

T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KOLON DOLGU MADDESİ OLARAK FARKLI GÖZENEK
YAPISINA SAHİP MODİFİYE SİLİKA YAPILARININ SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

EMİNE SÜRA KAZMAZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

MALATYA
2015

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Kolon dolgu maddesi olarak farklı gözenek yapısına sahip modifiye silika yapılarının sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Emine Süra KAZMAZ

Tezin Başlığı: Kolon dolgu maddesi olarak farklı gözenek yapısına sahip modifiye silika yapılarının sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları

Tezi Hazırlayan: Emine S ra KAZMAZ

Sınav Tarihi: 19.01.2015

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jürisi  yeleri (ilk isim jüri başkanı, üçüncü isim tez danışmanı)

Prof. Dr. Turgay SE K N

.....

Doç. Dr. Burhan ATEş

.....

Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE

.....

 n n  Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

Prof. Dr. Alaattin ESEN

Enstitü Müdürü

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOLON DOLGU MADDESİ OLARAK FARKLI GÖZENEK YAPISINA SAHİP MODİFİYE SİLİKA YAPILARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

EMİNE SÜRA KAZMAZ

İnönü Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

128 + xiii sayfa

2015

Danışman: Doç. Dr. Süleyman KÖYTEPE

Bu çalışmanın amacı, sol-jel sentez yöntemi kullanarak, kolon dolgu maddesi ve aromatik bileşen içeren karışımların analizinde HPLC kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilecek silika yapılarının sentezidir.

Bu tezde, öncelikle mezo gözenekli ve partiküler silika yapıları, sürfaktant kontrollü reaksiyon şartlarında, tetraetoksiortosilikattan sol-jel sentez metodu ile sentezlendi. Daha sonra farklı yüzey aktivitesine sahip kolon dolgu maddeleri, bu silika yapısından yüzey modifikasyonu ile hazırlandı. Silika yüzey fonksiyonallitesini değiştirmek için kumarin ve vanilin alkol grupları kullanıldı. Çalışmanın ikinci kısmında ise silika yapılarından yarı sert karakterli poliüretan yapıları hibrit kolon dolgu maddeleri sentezlendi. Hazırlanan kolon dolgu maddeleri, yapı, morfoloji ve termal özellikleri yönünden karakterize edildi. Sağlanan örneklerin mikroyapı ve morfolojileri X-ray difraksiyon (XRD), enerji dispersif X-ray spektrofotometreli taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile çalışıldı. Boyut ve bileşim analizleri SEM ve EDX teknikleri kullanılarak belirlendi. Hazırlanan polimerlerin ve polimerik kompozitlerin termal özellikleri, TGA, DTA ve DSC ile belirlendi. Sonuç olarak sentezlenen silika temelli materyaller farklı karışımların HPLC tekniği ile analizinde kolon dolgu maddesi olarak araştırılmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Silika, Kolon dolgu maddesi, poliüretan, kompozit, HPLC.

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF THE MODIFIED SILICATES WITH DIFFERENT POROUS STRUCTURE AS A COLUMN PACKING MATERIALS

EMİNE SÜRA KAZMAZ

İnönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

128 + xiii pages

2015

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Süleyman KÖYTEPE

The aim of this thesis is to prepare of silicates to use as HPLC column packing materials and to analyze the mixture containing aromatic compounds with sol-gel synthesis methods.

In this thesis, firstly, mesoporous and particular silica structure was synthesized with surfactant controlled reaction condition by sol-gel methods from tetraethylorthosilicate. Then, column packing materials with different surface activities, were prepared from this silica structure by surface modification reactions. In order to change of surface functionality of silica, columarine and vanillic alcohol were used. In the second part of the study, semi rigid polyurethane-silica hybrid materials as monolithic column packing materials were synthesized. The prepared column packing materials were characterized in term of their structure, morphology, and thermal behaviour. The microstructures and morphology of the obtained samples were studied by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) equipped with an energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS). Thermal properties of prepared polymers and polymeric composites were determined with TGA, DTA and DSC analysis. Size and composition analysis were determined by SEM and EDX techniques. As a result, the synthesized silica-based materials were investigated as a column packing materials in the analysis of different mixture analyzed with HPLC technique.

KEYWORDS: Silica, column packing materials, polyurethane, composite, HPLC.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada bana her türlü desteği veren, akademik hayatıma yön veren ve beni her yönüyle en iyi şekilde eğiten danışman hocam saygıdeğer Doç.Dr. Süleyman KÖYTEPE'ye

Akademik hayata atılmamda ve bu çalışmamda büyük emeği olan, bölümümüz Fizikokimya Anabilim Dalı öğretim üyesi saygıdeğer Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e

Tezimin deneysel aşamasında desteklerini esirgemeyen Doç.Dr Burhan ATEŞ'e ve Yrd.Doç.Dr Sema VURAL'a

Çalışmalarım boyunca hep yanımda olan çalışma arkadaşlarım İmren ÖZCAN'a, Büşra AKSOY'a, Selda SEZER'e, Merve Gökşin KARAASLAN'a, Selam GÜLGEN'e

Hayatımın her safhasında yanımda olan, desteklerini esirgemeyen annem Beyhan KAZMAZ ve babam Kemal KAZMAZ başta olmak üzere tüm aileme ve eşim Ahmet MENDEŞ'e

Teşekkür ederim.

Bu çalışmamıza 2014/03 nolu proje kapsamında verdiği destekten dolayı İnönü Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELAR DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1. Kromatografi.....	5
2.1.1. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC).....	6
2.1.2. HPLC tekniğinde kolon dolgu maddeleri.....	8
2.1.3. HPLC’de silika temelli partiküler kolon dolgu maddeleri.....	16
2.2. Silika ve Silika Temelli Hibrit Malzemeler.....	19
2.3. Sol-Jel Kimyası.....	25
2.4. Modifiye Silikaların Hazırlanması.....	27
2.4.1. Polimer-silika kompozitler ve hibrit malzemeler.....	31
2.4.2. Polimer-silika nanokompozitlerinin sentezi.....	33
2.5. Poliüretanlar.....	35
2.5.1. Poliüretanlar Hakkında Genel Bilgi.....	35
2.5.2. Poliüretanların sentezi.....	40
2.6. Kolon Dolgu Maddesi Karakterizasyon Yöntemleri.....	43
2.6.1. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR).....	44
2.6.2. Termal analiz yöntemleri.....	51
2.6.2.1. Termogravimetrik analiz (TGA).....	52

2.6.2.2.	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri(DSC).....	55
2.6.2.3.	Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	56
2.6.3.	Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	56
2.6.4.	X-Işını Difraksiyonu (XRD).....	58
2.7.	AMAÇ	61
3.	MALZEME VE METOD	63
3.1.	Deneyisel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler.....	63
3.1.1.	Deneyisel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	63
3.1.2.	Deneyel çalışmada kullanılan araç-gereçler.....	65
3.2.	Ön Hazırlıklar ve Safılaştırmalar	66
3.3.	Kolon dolgu maddesi sentezleri.....	66
3.3.1.	Saf Mezogözenekli Silika Yapıların Sentezleri.....	67
3.3.2.	Hidroksikumarin modifiye Silika yapılarının sentezi.....	68
3.3.2.1.	Aminofonksiyonlu mezoporöz silika sentezi.....	68
3.3.2.2.	4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin sentezi.....	69
3.3.2.3.	Kumarin Fonksiyonel Kolon dolgu maddesinin hazırlanması....	69
3.3.3.	Vanilikalkol Modifiye Silika Yapılarının Sentezi.....	70
3.3.3.1.	Klorofonksiyonel silika sentezi.....	70
3.3.3.2.	Vanililalkol sentezi.....	71
3.3.3.3.	Vanililalkol kaplı silika sentezi.....	71
3.3.4.	4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesi sentezi.....	72
3.3.5.	Fenilen diizosiyanat kullanılarak silika kolon dolgu maddesi sentezi.....	73
3.3.6.	Hekzametilen diizosiyanat kullanılarak silika kolon dolgu maddesi sentezi.....	73
3.4.	Kolon dolgu maddeleri için testler.....	74
3.4.1.	Alıkonma faktörü (Retention factor).....	75
3.4.2.	Pik çözünürlüğü (Resolution).....	76
3.4.3.	Teorik tabaka sayısı (Theoretical plate number, N) ve Teorik	77

	tabaka yüksekliği (Theoretical plate height, h).....	
3.4.4.	BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçüm Cihazı ile Karakterizasyon.....	78
4.	ARAŞTIRMA BULGULARI.....	79
4.1	Silika Temelli Kolon Dolgu Maddesinin Yapısal Karakterizasyonu.....	79
4.2.	Kumarin Fonksiyonel Kolon Dolgu Maddesinin Yapısal Karakterizasyonu.....	83
4.3.	Vanilik Alkol Fonksiyonel Silika Yapılarının Karakterizasyonu.	89
4.4.	4,4'-Metilen(bisfenil izosiyanat) Kullanılarak Hazırlanan Kolon Dolgu Maddesinin (PU-1) Karakterizasyonu.....	95
4.5.	1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin (PU-2) karakterizasyonu.....	100
4.6.	Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin (PU-3) karakterizasyonu.....	104
4.7.	Kolon Dolgu Maddelerinin HPLC Uygulama Sonuçları.....	109
5.	SONUÇLAR.....	116
6.	KAYNAKLAR.....	121
	ÖZGEÇMİŞ.....	128

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Ticari olarak kullanılan bazı kolon dolgu maddeleri ve 7 bileşenli bir karışım için bu dolgu maddeleri ile elde edilen kromatogramlar.....	1
Şekil 1.2. Kolon dolgu maddelerine bağlı olarak kromatografik ayırma teknikleri.....	2
Şekil 1.3. Farklı yapıdaki kolon dolgu maddelerinin gözenek yapıları...	3
Şekil 2.1. HPLC cihazı şeması ve cihaz bileşenleri. (kolon, örnek enjeksiyon sistemi, hareketli faz pompa sistem, detektör ve çözücü hazneleri.).....	6
Şekil 2.2. Kolon dolgu materyallerinin şematik gösterimi. a: partiküler, b; monolitik.....	8
Şekil 2.3. Partikül (A) ve monolitik (B) kolon dolgu maddelerinde kütle aktarımı.....	9
Şekil 2.4. Partikül temelli ve monolitik silika kolon dolgu maddelerine ait SEM görüntüleri.....	9
Şekil 2.5. Monolitik kolonlardaki teorik plaka sayısının geleneksel kolonlar ile kıyaslanması.....	13
Şekil 2.6. Farklı boyut ve yüzey alanına sahip partikül temelli silika kolon dolgu maddelerine ait SEM görüntüleri. A) heterolitik silika kolondolgu maddesi, B) karma kolon dolgu maddesi, C) amino modifiye karma kolon dolgu maddesi, D) dimetil modifiye ve E) monodispers silika kolon dolgu maddesi [39].	15
Şekil 2.7. Monolitik kolon dolgu maddesi için genelleştirilmiş sentez reaksiyonu.....	16
Şekil 2.8. Monolitik kolondolgu madesinin yüzey morfolojisi.....	17
Şekil 2.9. Farklı yüzey yapılarında elde edilen kromatogramlar.....	18
Şekil 2.10. SiO ₂ nin birim ve kristal yapısı.....	20
Şekil 2.11. Silisik asitlerin kondenzasyon reaksiyonu ile silikat yapısının oluşumu.....	20
Şekil 2.12. Silikanın petek yapısı.....	21
Şekil 2. 13. Kristalin (a) ve amorf (b) silika tabakaları.....	21
Şekil 2.14. Silikanın yüzey yapısı.....	22
Şekil 2.15. Silikanın yüzeyindeki hidroksil grupları.....	22

Şekil 2.16.	Nanosilika üretim yolları.....	24
Şekil 2.17.	Sol-jel tepkimelerinde hidroliz basamağı.....	26
Şekil 2.18.	Sol-jel tepkimelerinde kondenzasyon basamağı.....	26
Şekil 2.19.	Sol-Jel kimyası ve parametreleri.....	27
Şekil 2.20.	Silika jelin γ -aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu.....	29
Şekil 2.21.	Silika yüzeyinin, mono ve tri fonksiyonel silan ile modifiye edilmesi.....	30
Şekil 2.22.	Silika yüzeyinde gerçekleştirilen yüzey modifikasyon teknikleri.....	31
Şekil 2.23.	Polimer-Silika kompozitlerinin genel sentezi.....	32
Şekil 2.24.	Polimer-silika hibrit yapılarında polimer ile silika yapıların kovalent etkileşimi ve bu etkileşimi sağlayabilen bağlayıcı ajanlar.	33
Şekil 2.25.	ORMOSER yapısının temel bileşenleri.....	34
Şekil 2.26.	Poliüretanlarda tekrarlanan birim.....	36
Şekil 2.27.	Poliüretan sentezi.....	36
Şekil 2.28.	Liner poliüretan zinciri.....	38
Şekil 2.29.	Poliüretanların yapısal bölümleri.....	39
Şekil 2.30.	Poliüretan sentezi genel şeması.....	40
Şekil 2.31.	Katalizörsüz ortamda izosiyanat tepkimeleri.....	41
Şekil 2.32.	Amin katalizörlüğünde izosiyanat tepkimeleri.....	42
Şekil 2.33.	Silika (a) ve bazı modifiye silika yapılarına ait FTIR spektrumları. (Amino (b), tiyoalkol (c) ve kloro (d) n-propil modifiye silika yapıları).....	47
Şekil 2.34.	Silika üzerine yapılan amino (a), tiyoalkol (b) ve kloro (c) silan modifikasyonları.....	48
Şekil 2.35.	Silikatların titreşimlerine ait basit şematik gösterim.....	49
Şekil 2.36.	Silika yüzeyine gerçekleştirilen yüzey modifikasyonları.....	50
Şekil 2.37.	Termal analiz eğrileri (termogramlar).....	52
Şekil 2.38.	Silika yüzeyine poliakrilik asit bağlanması ve TGA termogramları.....	53
Şekil 2.39.	Silika yüzeyine polistiren bağlanması.....	54

