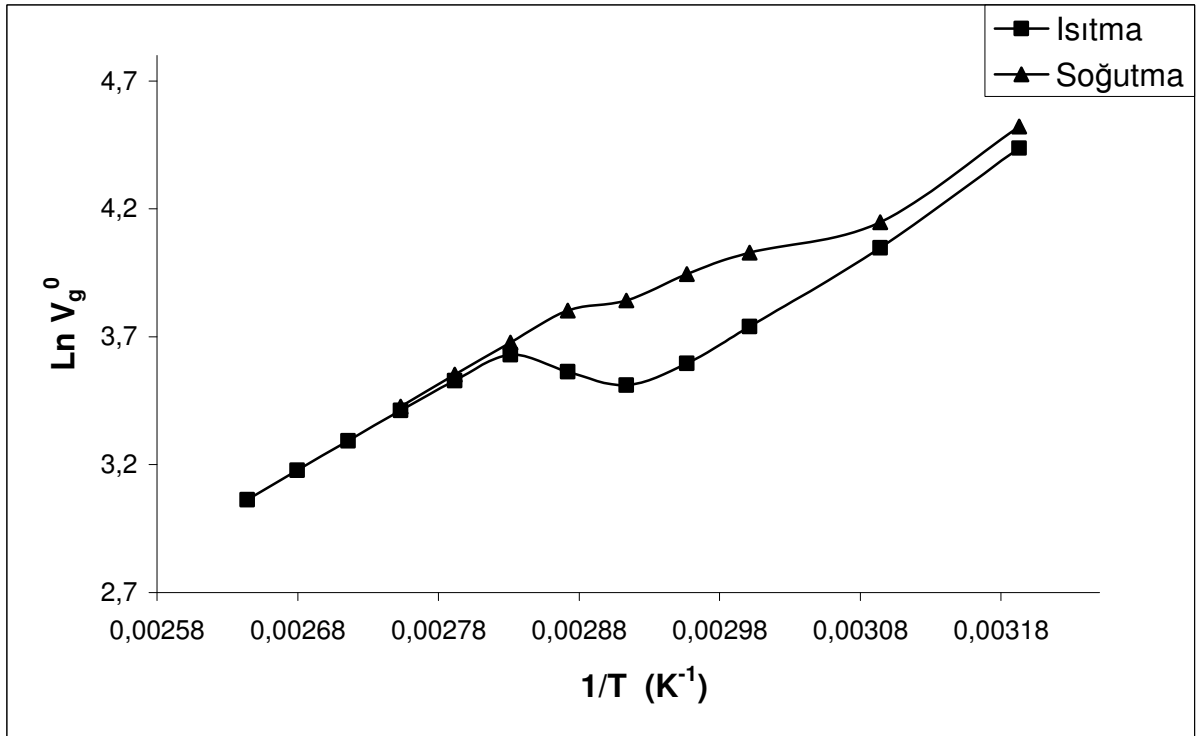
Şekil 7.1 DMBFIMF için MA'nın 40°C'den 105°C'ye ısıtılmasında ve 90°C'den 40°C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



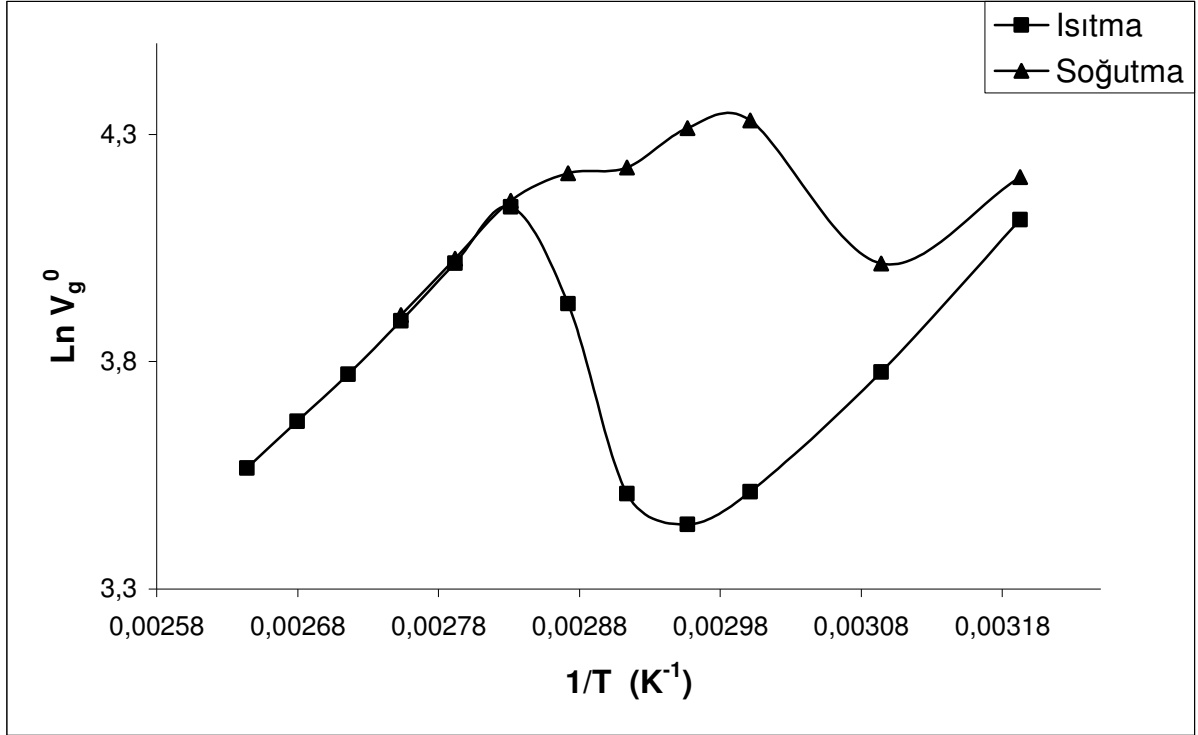
Şekil 7.2 Ağırılıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için MA'nın 40°C'den 105°C'ye ısıtılmasında ve 90°C'den 40°C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



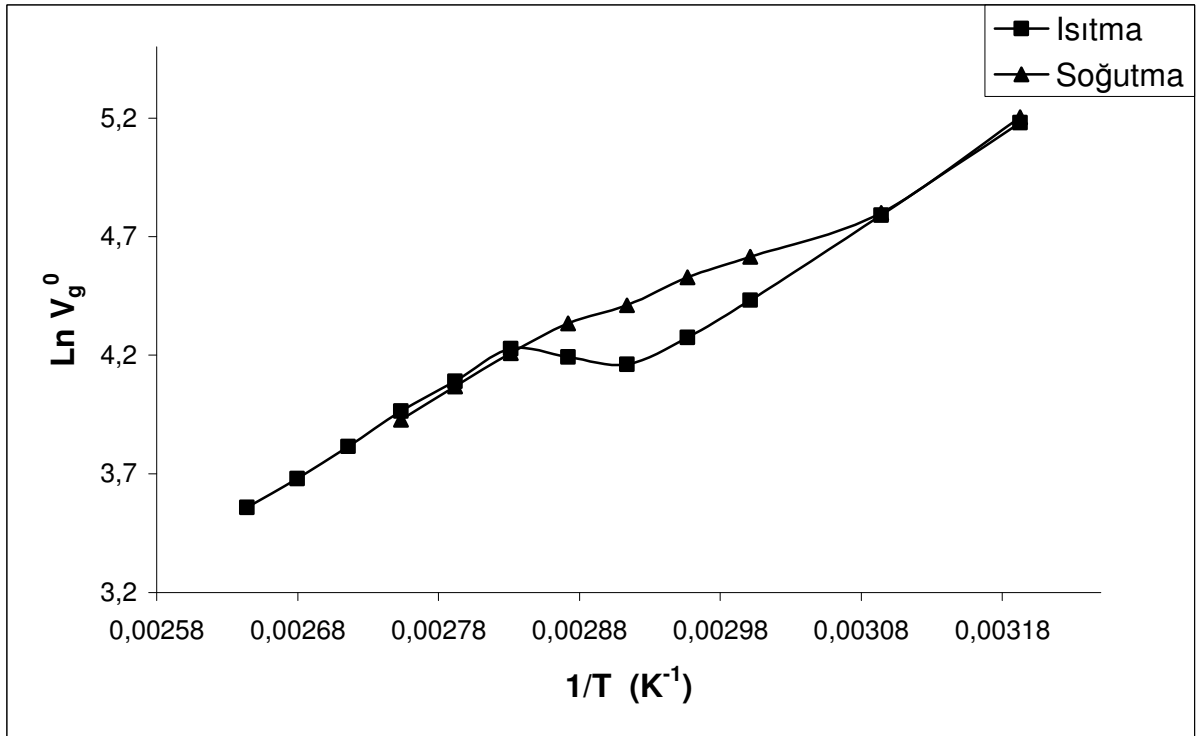
Şekil 7.3 DMBFIMF için EA'nın 40°C'den 105°C'ye ısıtılmasında ve 90°C'den 40°C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



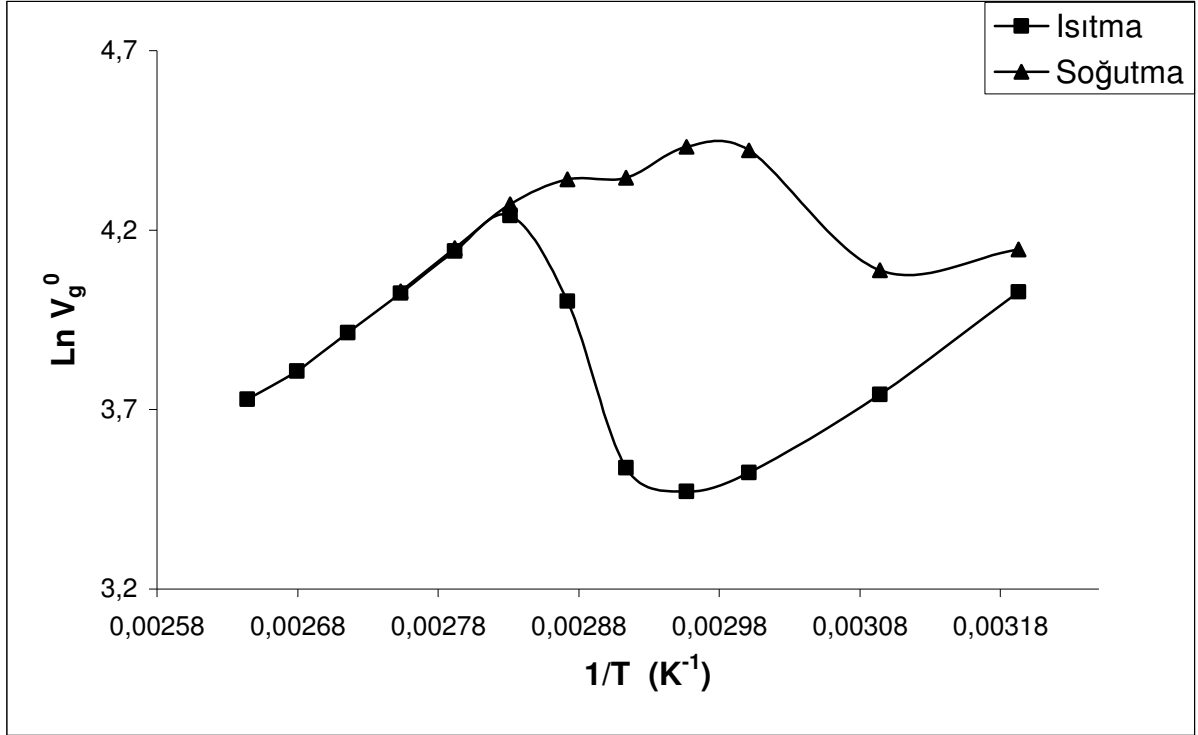
Şekil 7.4 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için EA'nın 40°C'den 105°C'ye ısıtılmasında ve 90°C'den 40°C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



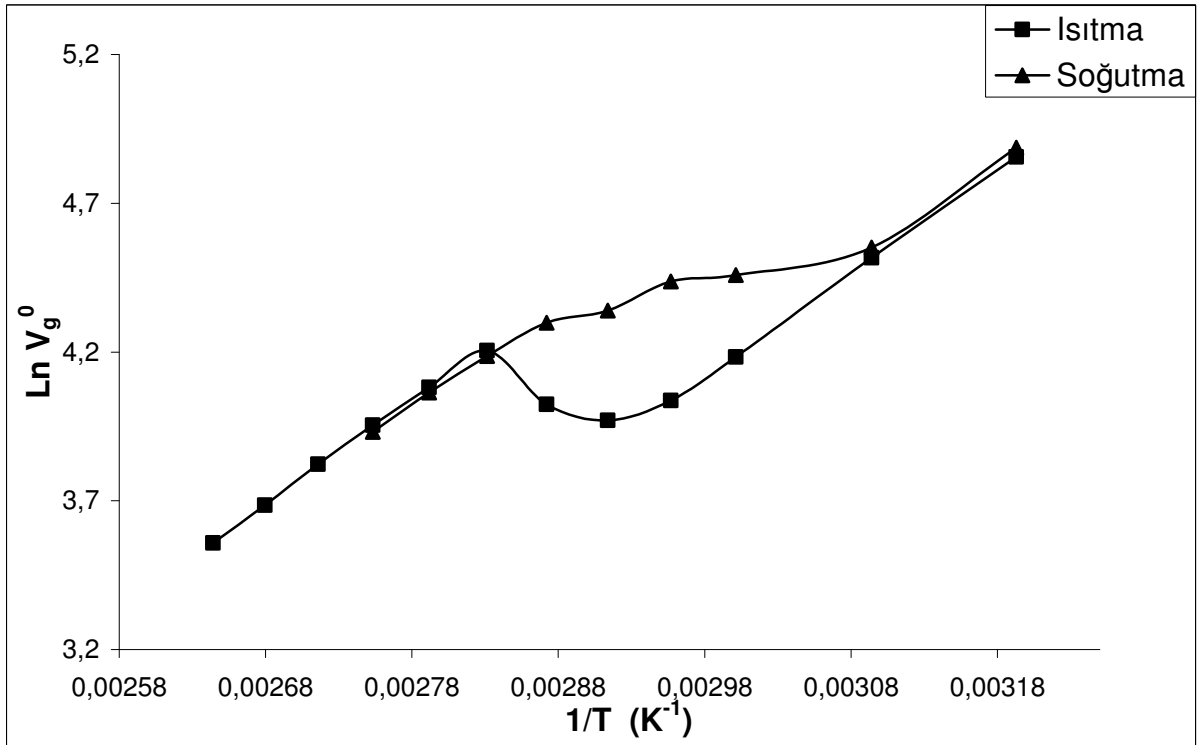
Şekil 7.5 DMBFIMF için tBA'ın 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



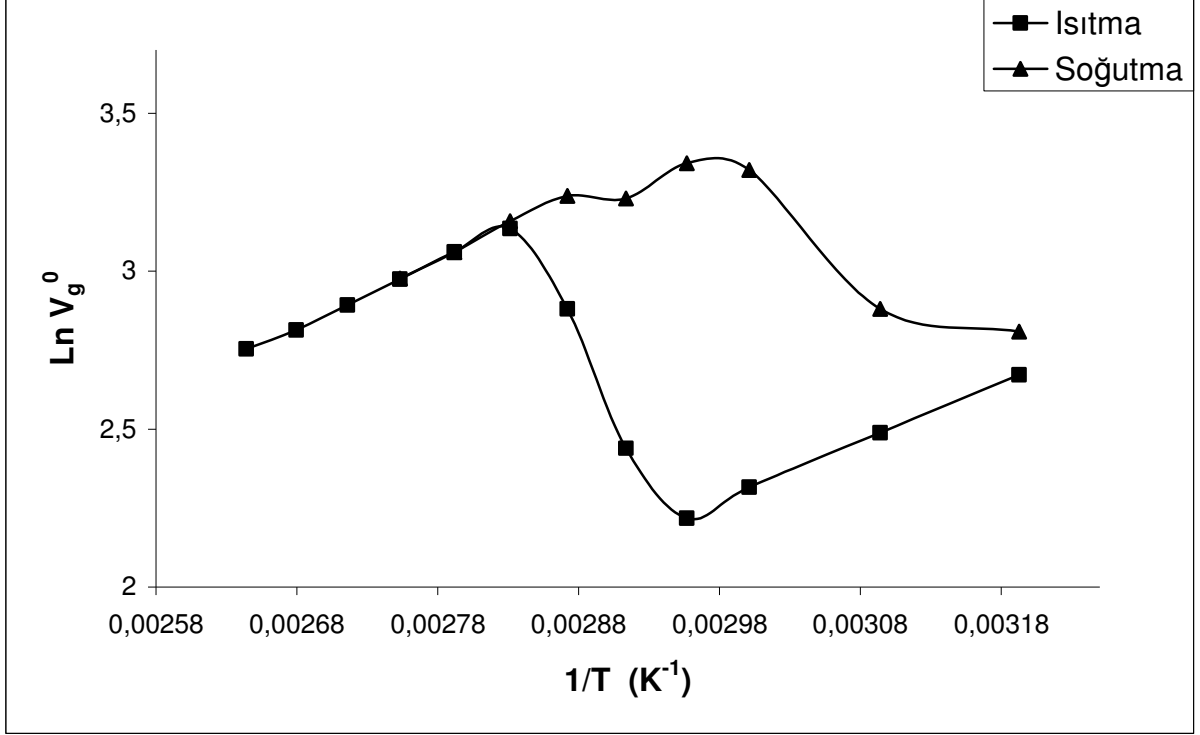
Şekil 7.6 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için tBA'ın 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



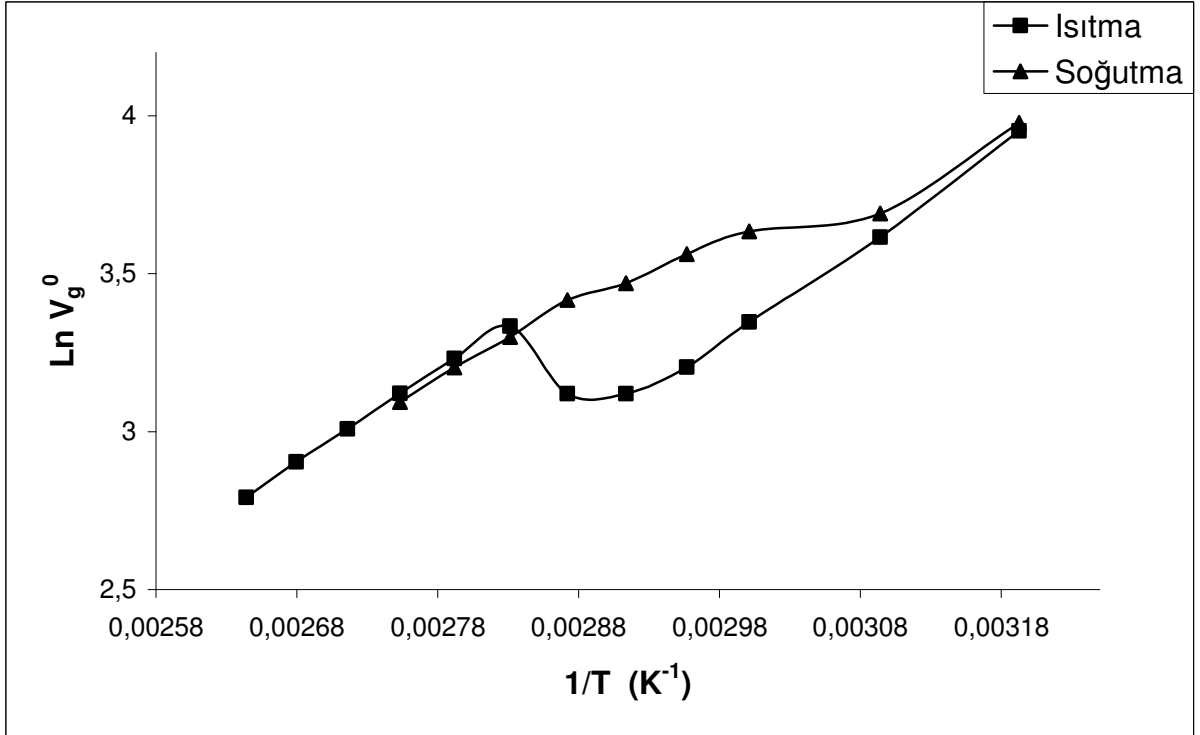
Şekil 7.7 DMBFIMF için B'in 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



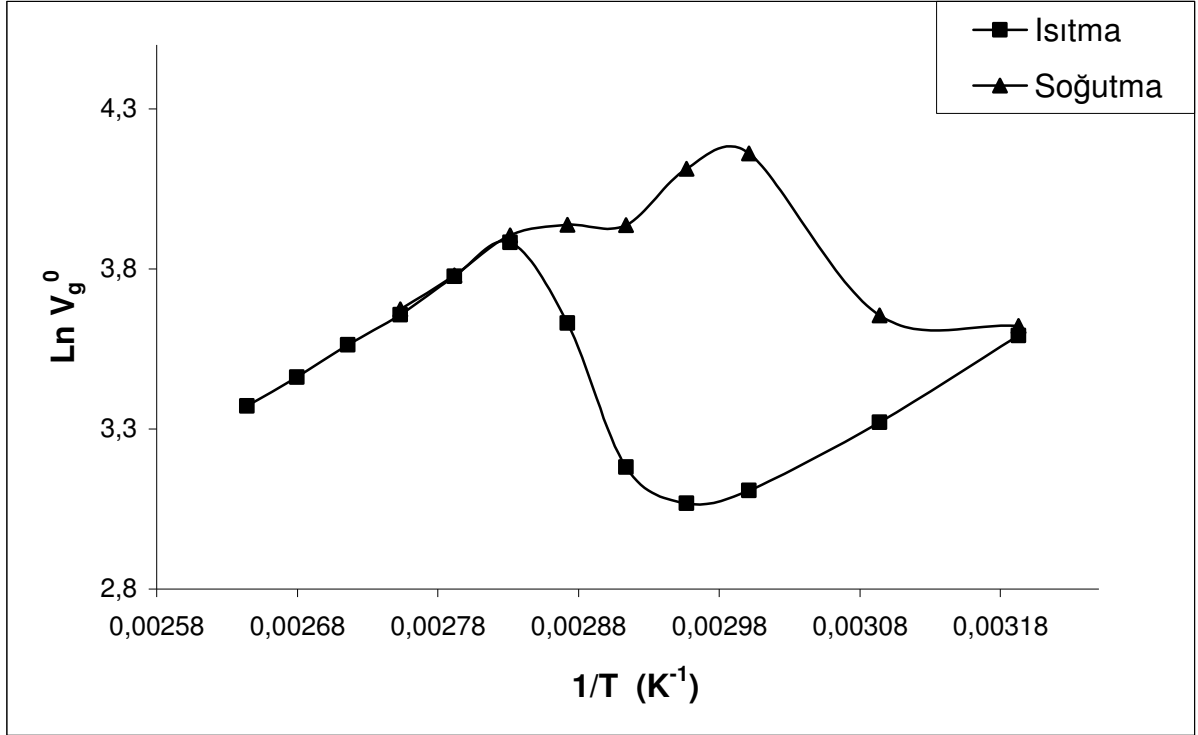
Şekil 7.8 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için B'in 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