Şekil 2.40.	Silika yüzeyine polistiren bağlanması reaksiyonunun TGA termogramları.....	54
Şekil 2.41.	DSC cihazı ölçüm ünitesi bileşenleri.....	55
Şekil 2.42.	SEM cihazı temel bileşenleri.....	57
Şekil 2.43.	Bragg kırınımı ve XRD cihazının temel bileşenleri.....	58
Şekil 2.44.	Farklı silika yapılarından elde edilen XRD spektrumları. (a; saf partiküler silika, b; modifiye silika ve c; mezogözenekli silika).....	59
Şekil 3.1.	Sentezi gerçekleştirilen saf silika, yüzey modifiye silika ve poliüretan yapıları silika kompozit yapılar.....	66
Şekil 3.2.	Mezogözenekli silika sentezi.....	67
Şekil 3.3.	Kumarin modifiye silika sentezi.....	68
Şekil 3.4.	4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin sentezi.....	69
Şekil 3.5.	Vanilikalkol modifiye silika yapılarının Sentezi.....	70
Şekil 3.6.	4-hidroksi-3-metoksibenzilalkol sentezi.....	71
Şekil 3.7.	4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesi sentezi.....	72
Şekil 3.8.	Fenilen diizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesi sentezi.....	73
Şekil 3.9.	Hekzametilen diizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesi sentezi.....	74
Şekil 3.10.	Kromatogramlarda pik konumuna göre alıkonulma zamanının gösterilmesi.....	76
Şekil 3.11.	Pik konumuna bağlı olarak teorik plaka sayısı.....	77
Şekil 3.12.	Teorik tabaka sayısı ve tabaka yüksekliğinin gösterilmesi.....	77
Şekil 4.1.	Silika temelli kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.....	80
Şekil 4.2.	Silika temelli kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.....	80
Şekil 4.3.	Silika temelli kolon dolgu maddesine ait DTA ve TGA termogramları.....	81
Şekil 4.4.	Silika temelli kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	82
Şekil 4.5.	Silika temelli kolon dolgu maddesine ait EDX spektrumları...	82
Şekil 4.6.	Silika temelli kolon dolgu maddesine ait N ₂ adsorpsiyon	83

	izotermi ve gözenek boyut dağılımı.....	
Şekil 4.7.	Kumarin fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.....	84
Şekil 4.8.	Kumarin fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.....	85
Şekil 4.9.	Kumarin fonksiyonel silika kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	85
Şekil 4.10.	Kumarin fonksiyonel silika temelli kolon dolgu maddesine ait EDX spektrumları.....	86
Şekil 4.11.	Kumarin fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları.....	87
Şekil 4.12.	Kumarin fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait DTA termogramları.....	88
Şekil 4.13.	Kumarin fonksiyonel silika temelli kolon dolgu maddesine ait N ₂ adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı.....	89
Şekil 4.14.	Vanilik alkol fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.....	90
Şekil 4.15.	Vanilik alkol fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.....	90
Şekil 4.16.	Vanilik alkol fonksiyonel silika kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.....	91
Şekil 4.17.	Vanilik alkol fonksiyonel silika temelli kolon dolgu maddesine ait EDX spektrumları.....	92
Şekil 4.18.	Vanilik alkol fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları.....	93
Şekil 4.19.	Vanilik alkol fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait DTA termogramları.....	94
Şekil 4.20.	Vanilik alkol fonksiyonel silika temelli kolon dolgu maddesine ait N ₂ adsorpsiyon izotermi	95
Şekil 4.21.	4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.....	96
Şekil 4.22.	4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.....	97
Şekil 4.23.	4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelelerdeki SEM	97

	görüntüleri.....	
Şekil 4.24.	4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları.....	98
Şekil 4.25.	4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait DTA termogramları.....	99
Şekil 4.26.	4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait N ₂ adsorpsiyon izotermi.....	99
Şekil 4.27.	1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.....	100
Şekil 4.28.	1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.....	101
Şekil 4.29.	1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.....	102
Şekil 4.30.	1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları.....	103
Şekil 4.31.	1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait DTA termogramları.....	103
Şekil 4.32.	1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait N ₂ adsorpsiyon izotermi	104
Şekil 4.33.	Hegzametilenendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.....	105
Şekil 4.34.	Hegzametilenendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.....	105
Şekil 4.35.	Hegzametilenendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (polimerik bölge).....	106
Şekil 4.36.	Hegzametilenendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri (silika yığılma bölgesi).....	106
Şekil 4.37.	Hegzametilenendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları.....	108
Şekil 4.38.	Hegzametilenendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait DTA termogramları.....	108
Şekil 4.39.	Hegzametilenendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait N ₂ adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı.....	109
Şekil 4.40.	Ticari C18 kolon için kolon ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV	110

	detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen(örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL).....	
Şekil 4.41.	Mezogözenekli partiküler silika yapılı kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen(örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL).....	111
Şekil 4.42.	Kumarin fonksiyonel silika yapılı kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen(örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL).....	112
Şekil 4.43.	Vanilik alkol fonksiyonel silika yapılı kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen(örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL).....	113
Şekil 4.41.	Mezogözenekli partiküler silika yapılı kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen(örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL).....	114
Şekil 4.42.	Kumarin fonksiyonel silika yapılı kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen(örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL).....	114
Şekil 4.43.	Vanilik alkol fonksiyonel silika yapılı kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240 x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen. (örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL).....	115
Şekil 5.1.	Farklı silika yapıları için düşük ve yüksek büyütmelerdeki SEM görüntüleri.	117
Şekil 5.2.	Kolon dolgu maddesinde yüzey moleküllerinin gösterilmesi	118

ÇİZELGELER DİZİNİ

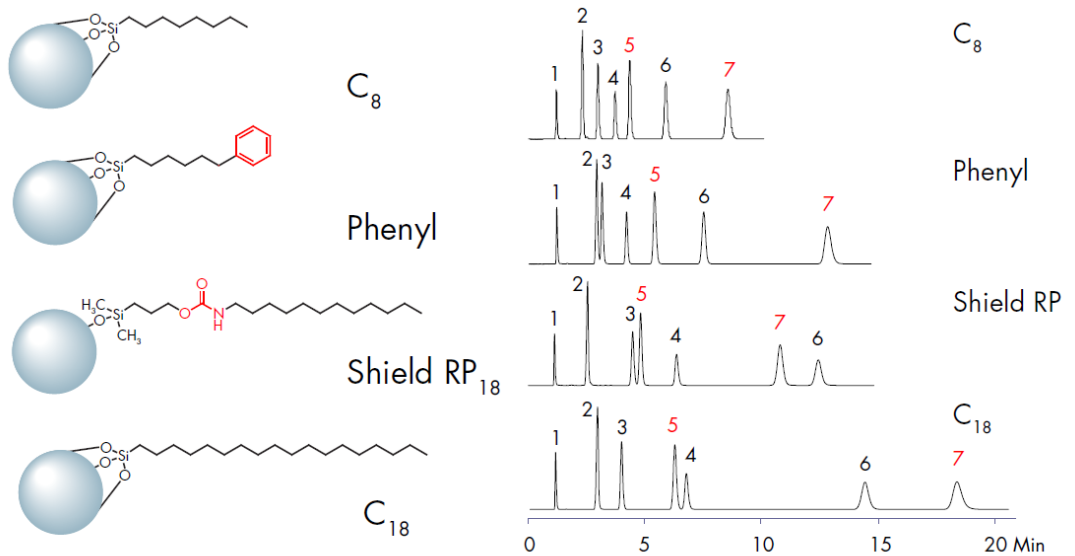
	Sayfa No
Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan normal faz kolon dolgu maddeleri ve kimyasal yapıları.	10
Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan ters faz kolon dolgu maddeleri ve kimyasal yapıları.	11
Çizelge 2.3. Bazı alkoksisilan bileşikleri.	28
Çizelge 2.4. Kolon dolgu maddesi yapı ve özellik tespiti alanında kullanılan analitik cihazlar ve kullanım amaçları.	43
Çizelge 2.5. Silika yapısına ait infrared titreşimleri[87].	49
Çizelge 3.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.	63
Çizelge 5.1. Kolon dolgu maddelerine ait BET yüzey alanı sonuçları	119
Çizelge 5.2. Kolon dolgu maddelerine ait gözenek hacmi sonuçları	119

SİMGELER VE KISALTMALAR

TGA	Termo Gravimetrik Analaliz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analaliz
FTIR	Frouier Transform Infrared Spektroskopi
ATR-FTIR	Frouier Transform Infrared Spektroskopi
XRD	X-Işınları Difraktometresi
HPLC	Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TEM	Elektron Mikroskobu
AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
MS	Kütle spektroskopisi
SLS	Statik Işın Saçınımı
DLS	Dinamik Işın Saçınımı
SBET	BET yüzey alanı
Sdış	Dış yüzey alanı
Smikro	Mikrogözenek yüzey alanı
Smezo	Mezogözenek yüzey alanı
Vtoplam	Toplam gözenek hacmi
Vmezo	Mezogözenek hacmi
Vmikro	Mikrogözenek hacmi
SDS	Sodyum dodesil sülfat
APS	3-aminopropiltrietoksisilan
TEOS	Tetraetoksi silan
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamit
Dp[BET]	BET analizine göre gözneç çapı
Dp[BJH]	BJH analizine göre gözenek çapı

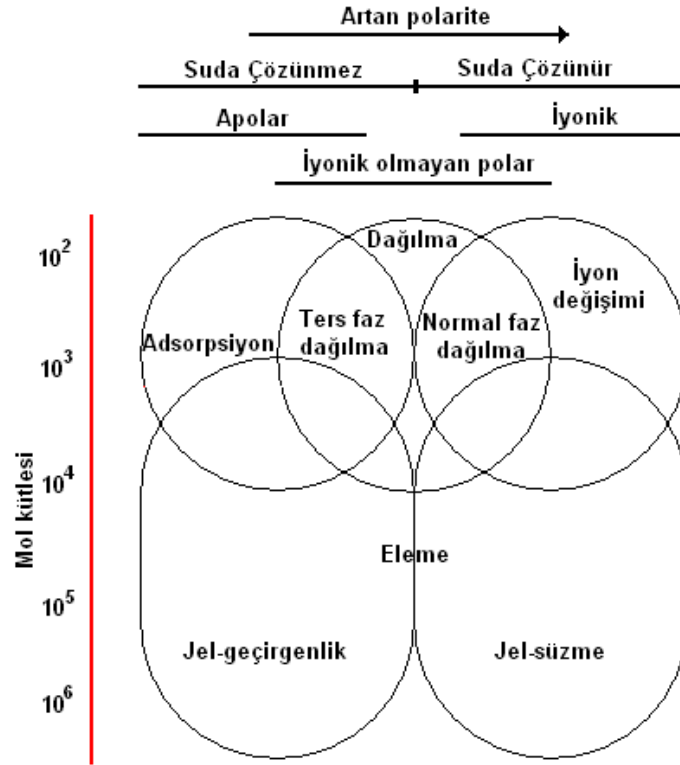
1. GİRİŞ

Günümüz teknolojisinde kullanılan analiz yöntemleri sürekli olarak gelişmektedir. Bu analiz teknikleri arasında akademik ve rutin analizlerde en çok tercih edilen analiz yöntemi olan yüksek performanslı sıvı kromatografi (HPLC) tekniği de sürekli bir gelişim içerisinde. Özellikle medikal, çevre ve adli örneklerin analizinde vazgeçilmez bir analiz tekniği olan HPLC tekniği oldukça popüler bir yöntemdir. Bu teknikte bir sabit faz ve farklı analat türlerinin etkileşim farklılıklarından kaynaklı bir ayırma söz konusudur. Sabit faz olarak genellikle tarihsel süreç içerisinde alümina, silika ve bazı gözenekli polimerik yapılar tercih edilmiştir[1]. Ancak daha karmaşık yapıları numunelerin analizi için bu sabit faz yapısının yer değiştirilmesinde zamanla bir gereklilik söz konusu olmuştur. Özellikle modern analizlerde numune miktarının ve numune çeşitliliğinin artması ile de kolon dolgu maddesi olarak adlandırılan bu sabit fazların farklı fonksiyonel gruplar ile yüzey modifikasyonu yapılmış yeni türleri literatüre girmiştir [2-3] (Şekil 1.1). Ayrıca modern yaşamın getirdiği bir süreçle beraber analiz çeşitliliğinin artması ve bazı adli vakalarda analizlenecek örnek miktarının azalması ile HPLC kolonlarında daha duyarlı ve seçici kolon dolgu maddelerinin kullanılması bir zorunluluk haline gelmiştir. Bu nedenle kolon dolgu maddesi olarak inert yapılardan ziyade daha seçici yüzey fonksiyoneli bulunan kolon dolgu maddelerinin sentezine yönelik çalışmalar giderek artmaktadır.



Şekil 1.1. Ticari olarak kullanılan bazı kolon dolgu maddeleri ve 7 bileşenli bir karışım için bu dolgu maddeleri ile elde edilen kromatogramlar.

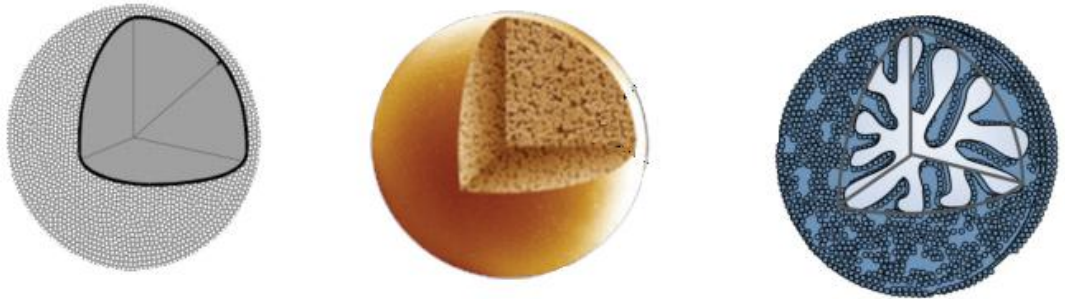
Bu sayede analat ile sabit faz arasındaki etkileşim artırılarak belirli türlerin kolondaki alıkonma süreleri değiştirilebilir ve daha etken bir ayırım sağlanabilir. Bu tip yüzey modifikasyonları ile daha inert kolon dolgu maddelerine farklı polaritelere sahip pek çok kolon dolgu maddesi uygulanmıştır[3-4]. Özellikle bu modifikasyonlar sayesinde ters ve normal faz olmak üzere 2 tip yöntem ortaya çıkmıştır. Şekil 1.2’de yapısal olarak giderek çeşitlenen kolon dolgu maddelerinin polaritesine bağlı olarak kromatografik ayırma yöntemleri gösterilmiştir[5].



Şekil 1.2. Kolon dolgu maddelerine bağlı olarak kromatografik ayırma teknikleri.