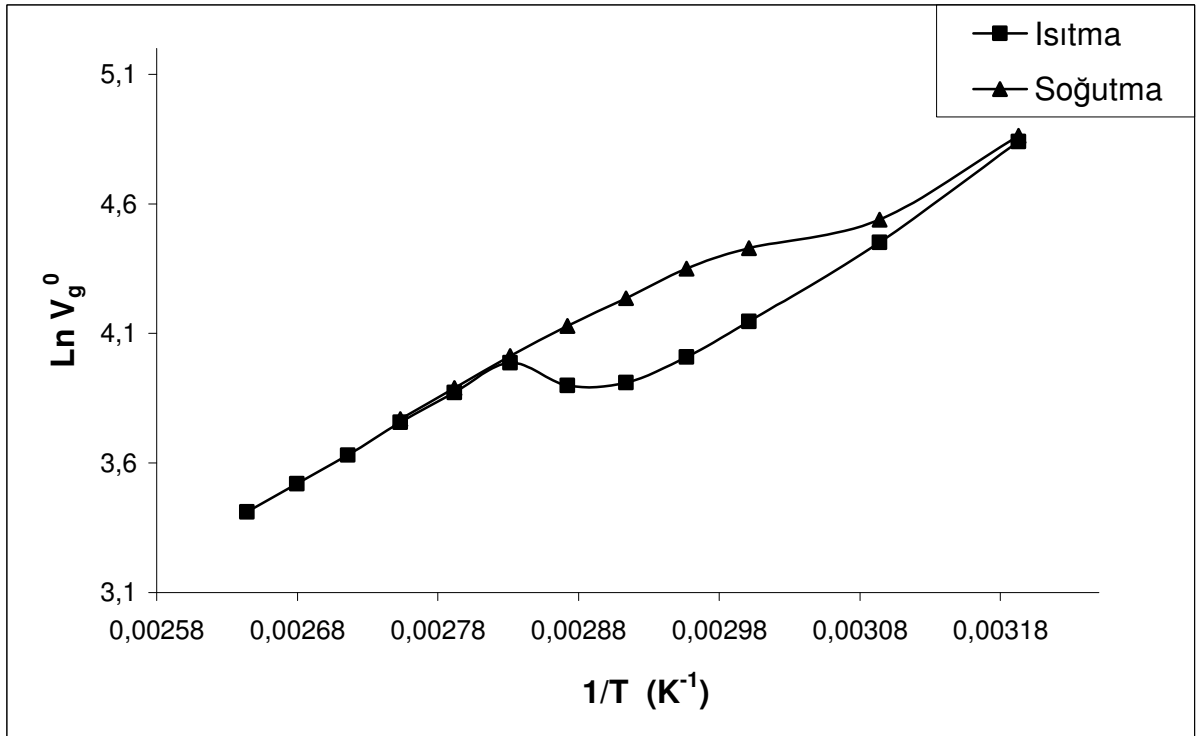
Şekil 7.9 DMBFIMF için c-P'ın 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



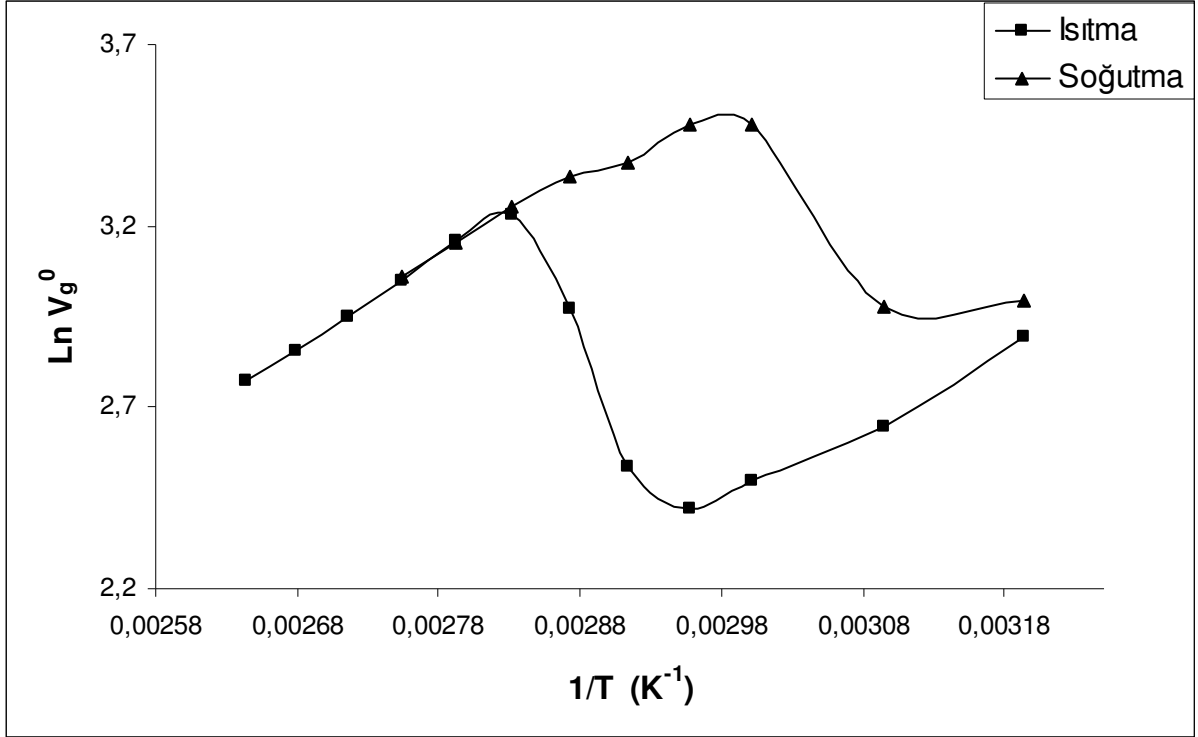
Şekil 7.10 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için c-P'ın 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



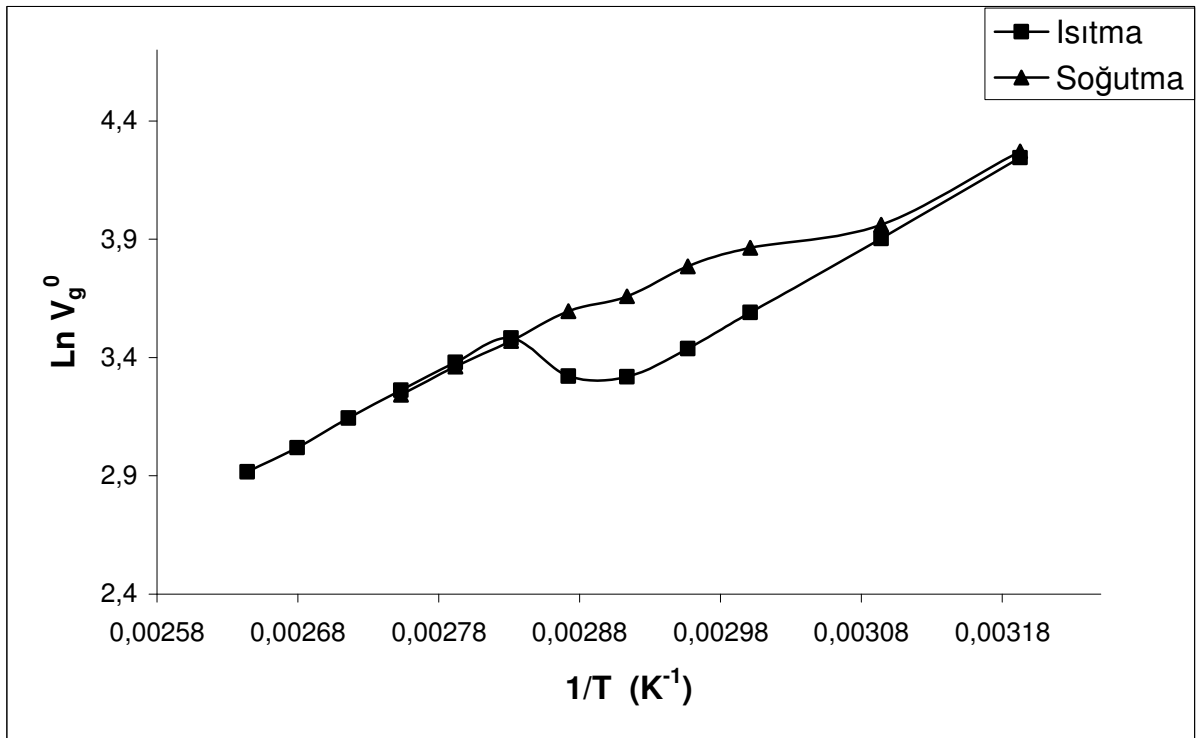
Şekil 7.11 DMBFIMF için c-H'ın 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



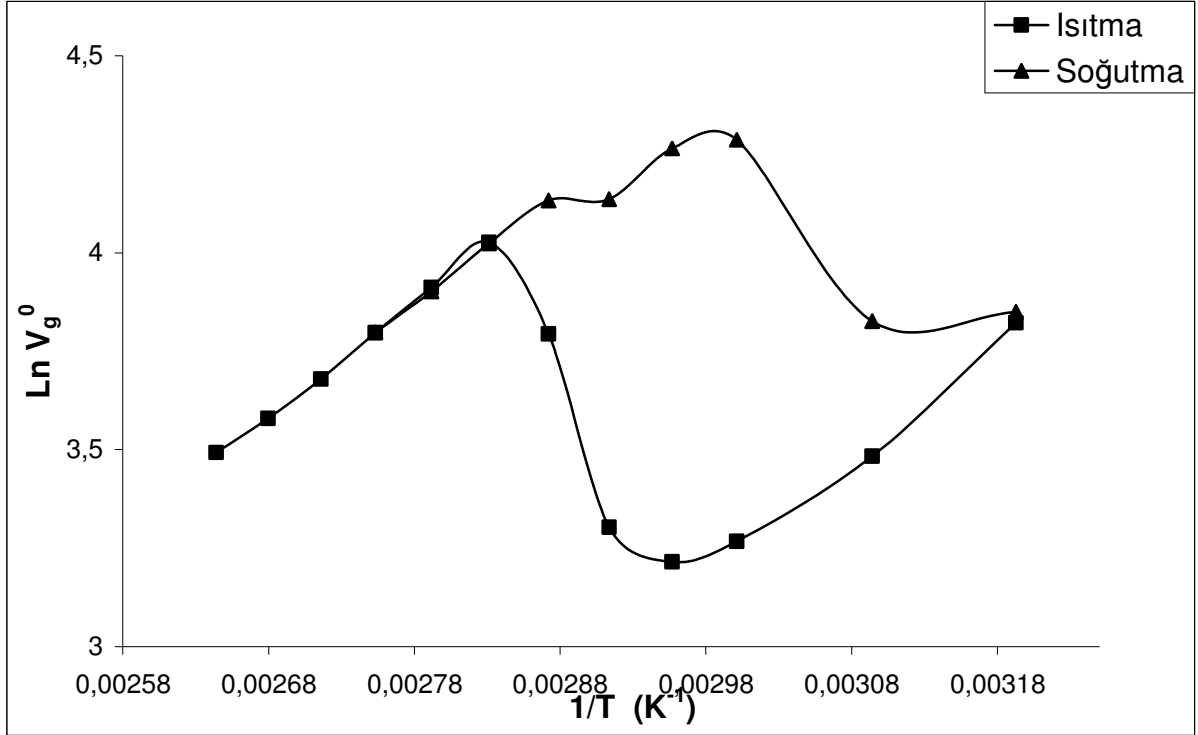
Şekil 7.12 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için c-H'ın 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



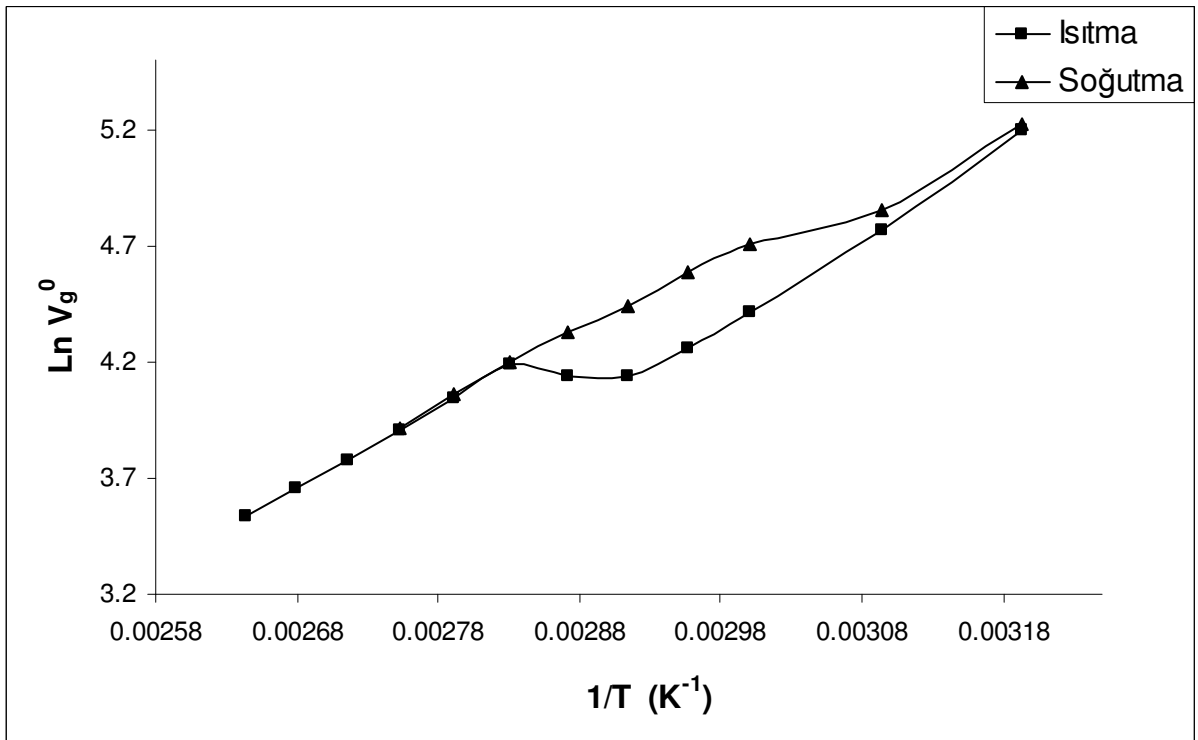
Şekil 7.13 DMBFIMF için Hk'ın 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



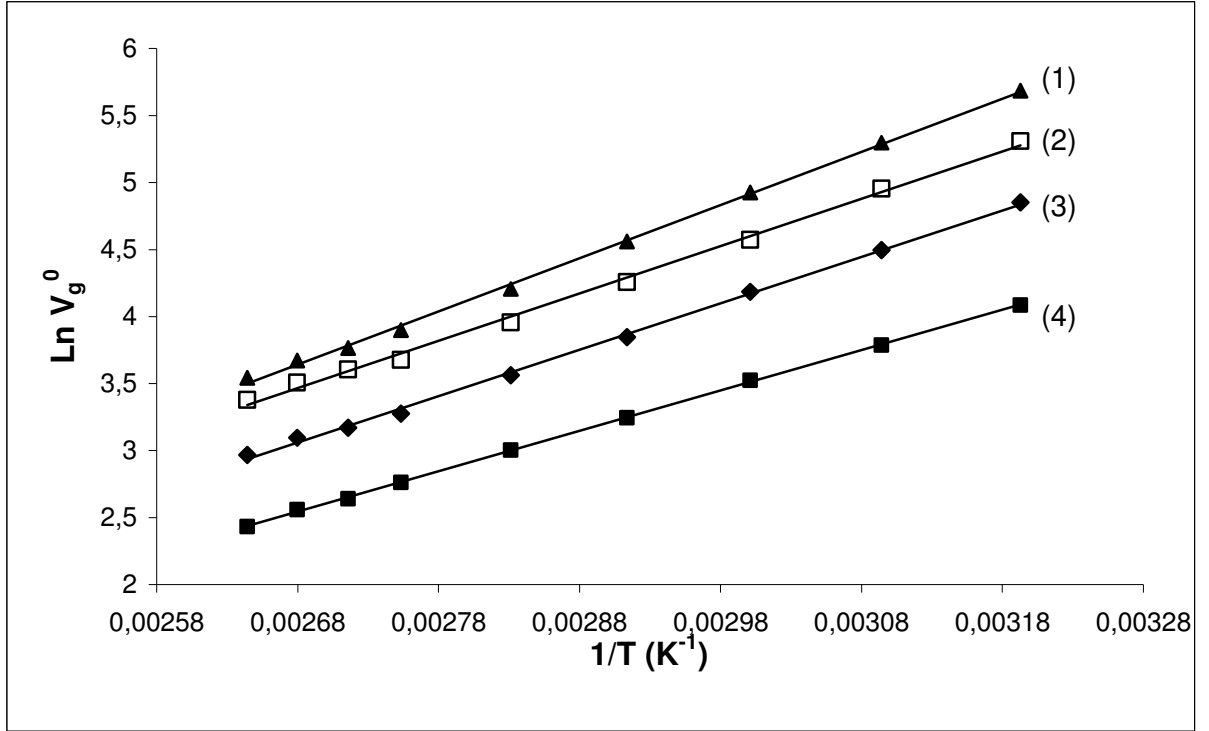
Şekil 7.14 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için Hk'ın 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



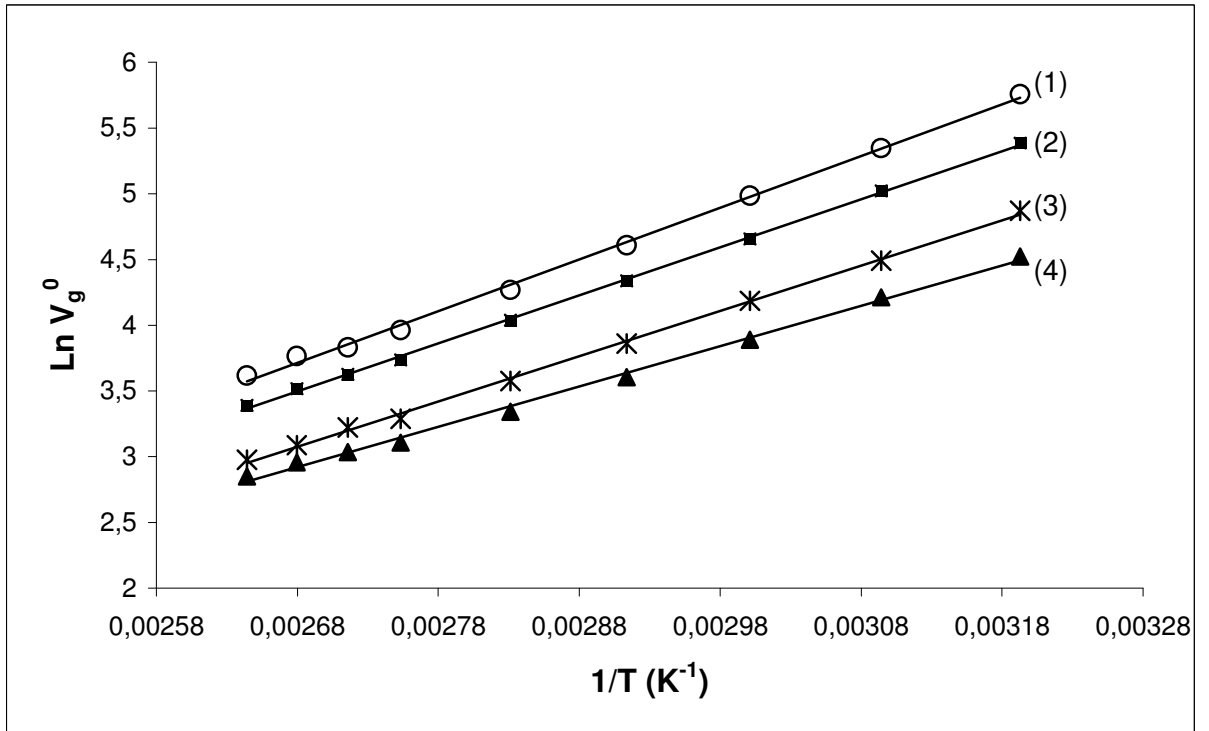
Şekil 7.15 DMBFIMF için Hp'ın 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



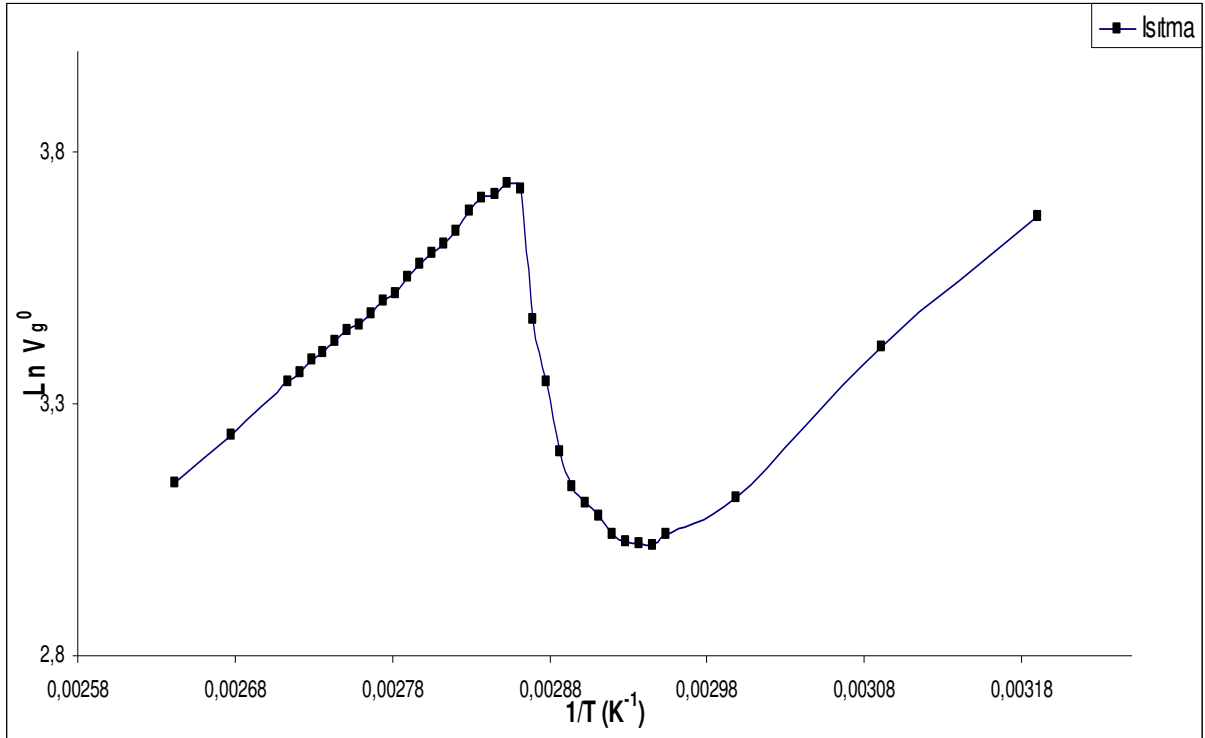
Şekil 7.16 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için Hp'ın 40⁰C'den 105⁰C'ye ısıtılmasında ve 90⁰C'den 40⁰C'ye soğutulmasındaki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının (LnV_g^0) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