Numunelerdeki artan çeşitliğe göre HPLC’nin kullanımı sürekli olarak artmış ve günümüz analizlerinde en çok kullanılan yöntem haline gelmiştir. Bu yöntemin bu kadar yaygın olmasının nedeni; duyarlılığı, doğru kantitatif analizlerde kolaylıkla uygulanabilir olması, uçucu ve kolayca bozunabilir türlerin kullanımına uygun olması, karmaşık türlerin kısa sürede analizlerinin yapılabilir olması ve hepsinden önemlisi de pek çok sanayi ve bilim dalının kullanabileceği geniş bir analiz

uygulamasına sahip olmasıdır. Örnek olarak aminoasitler, proteinler, hidrokarbonlar, nükleik asitler, karbonhidratlar, polimerler, ilaçlar, pestisitler, steroidler, bitki ekstratları ve petrokimyasal analizler verilebilir[5-7]. Tüm bu analizlerde analiz etkinliği ve duyarlılığında kolon dolgu maddesi oldukça önemlidir. Özellikle dolgu maddesi olarak kullanılan maddenin partikül büyüklüğü ve gözenek yapısı analat ile etkileşim türünü belirlediği için oldukça önemlidir. Sıvı kromatografisinde iki tip kolon dolgu maddesi kullanılmaktadır. Bunlar film dolgular ve gözenekli dolgulardır[5]. Bunlardan birincisi küresel, gözeneksiz, çapları 30-40 µm olan cam veya polimer tanelerinden oluşur. Bu tanelerin yüzeyinde silis, alümina, polistiren-divinilbenzen reçinesi yada iyon değiştirici reçine şeklinde kaplanmış bir film bulunmaktadır. Bu yüzeye absorpsiyon ile yüzeye tutunan uygun bir sıvı bir katman halinde kaplanır. Numune ise bu hareketli faz sayesinde gözenekli yüzey kaplamasına taşınır ve yüzeyde bulunan gözenekli yapı ile etkileşerek ayırım gerçekleşir. Sıvı kromatografisinde kullanılan ikincil tür malzeme olan gözenekli partiküller çapları 3-10 µm arasında olan gözenekli yapılardır[6]. Partiküller genellikle inert bir inorganik matriksten ve yine inert karakterli çapraz bağlı bir polimerden oluşur. Bu tip kolon dolgu maddelerinde ise analat kolon dolgu maddesinin hem dış yüzeyi ile hem de iç yüzey boşluklarıyla etkileşerek ayrılır. Gelişen teknolojiye bağlı olarak kolon ve kolon dolgu teknolojileri de gelişmiştir. Özellikle son kolon teknolojisinde monolit yapıya sahip mezo gözenekli küresel silika partikülleri denenmiştir. Diğer bir teknolojik uygulamada ise çok daha küçük boyutlu silika kürecikleri farklı surfaktanlar ile düzgün dağılımlı olarak dizilerek içi boş dolgu yapıları hazırlanmıştır[7].



Şekil 1.3. Farklı yapıdaki kolon dolgu maddelerinin gözenek yapıları.

Bu çalışmada ise iki temel yaklaşım üzerinden silika modifikasyonları hazırlanmış özellikle uçucu hidrokarbonların analizinde kullanılabilecek ters faz kromatografik kolonları elde edilmiştir. Çalışmanın birinci basamağında, morfoloji ve boyut kontrollü olarak hazırlanan mezogözenekli silika yapıların yüzeyleri analat türleri ile etkileşimi arttırılacak şekilde modifiye edilmiştir. Modifikasyonda küçük yapılı organik moleküller kullanılmış silikanın yüzey etkileşimleri arttırılmıştır. Çalışmanın diğerk basamağında ise yüzey modifiye silika yapıları yüzey hidroksil grupları kullanılarak poliüretan bağlı kolon dolgu maddelerine dnştrlmştir. Hazırlanan bu kolon dolgu maddeleri seçicilik ve ayırım parametreleri açısından ticari ve silika kolonlarıyla kıyaslanmıştır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Kromatografi

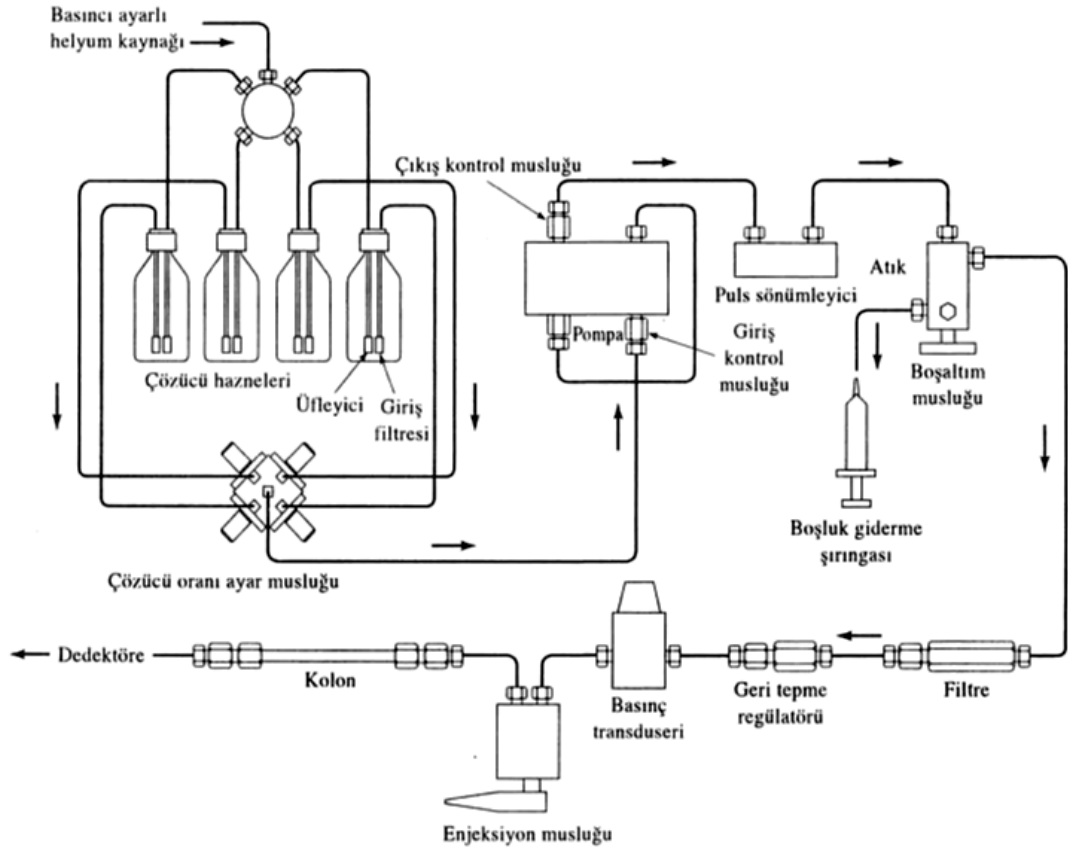
Kromatografi, bir karışım içinde bulunan farklı fiziksel veya kimyasal özelliklere sahip maddelerin, bir hareketli faz yardımı ile sabit bir faz üzerinden geçirilmesi ile bu iki fazda farklı dağılma katsayılarına bağlı olarak ayrılması yöntemidir[1-10]. Kromatografi yirminci yüzyılın başlarında rus botanikçi Michail Tswett tarafından bulunmuş ve onun tarafından adlandırılmıştır[2-5]. Tswett bu tekniği belirli bir partikül büyüklüğünde öğütülmüş kalsiyum karbonat doldurulmuş cam kolondan klorofil ve ksantofil gibi bir çok bitki bileşenini ayırmada kullanmıştır. Ayrılan maddeler kolonda renkli bantlar şeklinde görüldüğünden yöntem Latince chroma “renk” ve graphein “yazma” kelimelerinden adını almaktadır[2-3]. Kromatografide biri sabit diğeri hareketli olmak üzere iki temel faz söz konusudur. Bir karışım içindeki maddeler, bu iki farklı faz arasında meydana getirecekleri dengelerden sonra, hareketli faz tarafından, sıra ile sürüklenerek kromatografi ortamından ayrılırlar. Böylece sabit ve hareketli fazlar yardımı ile birbirinden ayrılan maddelerin uygun bir dedektör vasıtası ile izlenip yazıcıya kromatogram olarak aktarılması ile kalitatif ve kantitatif analizleri yapılabilir [4-8]. Kromatografik yöntemler çok çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir [8-9]. Bunlar;

- a) Kromatografik ortamın fiziksel şekline göre,
- b) Örneğin kromatografik ortama verilmiş şekline göre,
- c) Kromatografik ayırma mekanizmasına göre,
- d) İki fazın polarlık durumuna göre,
- e) İki fazın fiziksel haline göre sınıflandırılabilir.

Kromatografik teknikler arasında fazların fiziksel şekline göre sınıflandırma en yaygın sınıflandırma şeklidir. Buna göre önce hareketli faza göre gaz ve sıvı kromatografi şeklinde bir sınıflandırma yapılır. Daha sonra sabit faza göre gaz kromatografisi; gaz-sıvı ve gaz-katı olarak ikiye ayrılır. Sıvı kromatografisi ise sıvı-sıvı, sıvı-katı, iyon kromatografisi ve moleküler elek kromatografileri olarak ayrılır [10-15]. Kromatografi günümüzün en modern ve en geniş kapsamlı ayırma ve analiz tekniklerinden birisi olduğu için çok geniş bir uygulama alanı bulmuştur.

2.1.1. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC)

Sıvı kromatografisi analitlerin, sıvı mobil faz ile katı sabit faz arasında çözünürlük farkı nedeniyle ayırma dayanan bir tekniktir. Yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) mobil fazın kolon boyunca pompa yardımıyla iletilen bir sıvı kromatografisi türüdür (Şekil 2.1). Sabit faz genellikle ligand bağlı gözenekli partiküldür ve kolona yoğun bir şekilde doldurulur[5].



Şekil 2.1. HPLC cihazı şeması ve cihaz bileşenleri. (kolon, örnek enjeksiyon sistemi, hareketli faz pompa sistem, detektör ve çözücü hazneleri.)

Bütün kromatografik teknikler arasında HPLC'nin oldukça önemli bir yeri bulunmaktadır. HPLC uygulamalarındaki ayırma, yüzey etkileşimlerinden yararlanılarak yapılır ve adsorbe çeşidine ve özelliklerine bağlıdır. Modern HPLC kolon dolgu maddeleri, geniş yüzey alanına sahip, küçük, rijit yapıdaki partiküllerdir [15-20].

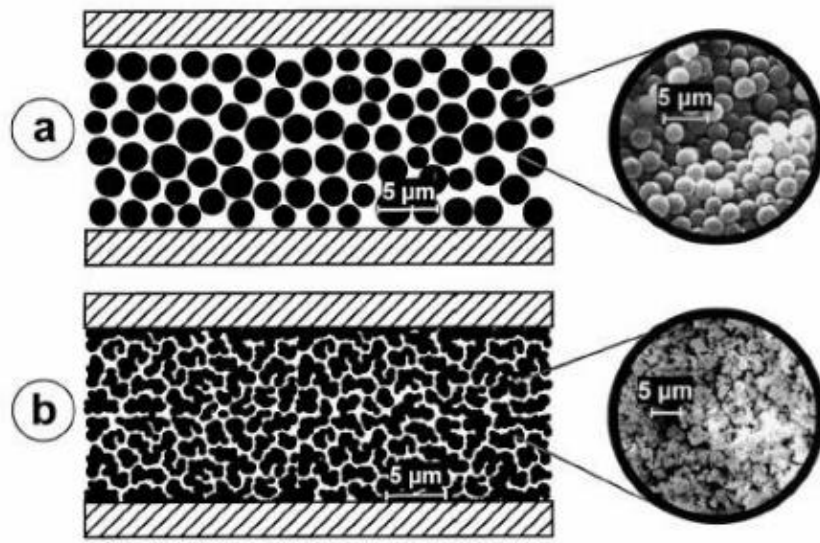
Temel adsorbent özellikleri şunlardır:

- 3-10 µm partikül boyutu
- Olabildiğince eş boyutlu, ortalamanın $\pm$ % 10'una denk gelecek partikül boy dağılımı
- 70-300 Å gözenek boyutu
- 50-250 m²/g yüzey alanı
- Yüzeye tutturulan ligand türüne bağlı olarak, adsorbent normal faz (-OH, -NH₂) veya ters faz (C8, C18, fenil), anyon (NH₄⁺) ya da katyon (-COO⁻) değiştirici yapıda olabilir[21].

Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) uygulamalarında, ayırmanın gerçekleştirildiği kolonlarda dolgu materyali olarak silika jel veya polimer formunda mikropartiküller kullanılmaktadır. HPLC uygulamalarının birçok türünde (iyon değişim sıvı kromatografisi, hidrofobik etkileşim kromatografisi, normal faz sıvı kromatografisi, afinite sıvı kromatografisi, ters faz sıvı kromatografisi) farklı polaritede kolonlara ihtiyaç vardır. Kolon polaritesi, alıkonma süresi, analiz süresi, kolonda spesifik olmayan etkileşimler ve desorpsiyon davranışı üzerinde etkilidir[21-25]. Son yıllarda özellikle polimerik yapıda olan HPLC kolon materyalleri üzerindeki araştırma çalışmaları yoğunlaşmıştır. Polimerik partiküllerin silika bazlı olanlara göre belirgin avantajlara sahip olduğu bilinmektedir. Küresel, gözenekli ve monodispers (eş boyutlu) formda sentezlenme kolaylığı, partikülün türevlendirme proseslerinin daha çeşitli ve kolay olması, geniş pH aralığında kararlı olabilme gibi avantajlara sahip olması bu avantajlardan bazılarıdır[26]. Ancak günümüzde, polimerik kolon dolgu maddelerinin sıcaklık duyarlılığının çok olması ve çok çabuk kirlenmesi nedeni ile silika kolonlar önemini ve geçerliliğini korumaktadır.

Ticari olarak üretilen polimerik kolon dolgu materyalleri, 1 ile 10 µm arasında değişen ortalama boyuta ve farklı gözenek yapısına sahip partiküllerdir. Ancak kromatografik performans açısından henüz istenilen seviyeye ulaşamamıştır. Günümüzde genellikle ticari olarak üretilen HPLC kolonları polidispers (değişken

boyut dağılımlı) formda üretilen ve dolayısı ile belirli bir boy dağılımına sahip gözenekli partiküllerden oluşmaktadır. Polidispers partiküller ile hazırlanmış HPLC kolonlarında monodispers formda partiküller içeren kolonlara göre daha düşük çözünürlük değerleri (ardışık piklerin birbirinden ayrılma ölçüsünü gösteren parametre) ve teorik tabaka sayısı değerleri elde edilmiştir[27]. Özellikle 1990'lı yıllardan itibaren HPLC uygulamalarında “yeni nesil kolon materyali olarak, monodispers yapıdaki küresel ve gözenekli kolon dolgu maddelerinin kullanımı gündeme gelmiştir[27-28]. Bu eski ve yeni tarz kolon dolgu maddeleri şekil 2.2’de şematik olarak verilmiştir.



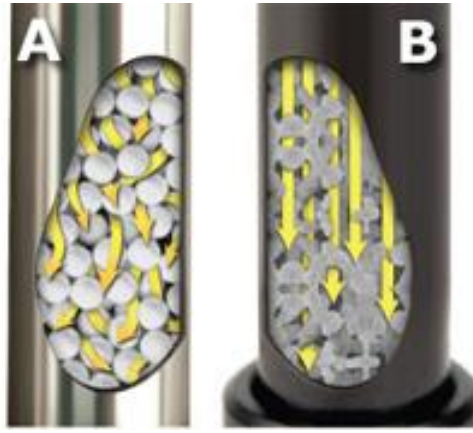
Şekil 2.2. Kolon dolgu materyallerinin şematik gösterimi. a: partiküler, b; monolitik.