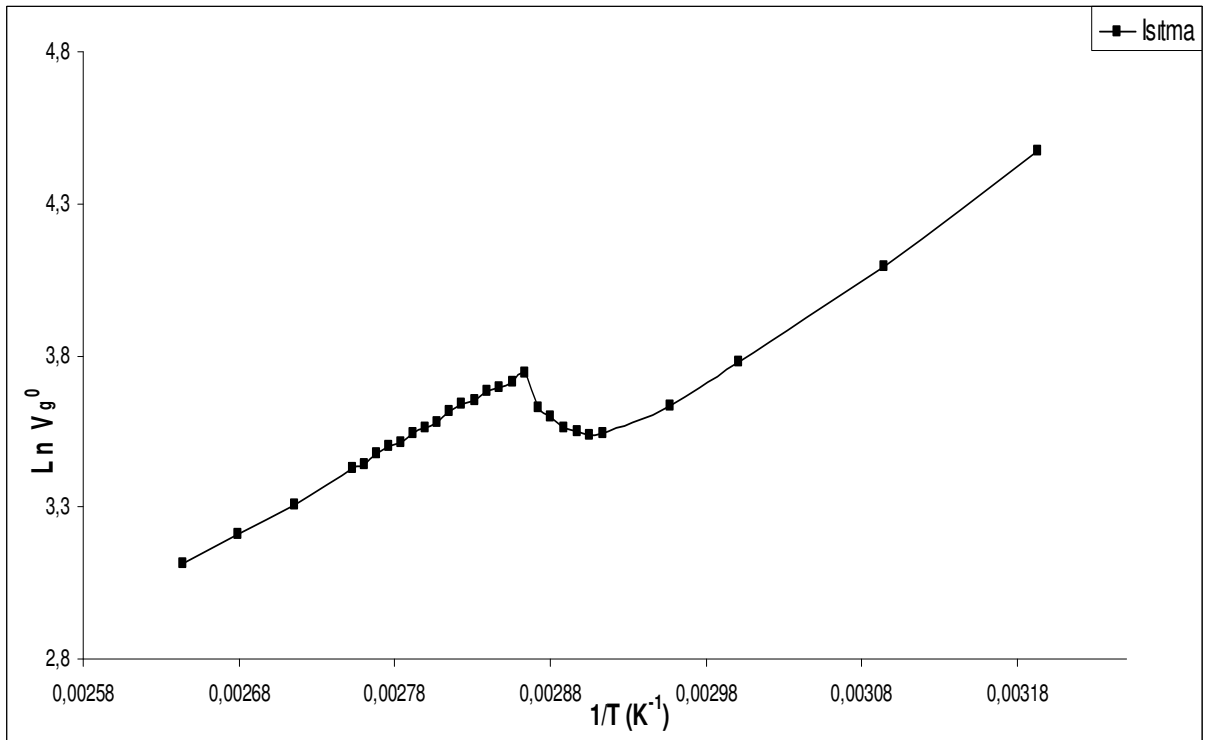
Şekil 7.17 HMS-013 için tBA (1), B (2), EA (3), MA (4)'nin spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



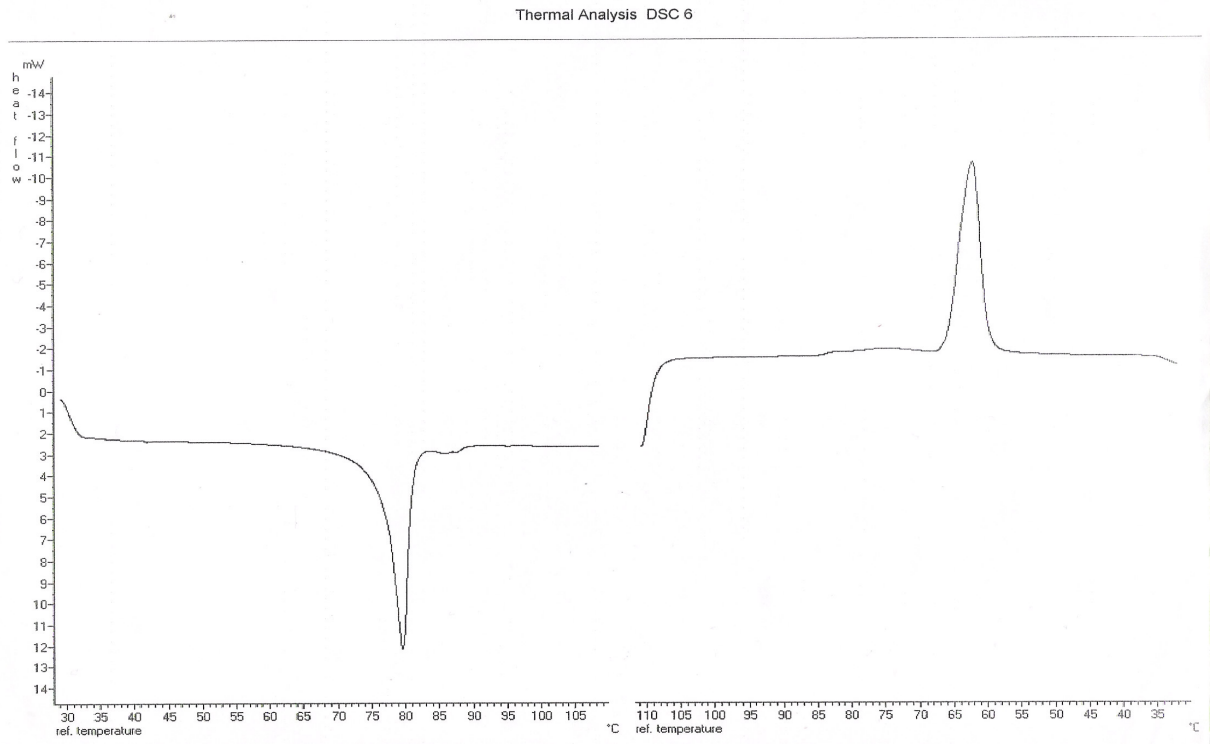
Şekil 7.18 HMS-013 için Hp (1), c-H (2), Hk (3), c-P (4) 'nin spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\ln V_g^0$) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



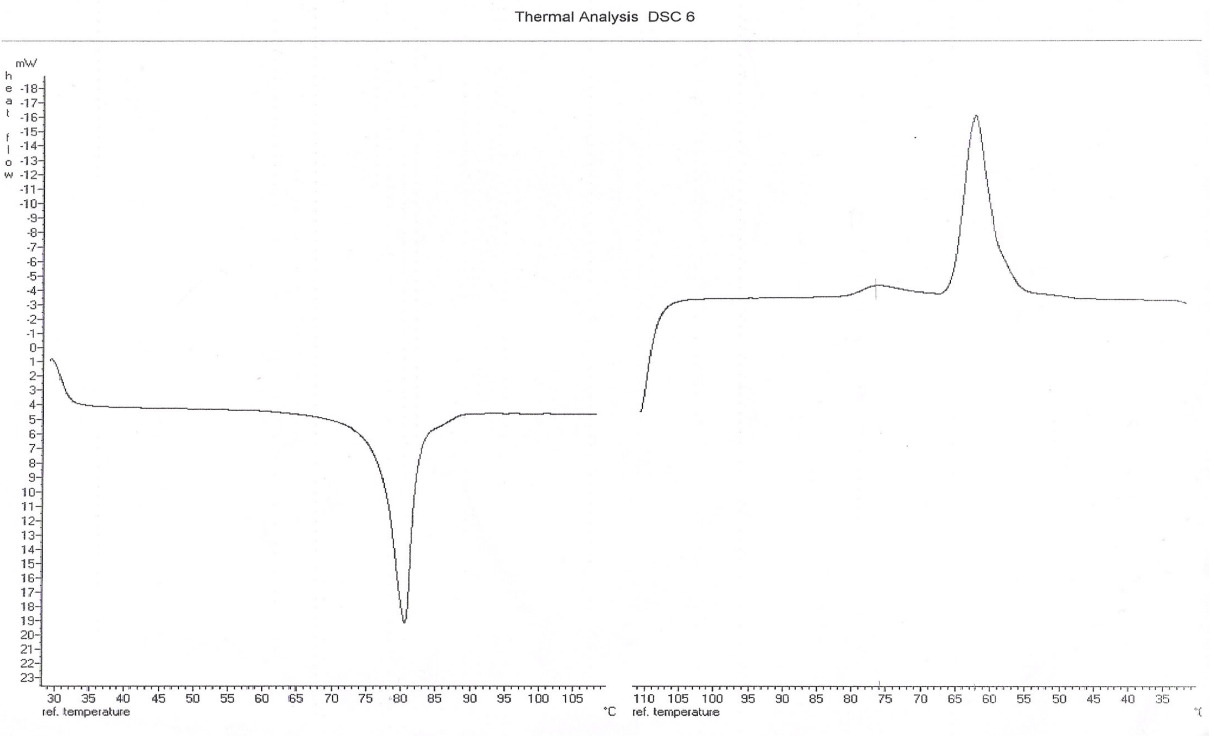
Şekil 7.19 DMBFIMF için EA'nın 40°C 'den 105°C 'ye ısıtılmasında daha sık sıcaklık bölgesindeki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\text{Ln}V_g^0$) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



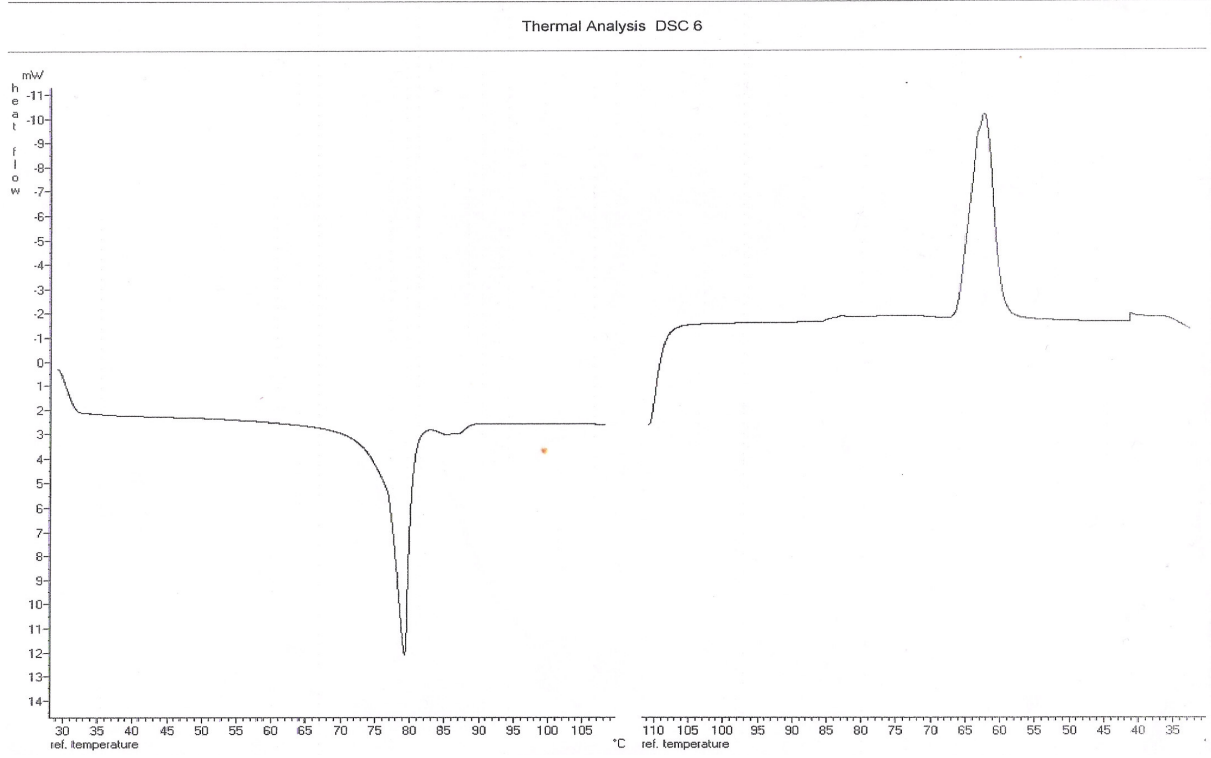
Şekil 7.20 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 için EA'nın 40°C 'den 105°C 'ye ısıtılmasında daha sık sıcaklık bölgesindeki spesifik alıkonma hacimlerinin logaritmasının ($\text{Ln}V_g^0$) mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi ($1/T$)



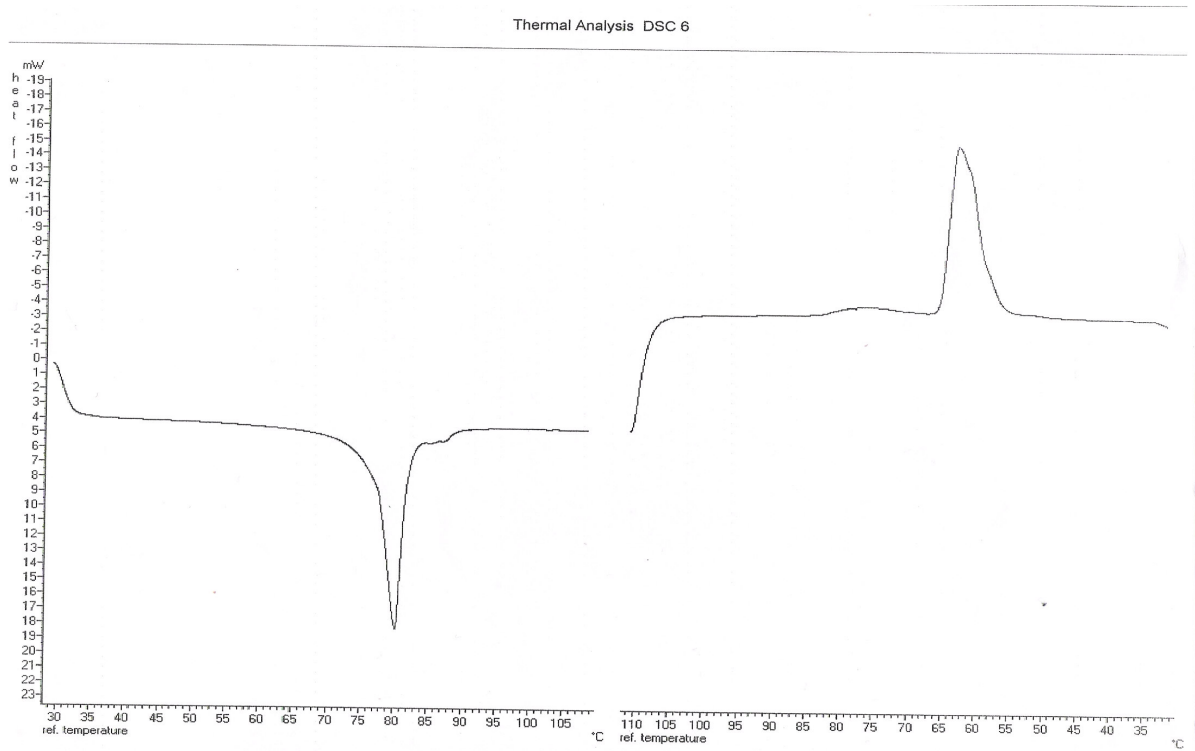
Şekil 7.21 DMBFIMF'nin ısınma ve soğumaya ait 1. DSC termogramı



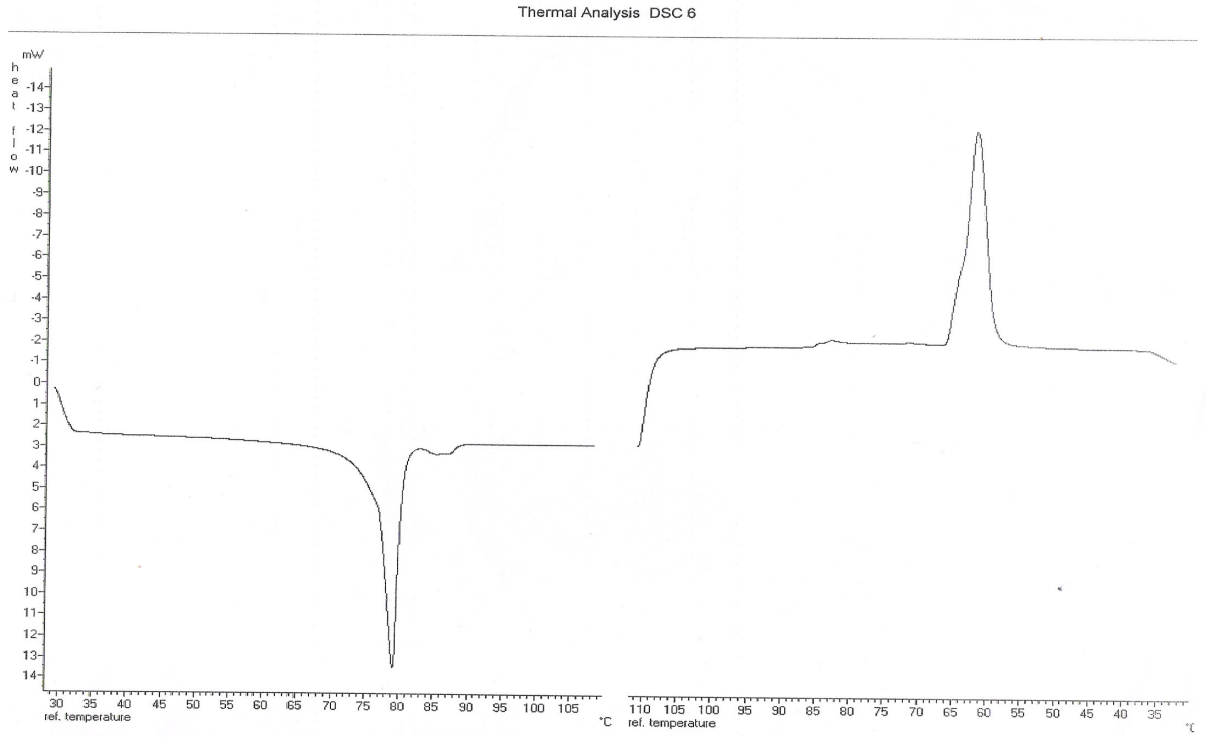
Şekil 7.22 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının ısınma ve soğumaya ait 1. DSC termogramı



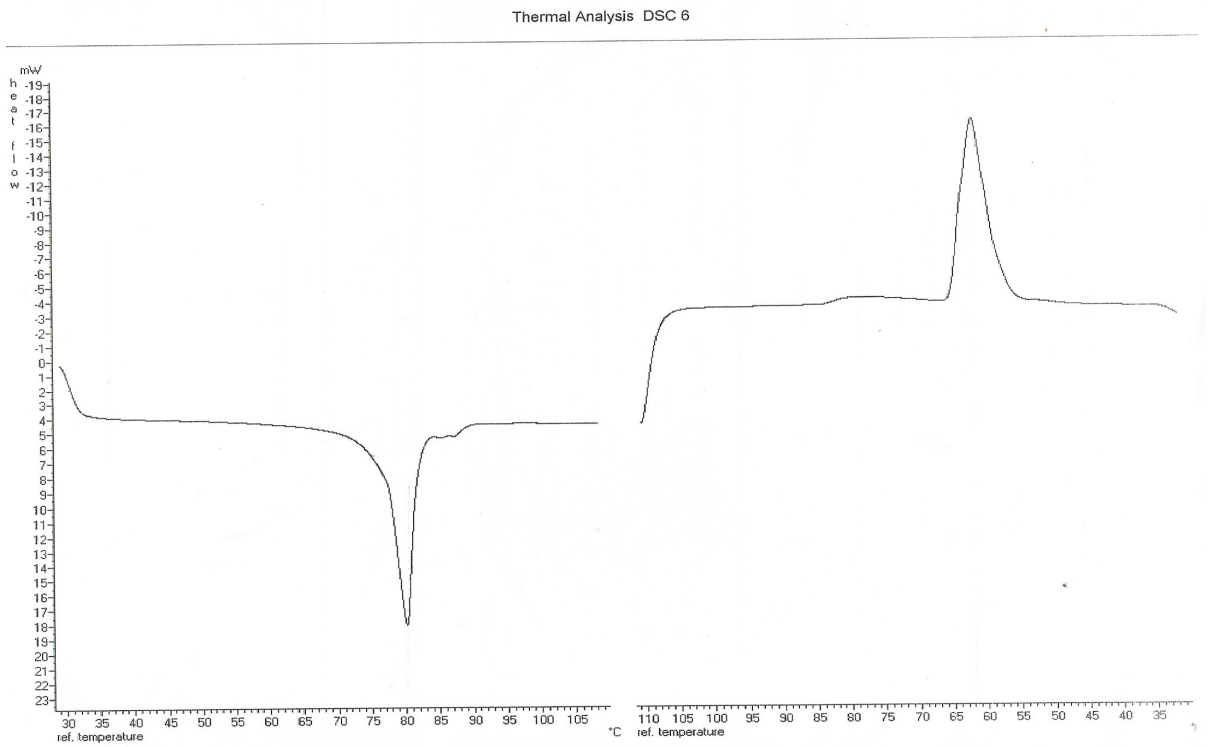
Şekil 7.23 DMBFIMF'nin ısıtma ve soğumaya ait 2. DSC termogramı



Şekil 7.24 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının ısıtma ve soğumaya ait 2. DSC termogramı



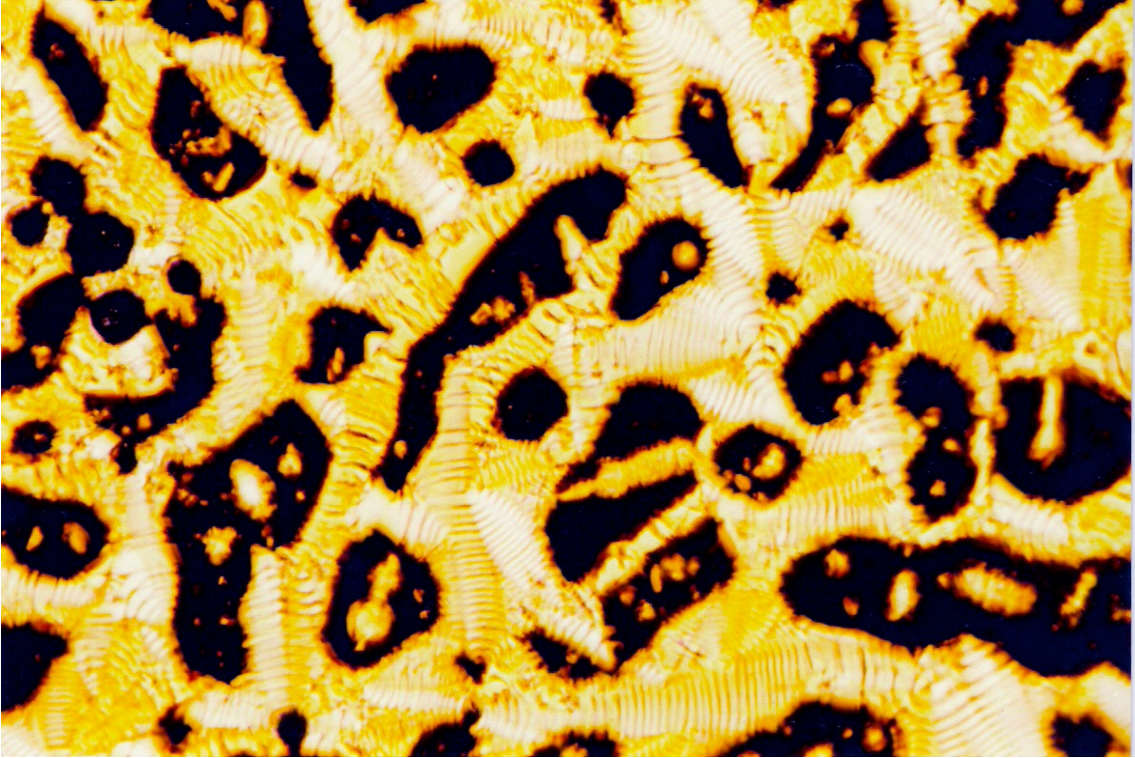
Şekil 7.25 DMBFIMF'nin ısınma ve soğumaya ait 3. DSC termogramı