2.1.2. HPLC tekniğinde kolon dolgu maddeleri

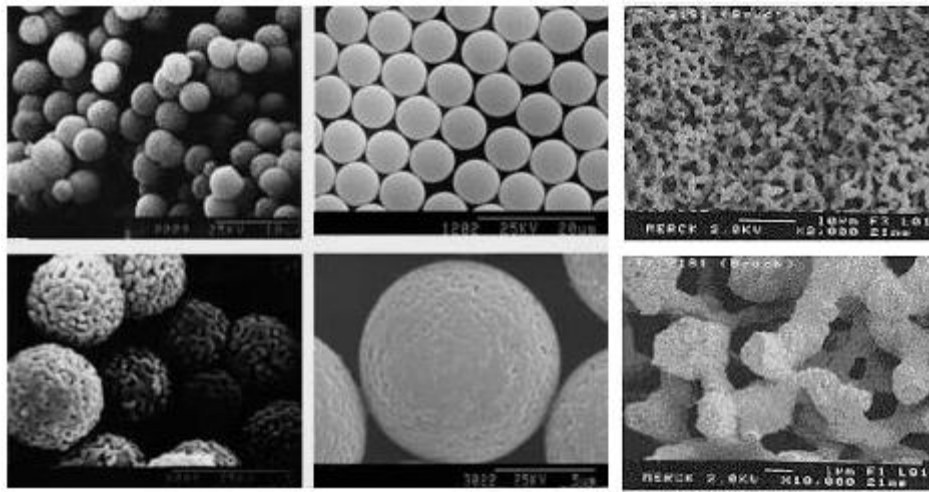
Sıvı kromatografisinde temel olarak iki tip kolon dolgu maddesi kullanılmaktadır (Şekil 2.2)[5]. Bunlardan birincisi monodispers partikül temelli kolon dolgu maddeleridir. İkinci tip dolgu maddeleri ise gözenekli inorganik yada organik bileşiklerdir. Şekil 2.2.b figüründe görüldüğü gibi düzgün bir gözenek yapısına sahip tek dokulu maddelerdir.

Sıvı kromatografisinde en fazla kullanılan kolon dolgu maddeleri gözenekli partiküller yada yüzeyi girintili dolgulu kürelerdir. Bunlardan gözenekli kürecikler, çapları 3-10 µm arasında olan küresel yapılardır[5]. Genel olarak tüm küre

mezogözenekli bir yapıdadır. Ayırım kapasitesi oldukça yüksek olmalarına rağmen çok çabuk tıkanma ve kirlenme özelliğine sahiptirler. Yüzeyi girintili dolgulu küresel dolgu maddelerinde ise sert küreciklerin yüzey yapısına girintili bir yüzey kaplaması yapılmıştır. Yüzeydeki bu film kaplama nedeni ile bu dolgu maddelerine film dolgularda denilir. Film dolgular, küresel, gözeneksiz, çapları 30-40 μm olan cam veya polimer tanelerinden oluşur[6]. Bu tanelerin yüzeyine silis, alümina, polistiren divinil benzen sentetik reçinesi veya bir iyon değiştirici reçineden ince bir gözenekli film kaplanmıştır. Bazı uygulamalar için bu yüzeye, absorpsiyon ile yüzeye tutunan uygun bir sıvı, durgun faz olarak ilave bir katman halinde kaplanır. Alternatif olarak, organik bir yüzey katman oluşturmak üzere kimyasal işleme tabi tutulabilir. Günümüzde taneler, zarlı dolgular daha çok koruyucu kolonlarda kullanılmaktadır. Bu dolgu maddeleri ayırım kapasitesi düşük ancak kolay kolay tıkanmayan bir yapıya sahiptirler.

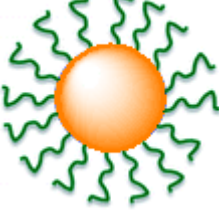
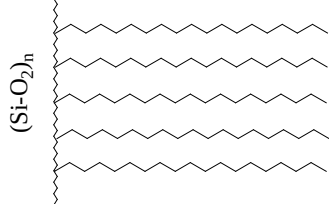
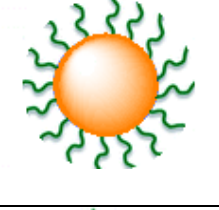
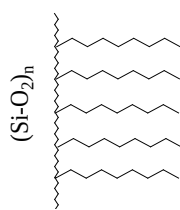
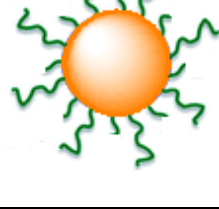
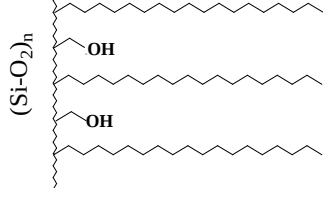
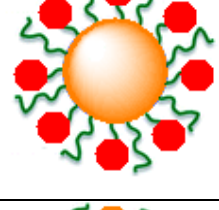
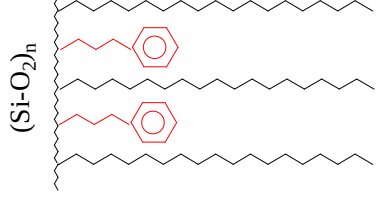
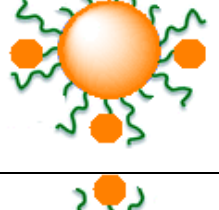
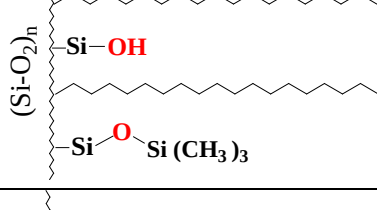
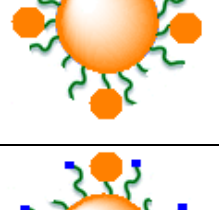
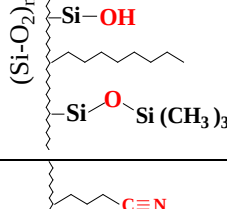
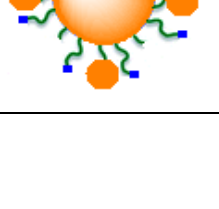
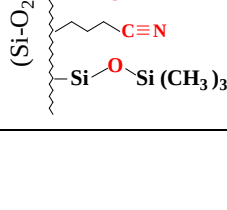


Şekil 2.3. Partikül (A) ve monolitik (B) kolon dolgu maddelerinde kütle aktarımı.

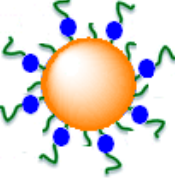
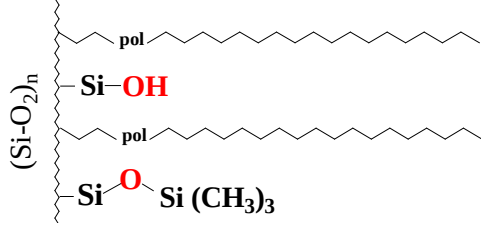
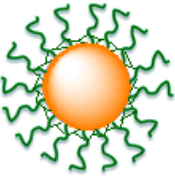
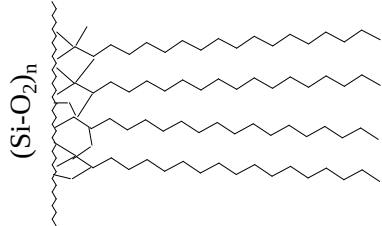
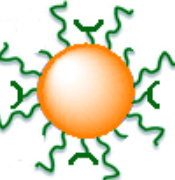
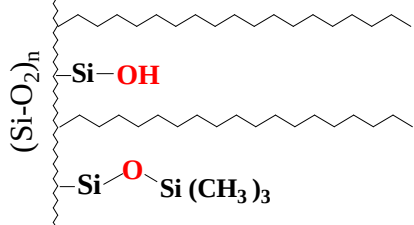
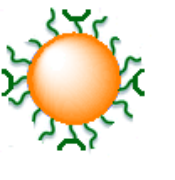
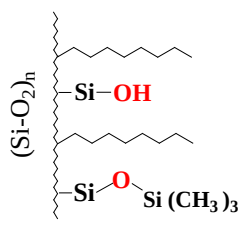
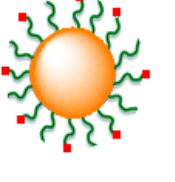
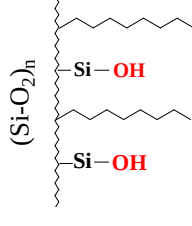
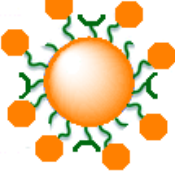
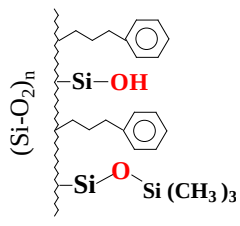


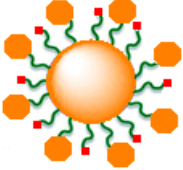
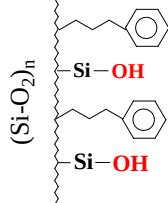
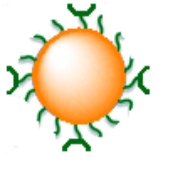
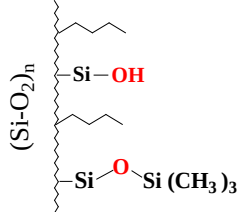
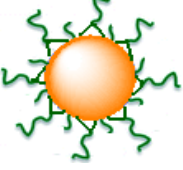
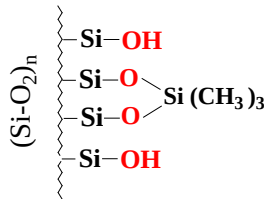
Şekil 2.4. Partikül temelli ve monolitik silika kolon dolgu maddelerine ait SEM görüntüleri.

Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan normal faz kolon dolgu maddeleri ve kimyasal yapıları.

Yapı	Modifikasyon	Kimyasal yapı
	$-(CH_2)_{17}-CH_3$ oktadesil deaktive edici faz yüksek yoğunluklu kaplama % 18 C	
	$-(CH_2)_7-CH_3$ oktadesil deaktive edici baz yüksek yoğunluklu kaplama %11 C	
	$-(CH_2)_{17}-CH_3$ oktadesil hidrofilik faz %14 C	
	$-(CH_2)_{17}-CH_3$ $-(CH_2)_3-C_6H_5$ bifoksiyoneel oktadesil/fenil faz % 15 C	
	$-(CH_2)_{17}-CH_3$ oktadesil faz orta yoğunluklu kaplama %17.5 C	
	$-(CH_2)_7-CH_3$ oktadesil faz orta yoğunluklu kaplama %10.5 C	
	$-(CH_2)_3-CN$ Siyano (nitril) faz %7 C	

Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan ters faz kolon dolgu maddeleri ve kimyasal yapıları.

Phase	Modification	Structure
	$-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ oktadesil faz gömülü polar gruplar için ≤ 100 sulu eluent % 16C .	
	$-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ oktadesil faz , Çapraz-bağlı alkil – Silanlar- polimer modifikasyon % 25C .	
	$-(\text{CH}_2)_{17}-\text{CH}_3$ oktadesil faz, belirli silanol aktivitesiyle bağlanmış orta yoğunluklu alkilsilanlar % 15C .	
	$-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ oktil faz, belirli silanol aktivitesiyle bağlanmış orta yoğunluklu alkilsilanlar % 9C .	
	$-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$ oktil faz % 8.5C .	
	$-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5$ fenil faz, belirli silanol aktivitesiyle bağlanmış orta yoğunluklu alkilsilanlar % 8C .	

	$-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_5$ fenil faz % 8C .	
	$-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$ bütıl faz, belirli silanol aktivitesiyle bağlanmış orta yoğunluklu alkilsilanlar % 2C .	
	$-(\text{CH}_3)_2$ dimetil faz % 3.5C .	

Kromatografide dolgu tanecik çapı ile kolon verimliliği arasında oldukça önemli bir bağıntı vardır. Bu bağıntı;

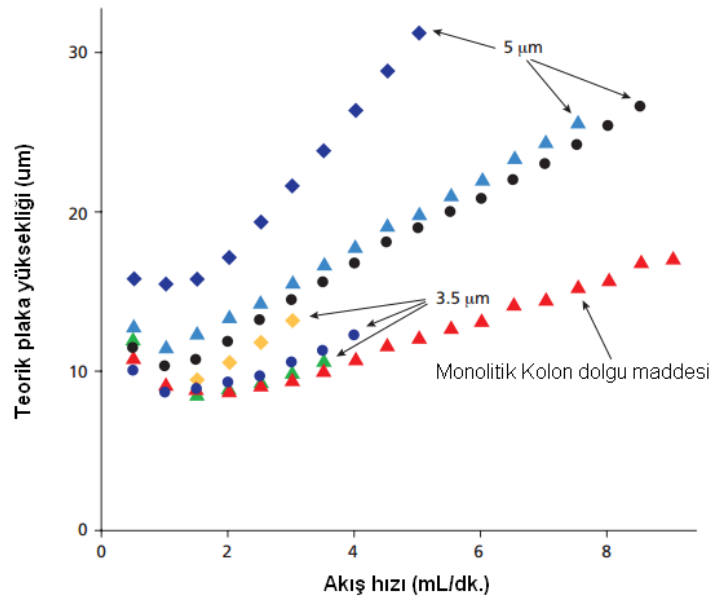
$$C_M u = \frac{f_M(k') d_p^2}{D_M}$$

şeklinde verilmektedir ve d_p olarak gösterilen kolon dolgu maddesi çapı yerine konularak elde edilen C_M değeri ($H = A + B/u + (C_S + C_M)u$) Van Deemter eşitliğinde kullanılırsa H yani kolon verimliliği bulunabilir. Buradan anlaşılmaktadır ki C_M dolgu maddesi çapının karesi ile doğru orantılıdır ve HPLC kolonun verimliliği tanecik boyutu azaldığında çarpıcı bir şekilde artmaktadır[8]. Belirli boyuttaki bir partikül için, partikül boyutu aralığının en aza indirilmesi için, her türlü gayret sarf edilmektedir. Çünkü kolon içerisinde düzgün bir kütle aktarımı sağlamak ve kolon basıncının düşük kalabilmesi için kolon dolgu maddesinin boyutunun eş olması da oldukça önemlidir[7]. HPLC tekniğinde, diğer bir önemli konu ise, kolon dolgu maddesi kimyasal yapısının, analiz edilen yapılardan ve yürütücü fazdan kimyasal olarak etkilenmemesi gerekmektedir. Bu parametre literatürde bulunan pek çok gözenekli maddenin kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilirliğini engellemektedir. Günümüzde bu nedenlere bağlı olarak, silika, alümina, polistiren-

divinil benzen sentetik reçinesi veya iyon değiştirici bir reğineler en çok tercih edilen kolon dolgu maddeleridir[5].

Silika ve alümina gibi kolon dolgu maddeleri ile analatlar arası etkileşimler az olduğundan ayırım verimliliğini arttırmak için organik karakterli gruplar ile yüzey modifikasyonları gerçekleştirilmiştir[29]. Bu sayede belirli türler kolon dolgu maddesi yüzeyinde daha uzun sürelerde etkileşime girerek analizlenen örnekteki türlerin kolondan çıkış süreleri değiştirilebilir. İnert karakterli ve daha düz bir yüzeye sahip olan silika küreleri yerine yüzeyde oluşturulan modifikasyonlar ile dolgu maddesinin yüzey alanı büyütölmüş olur. Sonuçta yüzey etkinliği ve kolon verimliliği de artar. Çizelge 2.1 ve izelge 2.2’de yaygın olarak kullanılan kolon dolgu maddelerinin kimyasal yapıları şematik olarak verilmiştir.

Partiköl (şekil 2.3) dolgulu kolon dolgu maddelerinin kullanıldığı kromatografik tekniklerin iki dezavantajı vardır; yavaş kütle transferi ve kolon geri basıncı tarafından sınırlama. Gaz kromatoğrafisi için gelişen açık tübiler kolonlar ikisine de çözüm öneriyor. GC için inert gazlı mobil faz ayrımları, açık tübiler kolonlar da yüksek verimli ayırma sağlayan yeterince hızlı kütle transferine sahiptir.



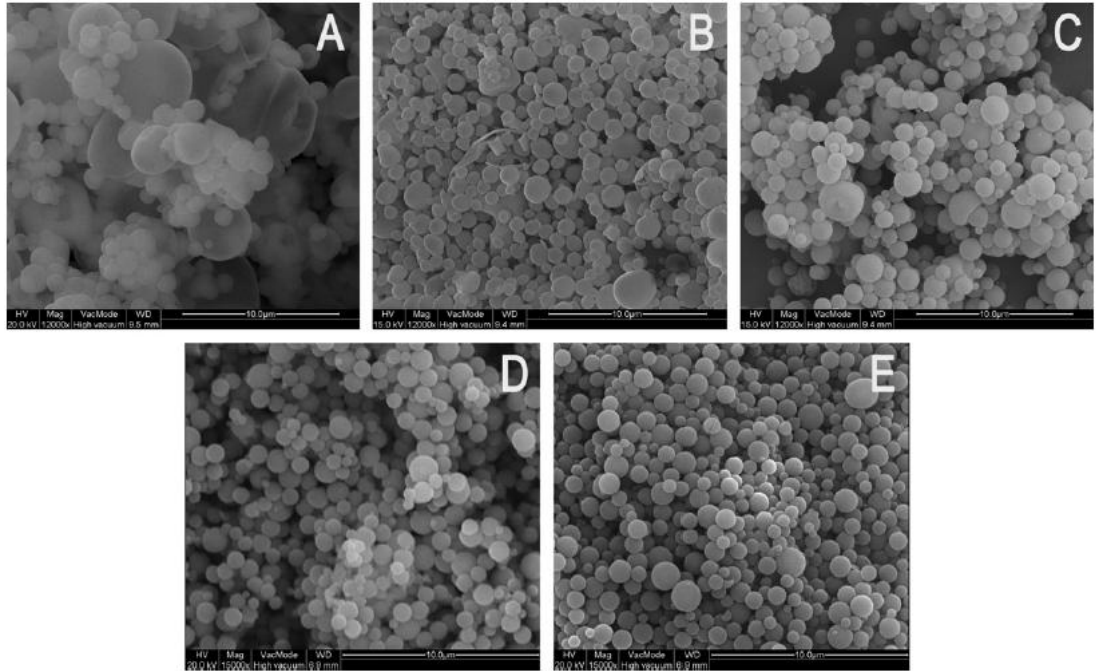
şekil 2.5. Monolitik kolonlardaki teorik plaka sayısının geleneksel kolonlar ile kıyaslanması.

Sıvı kromatografisinde ideal olarak açık tübüler sıvı kromatografi kolonları ince (0.2 μm) sabit faz filmlili dakikalık kapiler (10-60 μm) kullanılır. Sabit fazın bu küçük miktarı saptamada zorluklar çıkaran örnek kapasitesini sınırlar. Bunun yerine, sıvı kromatografisi için kolon teknolojisi, sürekli ortamın kullanılması gibi yaklaşımlara odaklandı. Parçacıklı kolonda (Şekil 2.4), mobil faz akışı, ya parçacık içinde gözenek yoluyla ya da parçacıklar arasındaki boşluklarda olmak zorundadır. Sürekli ortam, kolon içinde erişilebilir bir akış yönü sağlayabilen dolu kolonla ilgili problemleri önler. Sürekli ortam örnekleri; yığılmış membranlar, selüloz tabakalar, dokuma matrisler makroporöz diskler, sıkıştırılmış yumuşak jeller ve organik köpüklerdir[5].

En eski sürekli ortam 1967 yılında Kubin ve arkadaşları tarafından keşfedilen poliüretan köpüklerden imal edilen büyüklüğe göre ayırım kolonlarıdır[30]. Ross ve arkadaşları poliüretan köpükleri 1970'lerin başlarında HPLC ve GC için tanıttı[31]. Ross tarafından tanıtılan köpükler çözücü stabilitesinden yoksun iken Kubin ve arkadaşları tarafından keşfedilen köpükler düşük basınçta ayırma ve yeterli geçirgenlikten yoksundur. Pretorius ve arkadaşları 1979 yılında GC için kromatografik destek olarak poröz silika temelli köpük ortaya koymuştur[32]. Ancak bu özel köpükleri oluşturmak için kullanılan sürfaktan tespit edilememiştir ve bu nedenle bu köpükler kromatografik olarak hiç değerlendirilememiştir. Hjerten ve arkadaşları 1989 yılında “sürekli yatak” diye adlandırdığı şişmiş, sıkıştırılmış, yumuşak jelleri araştırdı[33]. Köpükler ve yumuşak jeller yüksek akış oranı ile ilişkili basınçlara direnemez. Svec ve Frechet 1990'ların başlarında kapiler elektrokromatografi (CEC) için polimer monolitler, sert tanıtımı ile bu problemi ele aldı[34]. 199'de Nakanishi ve Soga HPLC için poröz silika tekniğini tanımladı. Bu monolit yüksek geçirgenliğe sahip ve biporöz olmasının yanı sıra gözeneklerde çok dar bir dağılım vardır[35]. Ancak işlemedeki zorluklardan dolayı 1996'ya kadar gelişmeler ertelendi. 1996'da Fields HPLC de silika temelli monolit için ikinci bir metod tanıttı. Fields monolitinde heterojenlik kullanımı sınırlıdır[36]. 2000'de Nakanishi'nin yöntemine göre silika temelli monolitik HPLC kolonları ticari olarak MERck KGaA, Darmstadt, Almanya' dan temin edilebilir hale geldi[37].

Şekil 2.5'de farklı akış hızlarında, monolitik kolonlardaki teorik plaka sayısının geleneksel kolonlar ile kıyaslanması gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde

monolitik kolonlardaki ayrımın diğer kolonlara göre daha verimli bir ayrım sağladığı anlaşılmaktadır[37-38]. Monolitik kolonlar tek bir rijit ya da yarı-rijit gözenekli kürelerden oluşur (Şekil 2.6). Şekil 2.6 E’de görüldüğü gibi monolitik kolon dolgu maddelerinde partiküllerin büyük çoğunluğu eş büyüklüktedir. Diğer sürekli ortam gibi monolitik kolonlar hızlı analiz yaklaşımları oluştur ve bu uygun kolon geri basıncında partiküler kolondan daha yüksek akış oranı sağlar. Analit kapasitesi genellikle daha küçük mezoporlar tarafından monolitik yapı içinde sağlanır. Polimetakrilat, polistiren yada poliakrilamid temelli organik polimerler ve silikat temelli inorganik polimerler olmak üzere 2 tip monolitik kolon kromatografi için geliştirildi.



Şekil 2.6. Farklı boyut ve yüzey alanına sahip partikül temelli silika kolon dolgu maddelerine ait SEM görüntüleri. A) heterolitik silika kolon dolgu maddesi, B) karma kolon dolgu maddesi, C) amino modifiye karma kolon dolgu maddesi, D) dimetil modifiye ve E) monodispers silika kolon dolgu maddesi [39].

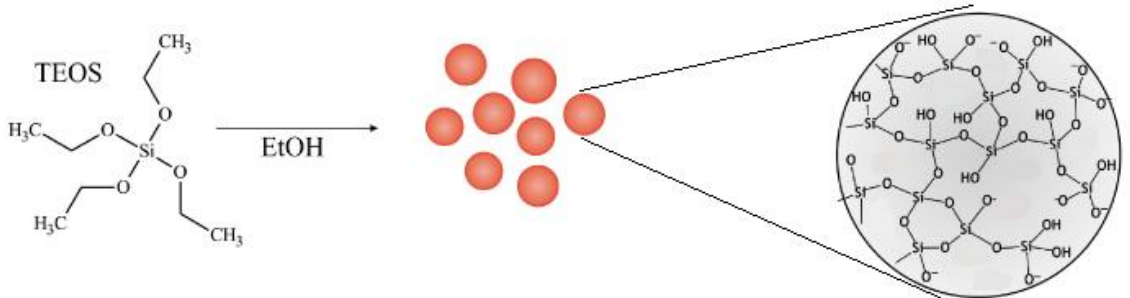
Hem organik temelli hem de silika temelli monolitler HPLC uygulamaları için geliştirilebilir. Boyut ayırma kolonundaki kullanımların aksine organik temelli monolitler analitik HPLC uygulamalarında iyi bir performans göstermemiştir. HPLC

basınç odaklı ayırma tekniğidir ve organik temelli monolitler, tipik HPLC çözümleri kullanılırken zayıf mekanik dayanım göstermekle birlikte aşırı şişme yapmıştır. 1996 öncesinde monolitlerin HPLC uygulamaları için literatür referanslarının çoğu aslında daha önce boyut ayırma kolonlarında anlatıldığı gibi erimiş silika kapiler oluşturan monolitler kullanan mikro-sıvı kromatografi uygulamalarıdır[40].

2.1.3. HPLC’de silika temelli partiküler kolon dolgu maddeleri

Silika yapıları sıvı kromatografisinde kullanılan en yaygın yapılardır. Bunun nedeni mikron boyutunda veya mikron altı boyutlarda uniform olarak kolayca hazırlanabilmeleridir[37]. Bu uniform yapı, genellikle küresel ve gözenekli yapıları içeren monolitler olarak adlandırılır. HPLC için kullanılan silika temelli monolitlerin çoğu ya sol jel teknolojisiyle ve hidrotermal yada mikrodalga sentez yöntemleri ile metal alkoksitlerden hazırlanır. Her iki metotta da silika ağındaki yüzey hidroksilleri elektroosmotik akış sağlarken nötral analitler için ayırma mekanizması sağlayan kromatografik bir partikül kullanılabilir[38]. Kolon içinde yüksek basınç altında doldurulmuş olan monolitik yapı, ağ yapısında silika partikülleridir. Ağ yapılı silika partikülleri için sinterleme yapılması veya silikatların eklenmesiyle bir sol-jel prosesi kullanılarak yapılması şeklinde iki metod kullanılır[35].

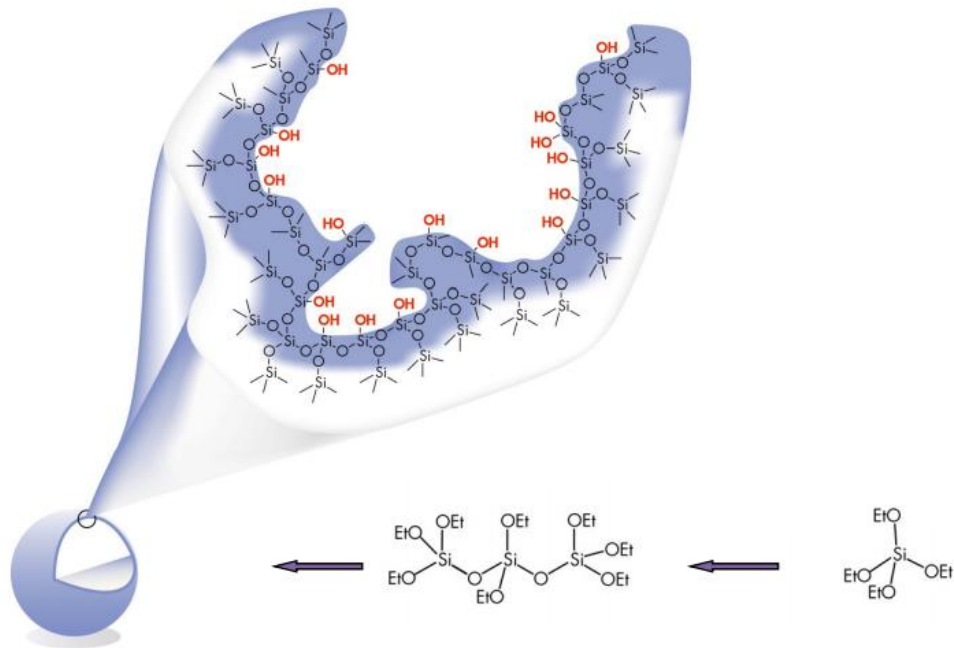
Asiaie ve arkadaşları iki adımlı bir ısıtma prosesi kullanarak kolon içine silika partiküllerinin doldurulması için bir partikül sinterleme prosesi tanımlamışlardır. Ayrıca sinterlenen kolonların partikül ile doldurulan boyut ayırma kolonlarına kıyasla daha kararlı ve daha uzun yaşam süresi olduğunu göstermişlerdir[41].



Şekil 2.7. Monolitik kolon dolgu maddesi için genelleştirilmiş sentez reaksiyonu.