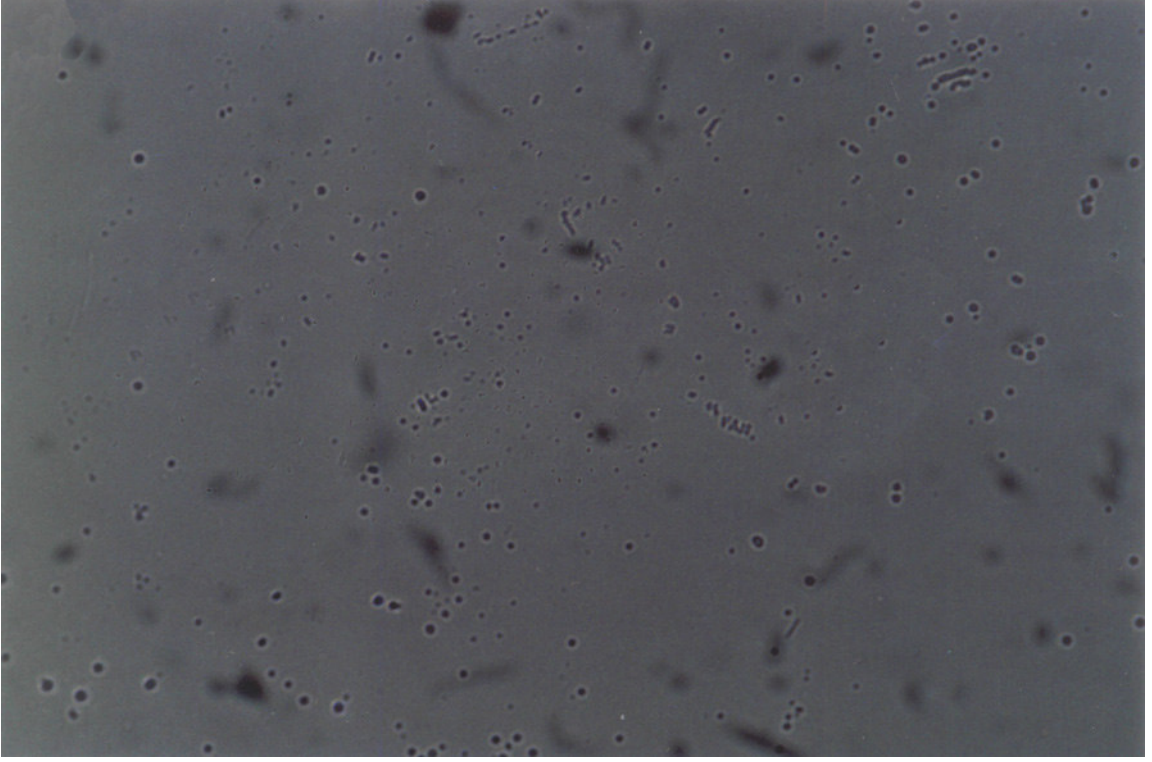
Şekil 7.26 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının ısınma ve soğumaya ait 3. DSC termogramı



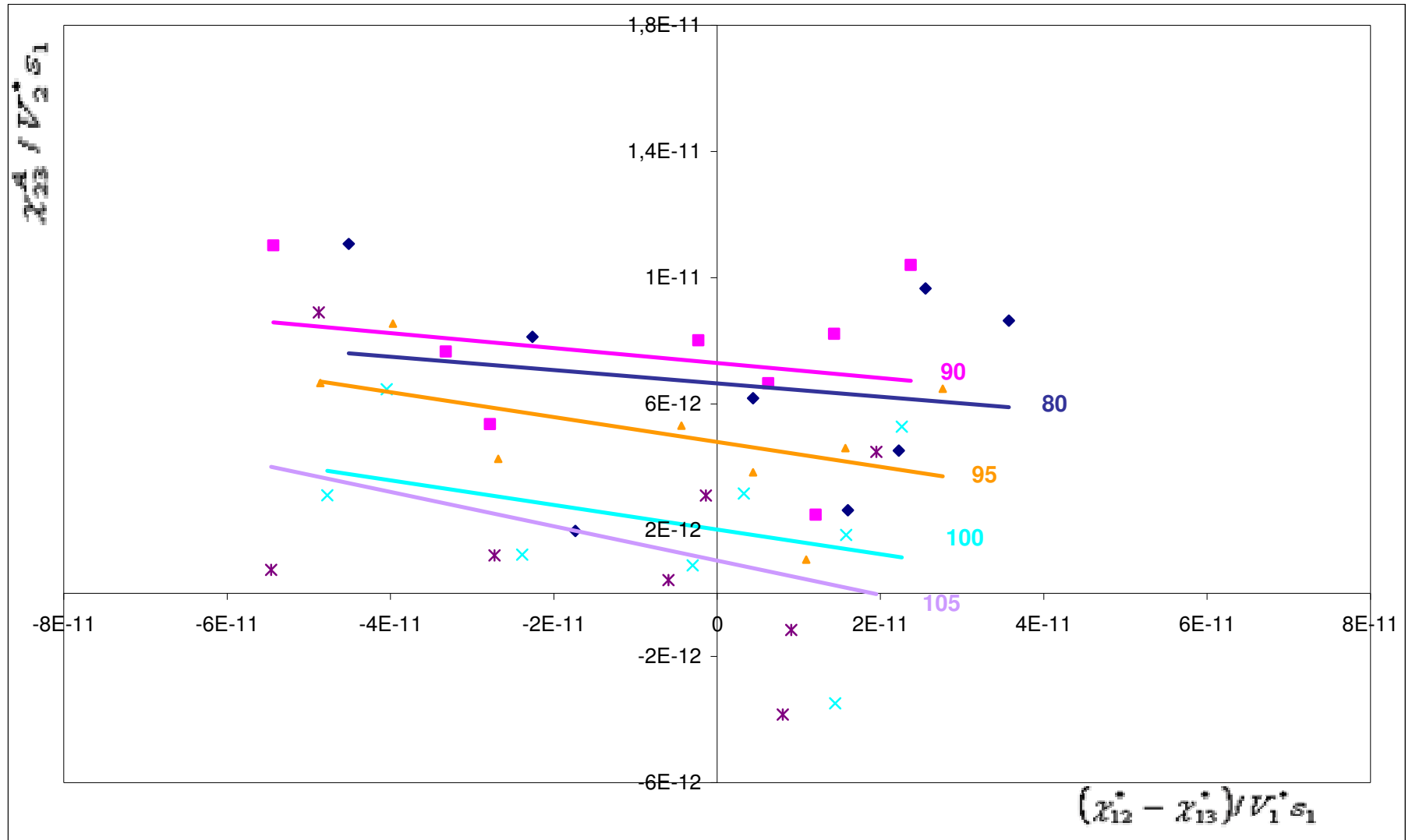
Şekil 7.27 DMBFIMF'nin polarizasyon mikroskopundaki tekstür fotoğrafı



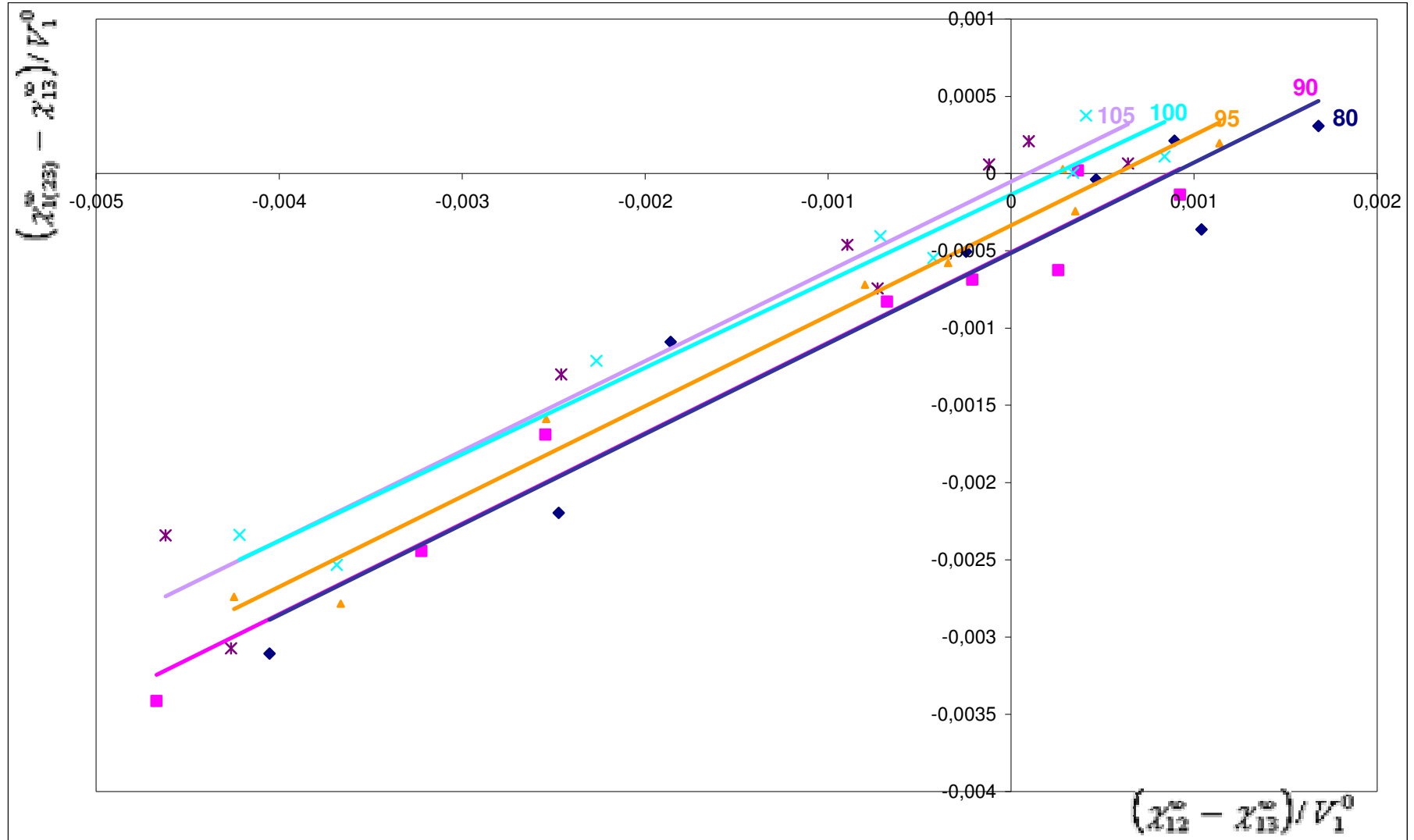
Şekil 7.28 Ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBFIMF/HMS-013 karışımının polarizasyon mikroskopundaki tekstür fotoğrafı



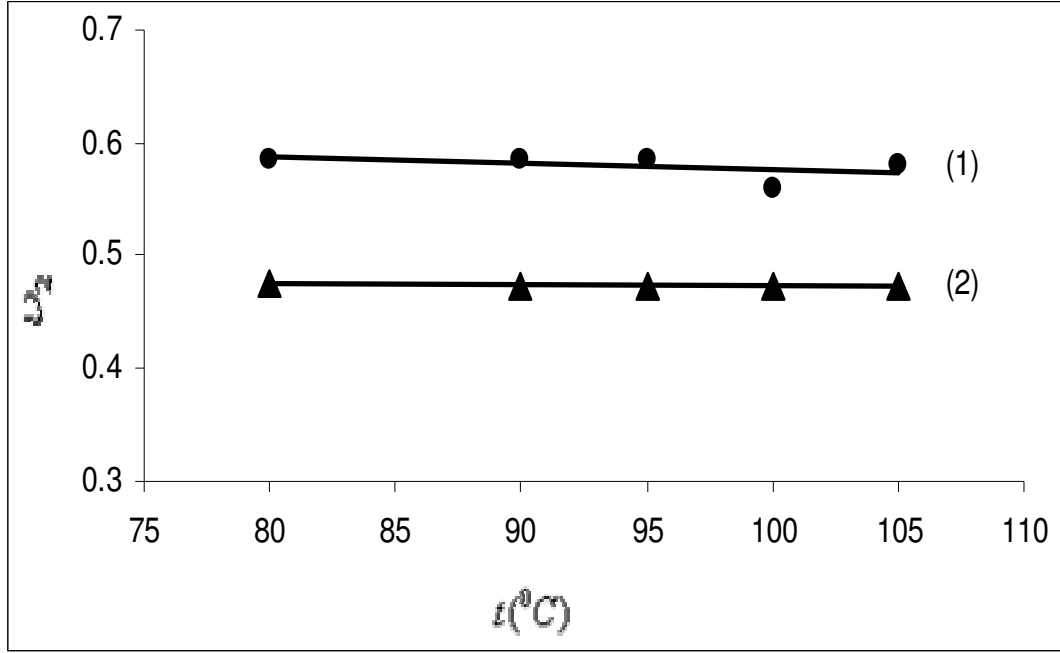
Şekil 7.29 HMS-013'ün polarizasyon mikroskopundaki fotoğrafı



Şekil 7.30 80-105⁰C sıcaklık aralığında ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBIMF/HMS-013 karışımının Prolongo metodu ile (5.26)'ya göre χ_{23}^T değerlerinin bulunması



Şekil 7.31 80-105⁰C sıcaklık aralığında ağırlıkça 50/50 bileşiminde hazırlanan DMBIMF/HMS-013 karışımının Farooque ve Deshpande metodu ile (5.28)'e göre χ_{23} değerlerinin bulunması



Şekil 7.32 Farooque ve Deshpande metoduna göre eğimden bulunan DMBFIMF'nin etkin değişim hacim fraksiyonu (1) ile başlangıçta teorik olarak hesaplanmış hacim fraksiyonunun (2) sıcaklıkla değişimi

KAYNAKLAR

Baysal, B., (1994), Polimer Kimyası, ODTÜ Basın İşliği, Ankara.