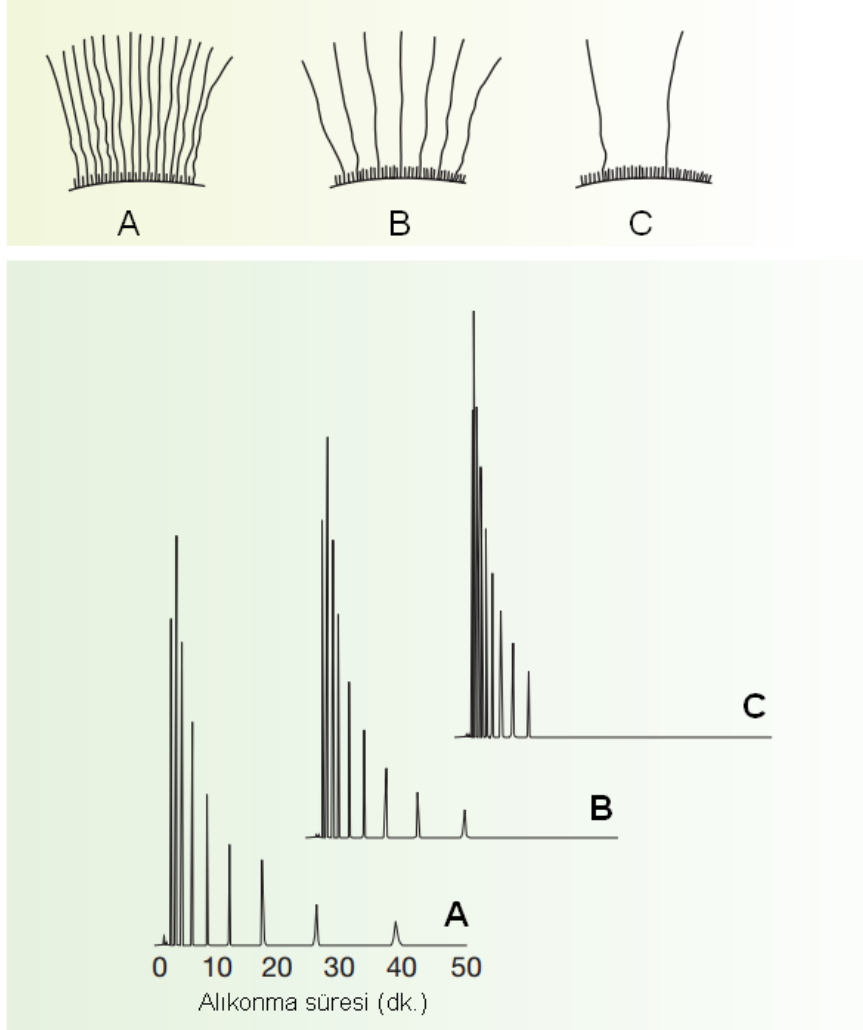
Sol-jel prosesi atmosferik basınçta ve düşük sıcaklıkta esas olarak silika cam oluşumudur. Ağ yapısı polimerizasyondan sonra kondenzasyonla bir alkoksi silikatın hidrolizi ile oluşmuştur. Sonuç olarak üç boyutlu poröz bir silika ağ yapısı oluşmuştur. Şekil 2.7’de bir sol-jel reaksiyonu için genelleştirilmiş bir reaksiyon şeması gösteriliyor.

Silika partiküllerini birleştirmenin patikül yakalama ve partikül yükleme şeklinde iki yolu vardır. Parçacık yakalama monomer karışımı ile dolu bir kapileri fazlasıyla içerir ve sistemin polimerize olmasına imkân verir[35]. Elde edilen bağ yapısı partikül, polimer ve kapiler duvarını birleştirir. Partikül yükleme erimiş bir silika kapilerinin içine jelleşme ajanları ve kromatografik silika partikülleri içeren bir karışımın enjeksiyonunu gerektirir. Zare ve arkadaşları bir sol-jel süspansiyonu kullanarak 3 µm’lik poröz bir inorganik matriks üreterek bir partikül yükleme tekniği bulmuşlardır[42]. Ağ yapısındaki heterojenlikler tipik CEC kolonlarından daha düşük verimlilikte (80.000 tabaka/m) üretilirken süspansiyondaki karasızlıklar kolon-kolon tekrarlanabilirliği daha zayıf olarak üretilmiştir. Diğer araştırmalar gömülü bir parçacık kullanılarak benzer sonuçları vermiştir. 2000 yılında Tang ve Lee yüksek verimlilik (175.000 plates/m) gösteren 3 µmlik bir partikül birleşmesi ile bir sol jel ağ yapısı oluşturmuşlar[43]. Bununla birlikte temel analitler ile güçlü etkileşimler meydana getirmişlerdir.



Şekil 2.8. Monolitik kolondolgu madesinin yüzey morfolojisi.

Ishizuka ve arkadaşları 2000’de kromatografik partikül olmaksızın boyut ayırma kolon dolgu maddesi sentezi için zincirleme silika jel ağını başarılı bir şekilde hazırladılar [44]. Elde edilen silika partiküllerin yüzeyini farklı sıklıkta alifatik gruplar ile modifiye ettiler. Yüzeydeki geniş porlar sayesinde yüksek etkili bir kolon dolgu maddesi (128.000 tabaka/m) elde ettiler. Şekil 2.8’de bu monolitik kolon dolgu maddesi yapısı ve yüzeydeki gözeneklilik gösterilmektedir.



Şekil 2.9. Farklı yüzey yapılarında elde edilen kromatogramlar.

Özetle; sıvı kromatografisinde kullanılan monolitik kolon dolgu maddeleri tipik olarak, metakrilat, polistiren yada akrilamid temelli organik polimer ağlarıdır ve yüksek verimlidir [35]. Monolitik kolon dolgu maddeleri genellikle nötr türlerin ayrılmasına izin verir, örnek kapasitesini artırır ve kolon ucu filtre ihtiyacını ortadan

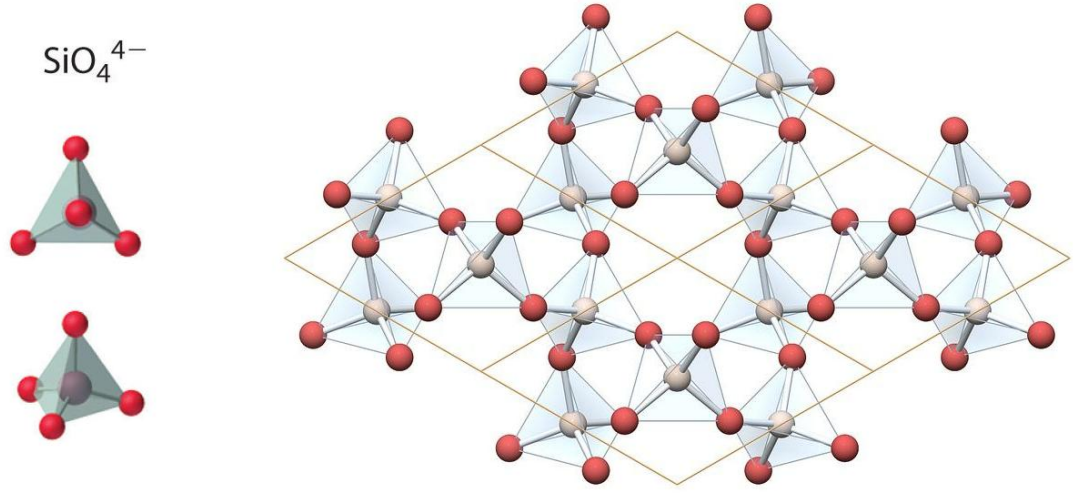
kaldırır. Silika temelli monolitler araştırılmıştır fakat sadece son zamanlarda organik monolitlerde bulunan yüksek seçiciliği sunmak mümkün olmuştur. Silika temelli monolitik kolon dolgu maddelerinin tekrarlanabilir üretimi için farklı metodlar hala geliştirilmektedir[5]. Bu alanda yapılan bir diğer geliştirme çalışması ise bu dolgu maddelerinin yüzeylerine farklı polaritede ve uzunluklarda gruplar bağlayarak ayırım kapasitelerini arttırmaktır. Bu tarz yapılan modifikasyonlar ile analat karışımında bulunan farklı türler kolon dolgu maddesi ile daha fazla etkileşecek ve sonuç olarak daha iyi bir ayırım gerçekleşecektir. Şekil 2.9'da farklı uzunluklarda organik yapılar ile modifiye edilmiş kolon dolgu maddelerinin 9 bileşenli bir karışımın ayırımında elde edilen kromatogramları görülmektedir[45].

Bu kromatogramlarda görülen etkin ayırım için kolon dolgu maddesinin yüzey aktivitesinin ve yüzey kavitesinin artırılması gerektiği görülmektedir. Şekil 2.9.C kolonunda kolon dolgu maddesi yüzeyinde aktif yüzey oluşturabilecek ve analat molekülleri ile etkileşimi arttıracak grup sayısı azdır. Bu nedenle kromatogramda pikler bir birine yakın olarak elde edilmiştir ve net bir ayırım gerçekleşmemiştir. Ancak A kolonunda çok fazla etkin grup dolgu maddesi yüzeyinde sıralanmıştır. Bu gruplar analizlenecek karışım içindeki türler ile farklı etkileşerek net bir ayırım olmasına yol açmıştır.

2.2. Silika ve Silika Temelli Hibrit Malzemeler

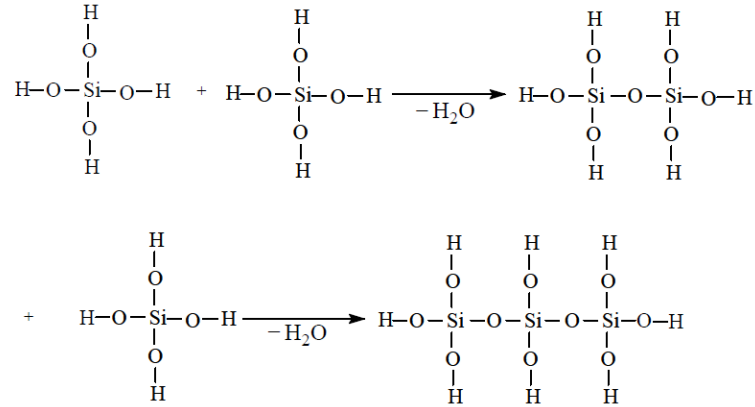
Doğada elementel halde bulunmayan silisyumun en çok karşılaşılan formları kuvars (SiO_2), çeşitli silikat ve aluminosilikat bileşikleridir. Elementel silisyum ise SiO_2 nin kok kömürü, karpit veya alüminyum ile indirgenmesi ile ya da SiCl_4 ün bir metal ile indirgenmesiyle elde edilir.

Silisyumun en çok bilinen bileşiği formülü SiO_2 şeklinde yazılan silisyum dioksit olup, silis (kuvars) olarak adlandırılır. SiO_2 deki her bir silisyum dört oksijen atomu ile çevrili olup, her oksijen atomu da aynı zamanda bir diğer silisyum atomuna bağlıdır [46]. SiO_2 nin Şekil 2.10'da gösterildiği gibi düzgün dörtyüzlü bir kristal yapısı vardır [47].

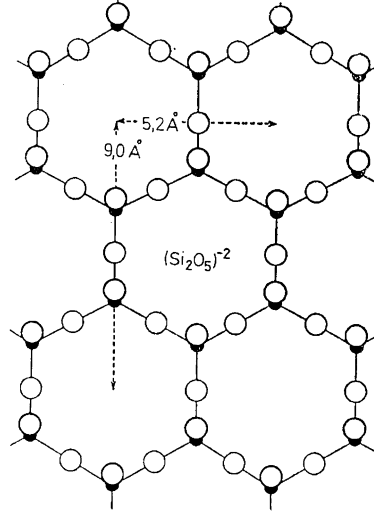


Şekil 2.10. SiO_2 'nin birim ve kristal yapısı.

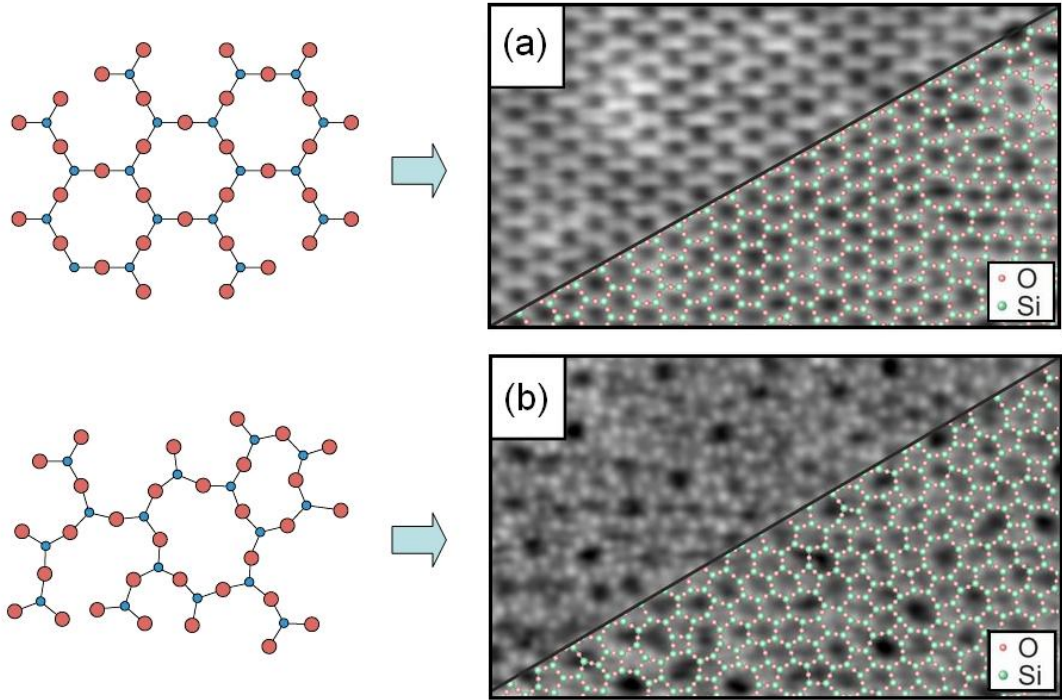
Silika jel ise amorf, oldukça gözenekli bir yapıda olup silikanın kısmen hidratlaşmış formudur. Silika, silisik asidin $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ anhidrit formu iken silika jel silisik asidin polimeridir [48]. Silika jel, sodyum silikat çözeltisinin hidroklorik asit çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen silisik asidin jelleşmesi ile hazırlanır. İki mol silisik asitten bir mol su çıkması şeklinde yürüyen reaksiyonlar sonucu polimerik silisik asit oluşur. Şekil 2.11’de gösterilen reaksiyonun devam etmesi sonucu polimer büyüyerek kümeler oluşturur. Böylece çözelti jelleşmeye başlar. Oluşan jeller dinlenmeye bırakılır. Sonra yıkanır, kurutulur ve istenilen büyüklükte öğütülür. Silika jelin üretiminde reaksiyon sıcaklığı, jelleşme anında reaksiyon karışımının pH’sı, oluşan jelin yıkanma ve öğütülme şartları gibi faktörler elde edilen silika jelin gözenek çapını, gözenek hacmini, yüzey alanını, tanecik büyüklüğünü etkiler [49, 50].



Şekil 2.11. Silisik asitlerin kondenzasyon reaksiyonu ile silikat yapısının oluşumu.