Bolvari, A. E., Ward, T.C., Koning, P. A. ve Sheehy, D. P., (1989), "Experimental Techniques for Inverse Gas Chromatography", In : Llod, D. R., Ward, T. C., Schreiber, H.P., ve Pizana, C.C. (Ed), Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials, ACS Symposium Series, Chepter 2, 12-19.

Braun, J. M. ve Guillet, J. E., (1976), "Study of Polymers by Inverse Gas Chromatography", Adv. Polym. Sci., 21, 107.

Collings, P. J. ve Hird, M., (2001), Introduction to Liquid Crystals, Taylor & Francis, London.

Conder, J. R. ve Young, C. L., (1979), Physicochemical Measurements by Gas Chromatography, Wiley, New York.

Coşkun, N. ve Aydınöğlu, N., (2004), "Termotropik Sıvı Kristal Bileşiklerinin Elde Edilme Yöntemleri", Bitirme Ödevi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, İstanbul.

Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiress, H. W. ve Vill, V., (1998), Handbook of Liquid Crystals, 2A, Weinhein.

Dipaola-Baranyi, G., (1989), "Thermodynamics of Polymer Blends by Inverse Gas Chromatography", In : Llod, D. R., Ward, T. C., Schreiber, H.P., ve Pizana, C.C. (Ed), Inverse Gas Chromatography Characterization of Polymers and Other Materials, ACS Symposium Series, Chepter 9,108-120.

Farooque, A. M. ve Deshpande, D. D., (1992), "Studies of Polystyrene Polybutadiene Blend System by Inverse Gas Chromatography", Polymer, 33 (23) : 5005-5018.

Gray, D.G., (1977), "Gas Chromatographic Measurements of Polymer Structure and Interactions", In : Jenkins, A.D. (Ed), Progress in Polymer Science, Rergamon Press, 5:1,1-60.

Guillet, J. E., (1973), "In New Developments in Gas Chromatography", In : Purnel J. H. (Ed), Progress in Gas Chromatography, Wiley-Interscience, New York, 187-235.

Hazar, B., (1993), Polimer Teknolojisi, Karadeniz Teknik Üniversitesi Basımevi, Trabzon.

Kumar, S., (2001), Liquid Crystals : Experimental Study of Physical Properties and Phase Transitions, Cambridge University Press, New York.

Littlewood, A. B., 1970, "Gas Chromatography", Academic Pres, Mc Graw-Hill, New York, 4-9.

Manda, B. M., Bhattacharya, C. ve Bhattacharya, S. N., (1989), "Thermodynamic Characterization of Binary Polymer Blends by Inverse Gas Chromatography", J. Macromol.

Sci. Chem., A26(1),175-212.

Prolongo, M. G., Masegosa, R. M. ve Horta, A., (1989), "Polymer-Polymer Interaction Parameter in the Presence of a Solvent", Am. Chem. Soc., Macromolecules, 22, 11, 4346-4351.

Price, G. J., Hickling S. J., Shillcock, I. M., (2002), "Applications of Inverse Gas Chromatography in the Study of Liquid Crystalline Stationary Phases", Journal of Chromatography A, 969, 193-205.

Sage, I., (1990), Ullmann's Encyclopedia, A 15.

Saraç, A., Cankurtaran, Ö. ve Karaman F. Y., 2004, "Determination of Crystallinity and Thermodynamical Interactions Parameters of Polycaprolactone with Some Solvents by Gas Chromatography", Macromol. Symp., 217,301-306.

Saraç, A., Şakar, D., Cankurtaran, Ö. ve Karaman F. Y., (2005), "The Ration of Crystallinity and Thermodynamical Interactions of Polycaprolactone with Some Aliphatic Esters and Aromatic Solvents by Inverse Gas Chromatography", Polymer Bulletin 53, 349-357.

Shibaev, V. P., Lam, L., (1994), Liquid Crystalline and Mesomorphic Polymers, Springer-Verlag, New York.

Shillcock, I. M. ve Price, G.J., (2003), "Inverse Gas Chromatography study of Poly(dimethyl siloxane)-Liquid Crystal Mixtures", Polymer, 44:1027-1034.

Şenvar, C., (1985), Fizikokimya Cilt IV: Kimyasal Kinetik ve Makromoleküller, Avcıol Matbaası, İstanbul.

Türe, A., (2002), Polykaprolakton ve Polikaprolakton / Poli(p-klorostiren) Karışımının Ters Gaz Kromatografisi ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Vilcu, A. ve Leca, M., (1990), "Polymer Thermodynamics by Gas Chromatography", In : Studies in Polymer Science 4, co-eds. Editura Academics Romane and Elsevier Science Publishers, Elsevier, Amsterdam.

Walsh, D. J. ve Rostami, S., (1985), "The Miscibility of High Polymers : The Role of Specific Interactions", Adv. Polym. Sci., 70, 19, 169.

Wang, X. ve Zhou, Q., (2004), Liquid Crystalline Polymers, World Scientific Printers (S) Pte Ltd, Singapore.

INTERNET KAYNAKLARI

- [1] http://w3.balikesir.edu.tr/~taner/dersler/polimer_kimyasi/
- [2] <http://vizyon2023.tubitak.gov.tr/stratejikteknoloji/malzeme.pdf>
- [3] www.eng.ox.ac.uk/lc/research/introg.html#history
- [4] www.lci.kent.edu/lc_history.html
- [5] <http://www.epson.com.tr/whatsnew/tecno/proiettori.htm>
- [6] www.tfe.gatech.edu/faculty/mohan/leweb/page3.html
- [7] <http://www.eng.ox.ac.uk/lc/>
- [8] <http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/hindex.html>
- [9] <http://www.emdchemicals.com/optics/PDLC%20brochure.pdf>
- [10] <http://www.phy.davidson.edu/StuHome/BeDenius/liqcry/pdlc.htm>
- [11] <http://www.kentdisplays.com>

EKLER

Ek 1 Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan çözücülerin molar hacimleri, V_1^0 , buhar basınçları, P_1^0 , gaz halindeki çözücülere ait ikinci virial katsayıları, B_{11} , çözücülerin karakteristik hacimleri, V_1^* ve termal genişleme katsayıları, α

Ek 2 DMBFIMF ve HMS-013'ün çeşitli sıcaklıklardaki spesifik hacimleri, v_2 , v_3 ve karakteristik hacimleri, V_2^* , V_3^*

Ek 1 Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan çözücülerin molar hacimleri, V_1^0 , buhar basınçları, P_1^0 , gaz halindeki çözücülere ait ikinci virial katsayıları, B_{11} , çözücülerin karakteristik hacimleri, V_1^* ve termal genişleme katsayıları, α

Çözücü	t	P_1^0	V_1^0	B_{11}	V_1^*	α
MA	80	2.08	86.96	-802.38	60.95	0.001717
	90	2.76	88.46	-747.56	60.92	0.001815
	95	3.17	89.28	-722.29	60.97	0.001863
	100	3.61	90.11	-698.30	61.04	0.001909
	105	4.10	91.00	-675.49	61.16	0.001954

EA	80	1.09	106.97	-1125.60	74.81	0.001735
	90	1.48	108.81	-1046.32	75.02	0.001805
	95	1.72	109.77	-1009.93	75.17	0.001839
	100	1.98	110.77	-975.48	75.35	0.001872
	105	2.27	111.80	-942.79	75.56	0.001904

tBA	80	0.49	138.19	-1541.09	97.88	0.001632
	90	0.82	140.41	-1428.07	98.13	0.001692
	95	0.98	141.57	-1376.45	98.31	0.001721
	100	1.13	142.76	-1327.72	98.53	0.001749
	105	1.28	144.00	-1281.63	98.77	0.001776

B	80	0.99	95.47	-979.83	70.08	0.001368
	90	1.34	96.79	-915.56	70.01	0.001432
	95	1.54	97.48	-886.06	70.01	0.001463
	100	1.77	98.18	-858.11	70.03	0.001493
	105	2.02	98.90	-831.60	70.07	0.001522

Ek 1'in devamı (Etkileşim parametrelerinin hesaplanmasında kullanılan çözücülerin molar hacimleri, V_1^0 , buhar basınçları, P_1^0 , gaz halindeki çözücülere ait ikinci virial katsayıları, B_{11} , çözücülerin karakteristik hacimleri, V_1^* ve termal genişleme katsayıları, α)

Çözücü	t	P_1^0	V_1^0	B_{11}	V_1^*	α
c-P	80	2.47	102.83	-760.26	72.38	0.001682
	90	3.21	104.59	-713.57	72.81	0.001724
	95	3.63	105.51	-691.91	73.06	0.001744
	100	4.09	106.50	-671.26	73.37	0.001763
	105	4.59	107.46	-651.55	73.66	0.001782

c-H	80	0.97	116.50	-1084.20	86.75	0.001272
	90	1.30	118.15	-1015.60	86.34	0.001361
	95	1.50	119.01	-983.98	86.19	0.001404
	100	1.71	119.89	-953.97	86.08	0.001445
	105	1.96	120.80	-925.43	86.01	0.001486

Hk	80	1.40	143.54	-1197.69	99.95	0.001771
	90	1.85	146.14	-1113.94	100.30	0.001844
	95	2.12	147.50	-1075.48	100.55	0.001878
	100	2.42	148.92	-1039.08	100.84	0.001912
	105	2.74	150.38	-1004.57	101.17	0.001945

Hp	80	0.56	159.01	-1761.52	115.01	0.001473
	90	0.77	161.48	-1629.33	112.86	0.001546
	95	0.90	162.76	-1568.95	113.02	0.00158
	100	1.04	164.09	-1511.99	113.25	0.001614
	105	1.20	165.73	-1458.21	113.68	0.001647

Ek 2 DMBFIMF ve HMS-013'ün çeşitli sıcaklıklardaki spesifik hacimleri, v_2 , v_3 ve karakteristik hacimleri, V_2^* , V_3^*

t	v_2 (cm ³ /g)	v_3 (cm ³ /g)	V_2^* (cm ³ /g)	V_3^* (cm ³ /g)
80	0.929	1.028	0.844	0.867
90	0.931	1.034	0.843	0.869
95	0.933	1.037	0.844	0.870
100	0.934	1.040	0.844	0.871
105	0.936	1.043	0.845	0.872

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi: 02.08.1979

Doğum Yeri : İstanbul

İlkokul : 1985-1990 Özel Dadyan İlköğretim Okulu

Ortaokul : 1990-1992 Özel Çavuşoğlu Lisesi

1992-1993 Özel Getronagan Lisesi

Lise : 1993-1997 Özel Getronagan Lisesi

Üniversite : 1998-2003 İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : 2003- 2005 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü,
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bölümü

Çalıştığı Kurumlar

2003-2005 Özel Getronagan Lisesinde Yardımcı Öğretmenlik

2003 / Yaz Coşkun Yapı Kimyasalları Ltd. Şti.'de Satın Alma
Sorumlusu