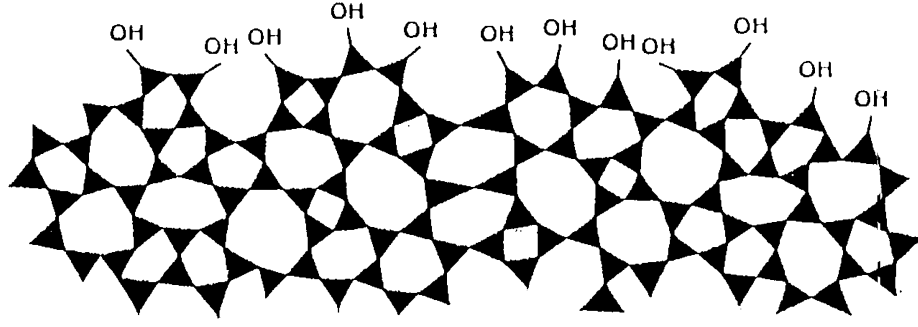


Şekil 2.12. Silikanın petek yapısı.

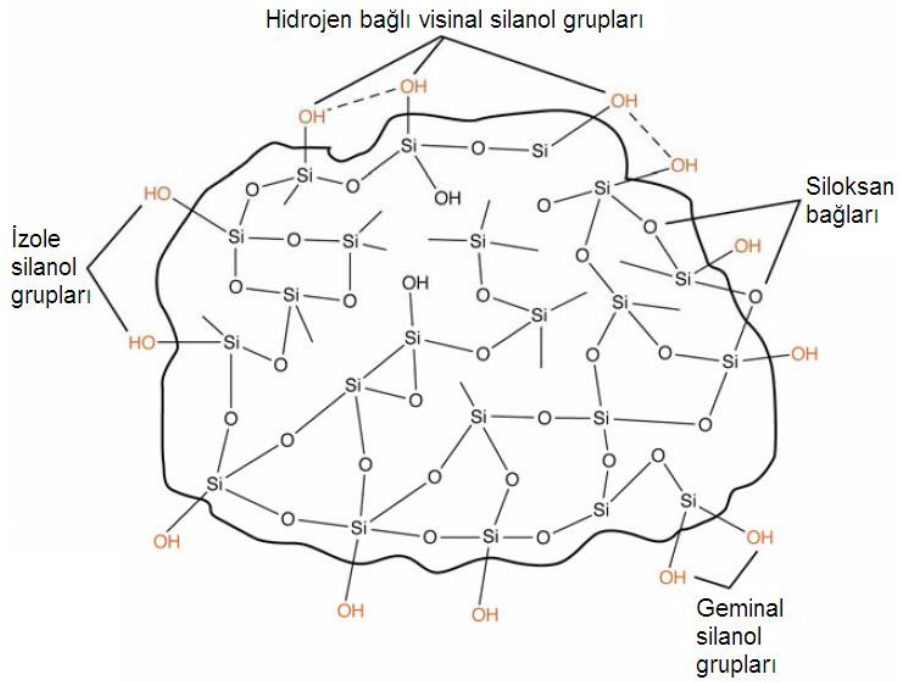


Şekil 2. 13. Kristalin (a) ve amorf (b) silika tabakaları.

Silika jelin iç yapısını siloksan bağları (silisyum-oksijen-silisyum bağları; Si-O-Si) oluşurken (Şekil 2.12-Şekil 2.13), yüzeyinde ise jelleşme esnasında kondenzasyon reaksiyonuna katılmamış olan hidroksil grupları (Si-OH) bulunmaktadır[45]. Yüzeydeki bu hidroksil grupları silanol grubu olarak adlandırılmaktadır (Şekil 2.13).



Şekil 2.14. Silikanın yüzey yapısı.



Şekil 2.15. Silikanın yüzeyindeki hidroksil grupları.

Silanol grupları olarak adsorplanmış su molekülleri olmayıp kimyasal olarak bağlı gruplardır. Silika jelin yüzey kimyası ve reaktivitesi esas olarak bu yüzey hidroksil gruplarına bağlıdır. Silikanın yüzeyi bu hidroksil gruplarından dolayı polardır. Diğer taraftan silika jel, bu silanol gruplarının silan bileşikleri ile reaksiyonu sonucu modifiye edilir. Silika jelin yüzeyinde birden fazla türde silanol grubu, kuvvetli ve zayıf bağlı su molekülleri bulunmaktadır. Silanol grupları Şekil 2.15’de gösterildiği gibi üç halde bulunabilir [51]. Silikanın yüzeyindeki hidroksil gruplarının sayısını belirlemek için çeşitli yöntemler (teorik hesaplamalar, fiziksel yöntem ya da kimyasal yöntemler) vardır. Tamamen hidroksillenmiş silika nm^2 ’si

başına 4,6 hidroksil grubu içermektedir. Bu sayı, silikanın vakumda 673 K'de ısıtılmasıyla 2,12'e düşmekte olup, silanol gruplarını tamamen gidermek için 1473 K'den daha yüksek sıcaklıklara ısıtmak gerekmektedir [52].

Silikat mineralleri doğada bulunan bütün minerallerin üçte birini, yer kabuğunun bileşiminin ise yüze doksanını teşkil eder. Silikatların esas elementi silisyumdur. Silisyum doğada her zaman oksijen ile birleşmiş olarak bulunur. Silikat yapılarında silisyum dört oksijen tarafından dörtyüzlüsel olarak çevrelenir. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dörtyüzlüsünde elektronegativite farkı 1,7 olup Si-O arasındaki bağlar %40 iyonik, %60 ise kovalenttir. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ silikatların yapısının temel birimidir. Silikat yapıları $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dörtyüzlülerinin çeşitli şekillerde birleşmeleri ile oluşur. Silisyum-oksijen dörtyüzlülerinin bu birleşme biçimleri polimerleşmeye benzer[35].

Her SiO_4 dörtyüzlüsü üç oksijenini komşu dörtyüzlülerle paylaşarak iki boyutta sonsuz altıgen şekilli bir ağ oluşturur. Dörtyüzlülerin üç oksijeni paylaşılmakta dördüncüsü ise serbest kalmaktadır. Tabakanın bileşimi ve yükü $n^2[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ şeklinde yazılabilir. n^2 iki doğrultuda yer alan polimerleşmeyi gösterir[56].

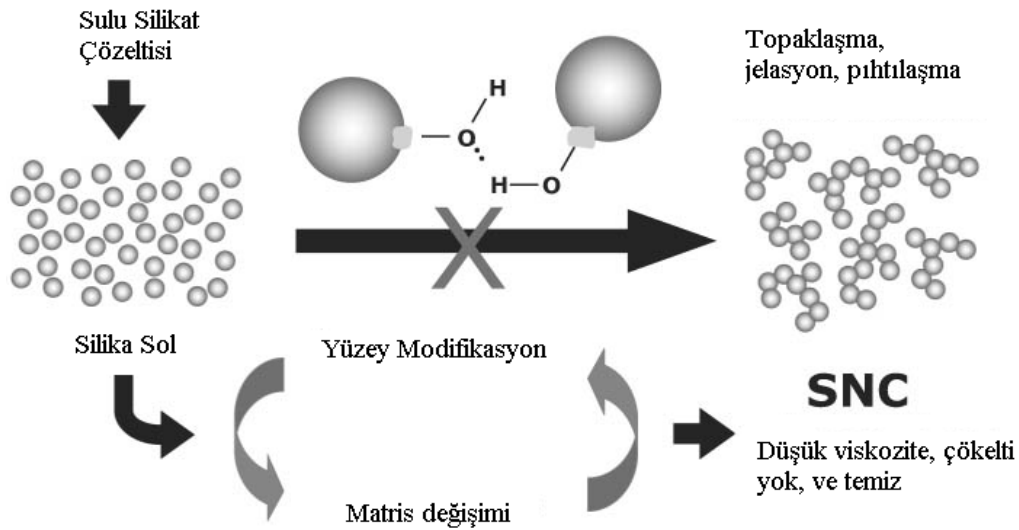
Ticari olarak üretilen silika partiküller, silisyumtetraflorürün bir hidrojen torku içinde yakılması ile elde edilmektedirler ve 100 nm nin altında boyutlara sahiptirler[35]. Ancak bu şekilde elde edilen partiküller, oldukça polidispers haldedirler ve çok düzensiz bir şekilde agregatlasarak süspansiyon olarak tanımlanamayacak sınıfçıklar oluştururlar. Sol-jel yöntemi, mikron ve nanometrik boyutlarda silika partikül sentezlemede alternatif bir yöntemdir. Kolloidal partiküllerin boyutları ve partiküllerdeki çapraz bağ yoğunluğu pH ile su ve solvent miktarına bağlıdır. Genellikle; asit katalizörlüğünde oluşan jel doğrusal ya da az dallanmış silikat, baz katalizörlüğünde oluşan jel ise çok dallanmış üç boyutlu bir ağ yapısına sahiptir.

Silika nanopartikül sentezlemek için tipik bir Stöber Metodu'nda; öncelikle bazik bir çözelti elde etmek için etanole amonyum hidroksit katılır ve daha sonra TEOS bu çözeltiye eklenir. TEOS önce $\text{Si}(\text{OH})_4$ a hidroliz olur ve bu da silika nanopartikül oluşturmak üzere kondense olur. Taramalı elektron mikroskobu(SEM) ya da transmisyon elektron mikroskobu(TEM), silika nanopartiküllerinin boyutlarını ve dağılımını analiz etmek üzere kullanılmaktadır. Reaktanların miktarlarındaki ve

sıcaklıktaki değişiklik, farklı boyutlarda nanopartikül oluşumuna sebep olmaktadır. 100 nm çapındaki partiküller santrifüj ile toplanabilecek büyüklükte dirler[56-57].

Silika nanopartikülleri Stöber Metod'u ile sentezlendiklerinde silanol(Si-OH) fonksiyonel grupları ile sonlanırlar. Bu silanol grupları, 3-aminopropiltrimetoksisilan ya da 3-glisidoksisipropiltrimetoksisilan gibi organosilan birleştirme ajanları ile reaksiyona girerek, silika nanopartiküllerine farklı yüzey özellikleri kazandırır lar[58].

Makro yüzey silika sol-jel yöntemi ile silikat çözeltisinden elde edilir. Şekil 16'da nano silika hazırlama yöntemi özetlenmektedir. Bu tür makro yüzey silikaların yüzeyleri polimerler ile karışabilmesi ve etkileşebilmesi için modifiye edilir. Silika fazları nano küre şeklinde olup 20 nm büyüklüktedir ve parçacık büyüklük dağılımı oldukça dar bir aralıktadır. Topaklanmanın önlenmesi nedeniyle topaklanma-serbest kolloid dağılımı elde edilir ve düşük yoğunluklu bu sol sistemden saydam SiO₂ kaplamaları elde edilebilir[59].



Şekil 2.16. Nanosilika üretim yolları.

Bu nano silika, kompozitler içersinde kolaylıkla dağıldığından pekiştirici olarak kullanılmaktadır. Akrilat polimerleri içerisine eklenen bu parçacıklar ile alev-direnci yüksek epoksi polimer matrisler, yüksek Tg değerine sahip polimerler elde edilirler.

Seramer terimi “*ceramic*” ve “*polymer*” terimlerinden türetilmiştir. Aslında çıkış noktası sol-jel tepkimeleri olan bu tür malzemelerde hibrit ağ yapılı malzemeler metal alkoksitlerden ve işlevsel gruplar içeren polimerlerden elde edilmektedir[35]. Son yıllarda ise, bu terminoloji daha çok sol-jel işlemlerinde metal alkoksitler ve işlevsel organik gruplar içeren maddeler arasındaki etkileşimleri izah etmek için kullanılmaktadır[60]. Seramerlerin kullanım alanları, yüksek kırınımlı camlar, dayanıklı seramik malzemeler ve kaplamalar v.b. gibi çok çeşitlidir.

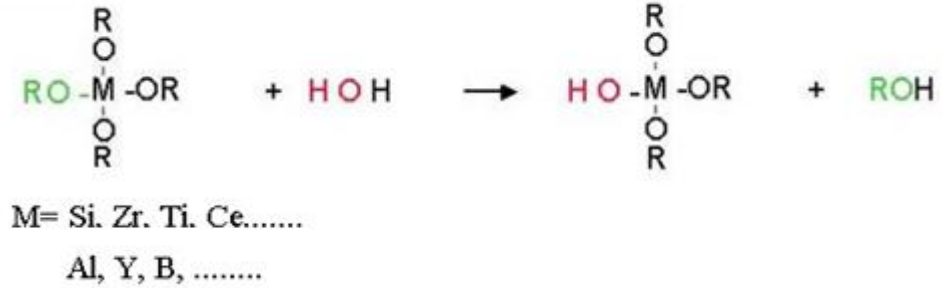
2.3. Sol-Jel Kimyası

Terimsel anlam olarak bakıldığında “*sol*” çözünmeyen kesri, “*jel*” ise moleküler seviyede tepkimeye giren sistemin jel noktasını veya ağ halini simgeler[35]. Jel noktası, makroskopik boyutta oluşan ağ yapısıdır. İleri tepkimeler jel noktasından sonra oluşur ve sol kesrindeki molekül, iyon ve metal v.b. gruplar bu noktadan sonra yapı içerisine karışırlar[55]. Jel noktasının temel özelliği yapının çözünmez olması ve işlenebilirliğinin bu aşamadan sonra imkânsız olmasıdır.

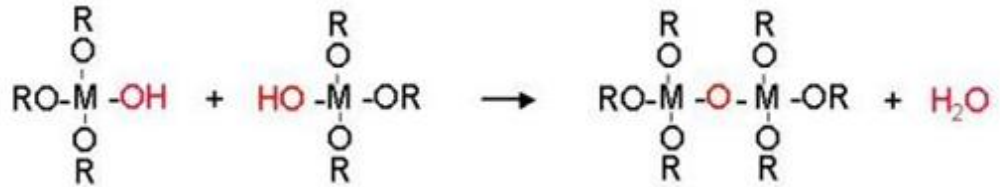
Birçok organik oksit camlar (soda camı, bor silikat camlar, quartz, v.b.) sonsuz ağ yapılarıdır. Sol-jel işlemi bulunmadan önce, bu tür malzemelerin hazırlanması karışımların yüksek sıcaklıklarda eritilmesi şeklindedir. Bu tür malzemelere katkı olarak kum, sodyum karbonat veya sülfat, kireç taşı katılır 1000°C nin üzerinde ısıtılarak eritilir, eriyikteki hava kabarcıkları uzaklaştırılır ve hızlı bir şekilde vitrifikasyon işlemine uğratarak istenilen malzeme elde edilirdi. Benzer şekilde ama daha saf camlar sol-jel işlemi ile metal alksoksitler, su ve katalizör ile elde edilmektedir[56]. Polikondenzasyon tepkimesi ile ağ yapı oda koşullarındaki sıcaklıklarda daha kontrollü bir şekilde oluşmaktadır. Sol-jel işlemlerinin klasik yöntemlere karşı avantajları olmasına rağmen, bazı istenmeyen durumları, bu işlemin kullanımını kısıtlamaktadır. Bu kısıtlamaların en önemlisi yapıda meydana gelen çekmelerdir. Sol-jel işleminde kullanılan çözücülerin uzaklaştırılması sırasında yapıda kırılmalar ve nihai üründe çekmeler meydana gelmektedir[56]. Bu durum, tepkimelerin kontrolü ile ve yan ürünlerin uzaklaştırılması sırasında gerekli koşulların sağlanması ile giderilmektedir, ancak bu işlemler uzun zaman almaktadır bu zaman aralığı bazen haftalar bazen ise aylar

olmaktadır. Sol-jel işleminin en önemli avantajı ise çok saf cam malzemelerin elde edilmesine imkân vermesidir. Sol-jel tepkimeleri oda koşullarında sıvı içerisinde gerçekleştiği için, bu tür malzemeler kolaylıkla saflaştırılmakta ve son ürün istenilen yüksek saflıkta elde edilebilmektedir[48]. Ancak erime işlemlerinde var olan kirlilikler, saf ürün elde edilmesini imkânsız hale getirebilmektedir.

Sol-jel tepkimeleri genellikle metal alkoksitlerin su ile tepkiyerek metal hidroksitleri oluşturması ve bu hidroksitlerin kondense olarak metal-oksijen-metal bağlarını su ve diğer alkollerı açığa çıkararak oluşturması şeklindedir[35]. Metal olarak alüminyum, kalay, sezyum, titantum ve zirkonyum gibi geçiş elementleri, iterbiyum, gadolinyum gibi lantanit grubu elementleri v.b. sol-jel tepkimelerinde kullanılırlar. Silikon alkoksitlerin sol-jel kimyasında çok önemli bir yeri vardır, bunun nedeni bileşiğin kararlı olması ve tepkimelerde kontrolünün kolay olmasıdır. Sol-jel kimyası Şekil 2.17’de verildiği gibi birinci basamakta su ile hidroliz olmaktadır.

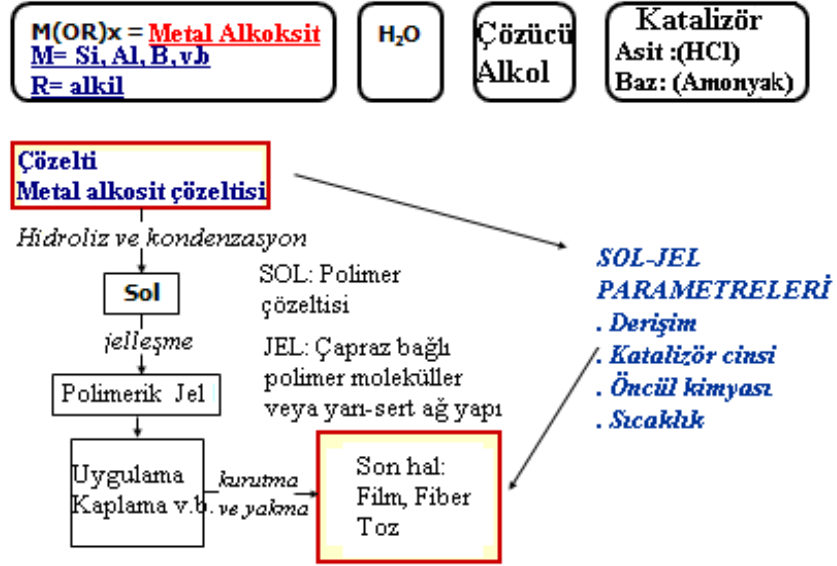


Şekil 2.17. Sol-jel tepkimelerinde hidroliz basamağı.



Şekil 2.18. Sol-jel tepkimelerinde kondenzasyon basamağı.

Hidroliz olan ürünler Şekil 2.18’de verildiği gibi ikinci basamakta su ve/veya alkol gibi yan ürünleri açığa çıkararak metal-oksit bağlarını oluştururlar[35]. Çoğunlukla kabul edilmemesine rağmen, sol-jel tepkimelerinde her mol tetra işlevsel metal alkoksit için iki mol su gerektiği birçok bilim insanı tarafından kabul edilmektedir. Sol-jel yöntemi ile elde edilen ürünün son özellikleri derişim, katalizör cinsi, öncül kimyası ve sıcaklığa bağlı olarak değişmektedir (Şekil 2.19).



Şekil 2.19. Sol-Jel kimyası ve parametreleri.

2.4. Modifiye Silikaların Hazırlanması

Modifiye silikalar ya saf silika jelin modifiye edilmesi ya da sol jel tekniği ile hazırlanabilmektedir. Saf silika jelin modifiye edilmesi, yüzeyindeki silanol gruplarının reaksiyonu ile yapılmaktadır. Bu amaç için birçok reaksiyon türü vardır [50-53]. Organik fonksiyonel grupların silika jele bağlanması için en uygun reaktifler alkoksisilan bileşikleridir. Alkoksisilan bileşiklerinin genel formülü $(R_1O)_3-Si-R_2$ şeklindedir. Burada R_1 metil ya da etil grubu, R_2 ise fonksiyonel gruptur[47, 49]. Ticari olarak satılan bazı alkoksisilan bileşikleri Çizelge 2.3 de gösterilmiştir[47].

Alkoksisilan bileşikleri ile silika jelin reaksiyonu (sililasyon reaksiyonu) sulu ya da susuz ortamda yapılabilir[48, 50, 51]. Sulu ortamdaki reaksiyona, silika jelin viniltrietoksisilan ile modifiye edilmesi örnek olarak verilebilir. Bu amaçla

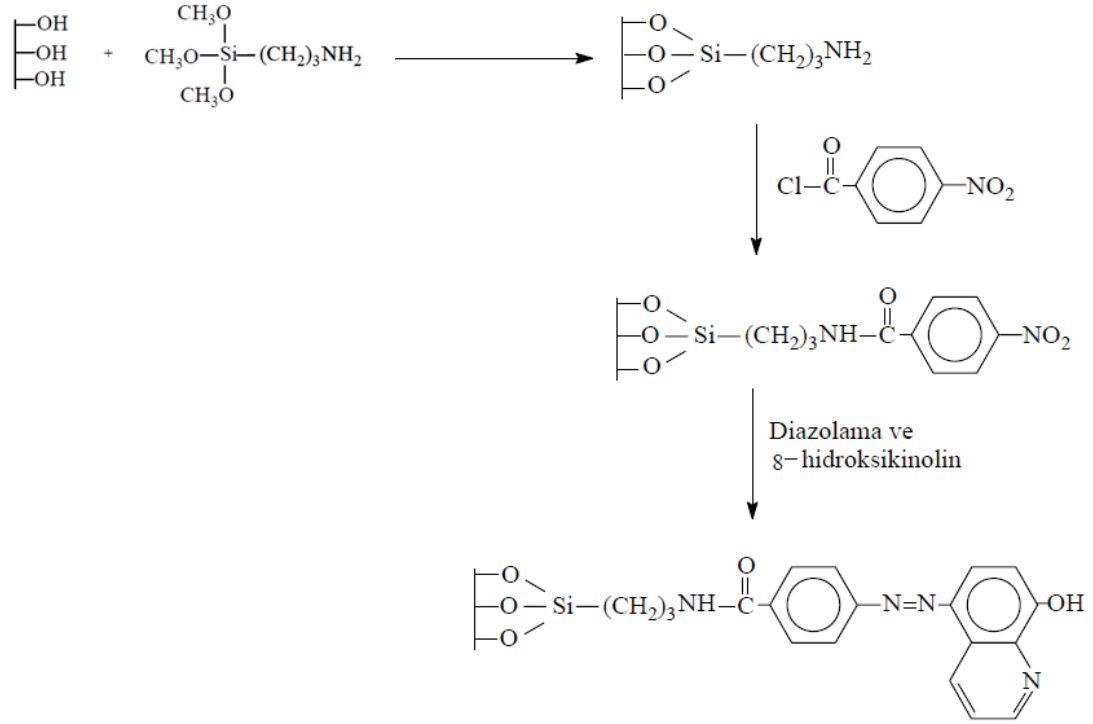
viniltrietoksisilanın etanol-su karışımında % 2'lik çözeltisi hazırlanmış ve bu çözeltinin pH'sı glasiyel asetik asit ile 5 olarak ayarlanmıştır. Bu şartlar altında viniltrietoksisilan hidrolizlenerek hidroksisilanları oluşturur. Oluşan hidroksisilanlar kondenzasyon polimerleşmesi yaparak polisilanları oluşturur. Bu karışıma silika jel katılarak 15 dakika karıştırılır. Bu durumda silika jelin yüzeyindeki silanol grupları ile polisilanlar arasında hidrojen bağları oluşur. Silan bileşiğini tutmuş olan silika jel süzülür ve etanol ile yıkanır. Silika jel 50°C de vakumda kurutulur. Kurutma esnasında kondenzasyon reaksiyonu oluşur ve silan bileşiği silika jele kovalent bağla bağlanır[50-51]. Susuz ortamda yapılan reaksiyonda, sulu ortamda oluşan polisilanlar meydana gelmemektedir. Susuz ortamda kullanılacak olan toluen, ksilen gibi çözücüler ve silika jel önceden kurutulmalıdır. Susuz ortamdaki reaksiyona örnek olarak silika jelin γ -aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu verilebilir. Önce silika jel derişik hidroklorik asitte geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan silika jel destile su ile klor gelmeyinceye kadar yıkanır ve 150°C'de kurutulur. Daha önce kurutulmuş olan toluen içine γ -aminopropiltrimetoksisilan katılır ve üzerine silika jel ilave edilir. Karışım 6 saat geri soğutucu altında kaynatıldıktan sonra soğumaya bırakılır. Daha sonra sırasıyla toluen, etanol ve eter ile yıkanarak kurutulur [53].

Çizelge 2.3. Bazı alkoksisilan bileşikleri.

Bileşiğin Adı	Bileşiğin Formülü
3-Kloropropiltrioksisilan	$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl$
γ -Merkaptopropiltrioksisilan	$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2SH$
γ -Aminopropiltrioksisilan	$(C_2H_5O)_3SiCH_2CH_2CH_2NH_2$
γ -Glisidoksiopropiltrimetoksisilan	$(CH_3O)SiCH_2CH_2CH_2OCH_2\underset{\text{O}}{\text{CHCH}_2}$
Viniltrietoksisilan	$(C_2H_5O)_3SiCH=CH_2$
Feniltrietoksisilan	$(C_2H_5O)_3Si C_6H_5$

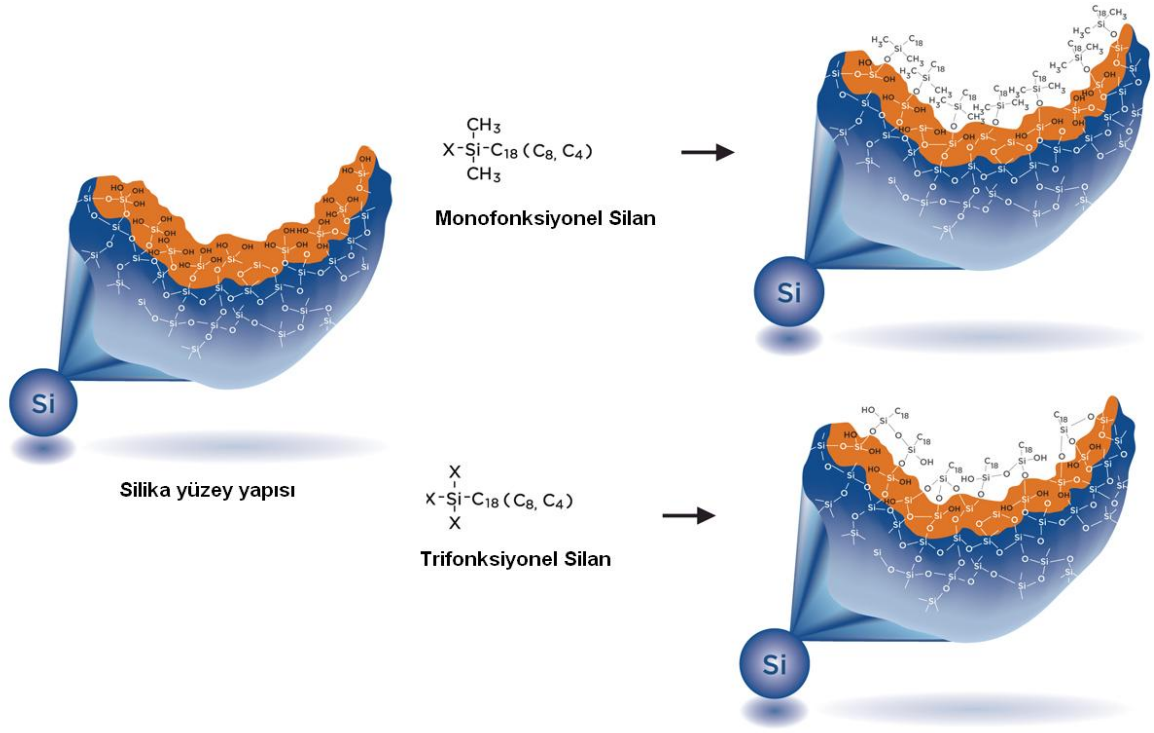
Alkoksisilan bileşikleri silika jele bağlandıktan sonra istenen fonksiyonel gruplar silika jele bağlanabilir. Örnek olarak 8-hidroksikinolinin silika jele bağlanması verilebilir. Bu amaçla γ -aminopropiltrimetoksisilan silika jel ile reaksiyona sokularak, aminopropil bağlı silika jel elde edilmiştir. Sonra kurutulan amino fonksiyonel silika, p-nitrobenzoilklörür ile benzoillenmiş, $-NO_2$ grubu $-NH_2$

ye indirgenmiştir. Sonra -NH₂ grubu diazolanarak 8-hidroksikinolin ile reaksiyona sokulmuştur. Elde edilen ürün olan 8-hidroksikinolin bağlı silika jel etil alkol, hidroklorik asit ve destile su ile yıkanarak kullanıma hazır hale gelmiştir. APSG den itibaren 8-hidroksikinolinin silika jele bağlanmasına ait reaksiyon aşamaları basit olarak şöyle gösterilebilir (Şekil 2.20) [48, 54].



Şekil 2.20. Silika jelin γ -aminopropiltrimetoksisilan ile reaksiyonu.

Benzer şekilde 1-(2-piridilazo)-2-naftolun silika jele bağlanmasında da yine γ -aminopropiltrimetoksisilan silika jel ile reaksiyona sokularak, aminopropil bağlı silika jel elde edilmiş ve nitrobenzoilklorür ile benzoillenmiştir. -NO₂ grubu -NH₂ ye indirgendikten sonra diazonyum tuzuna dönüştürülüp 1-(2-piridilazo)-2-naftol ile reaksiyona sokulmuştur [55].



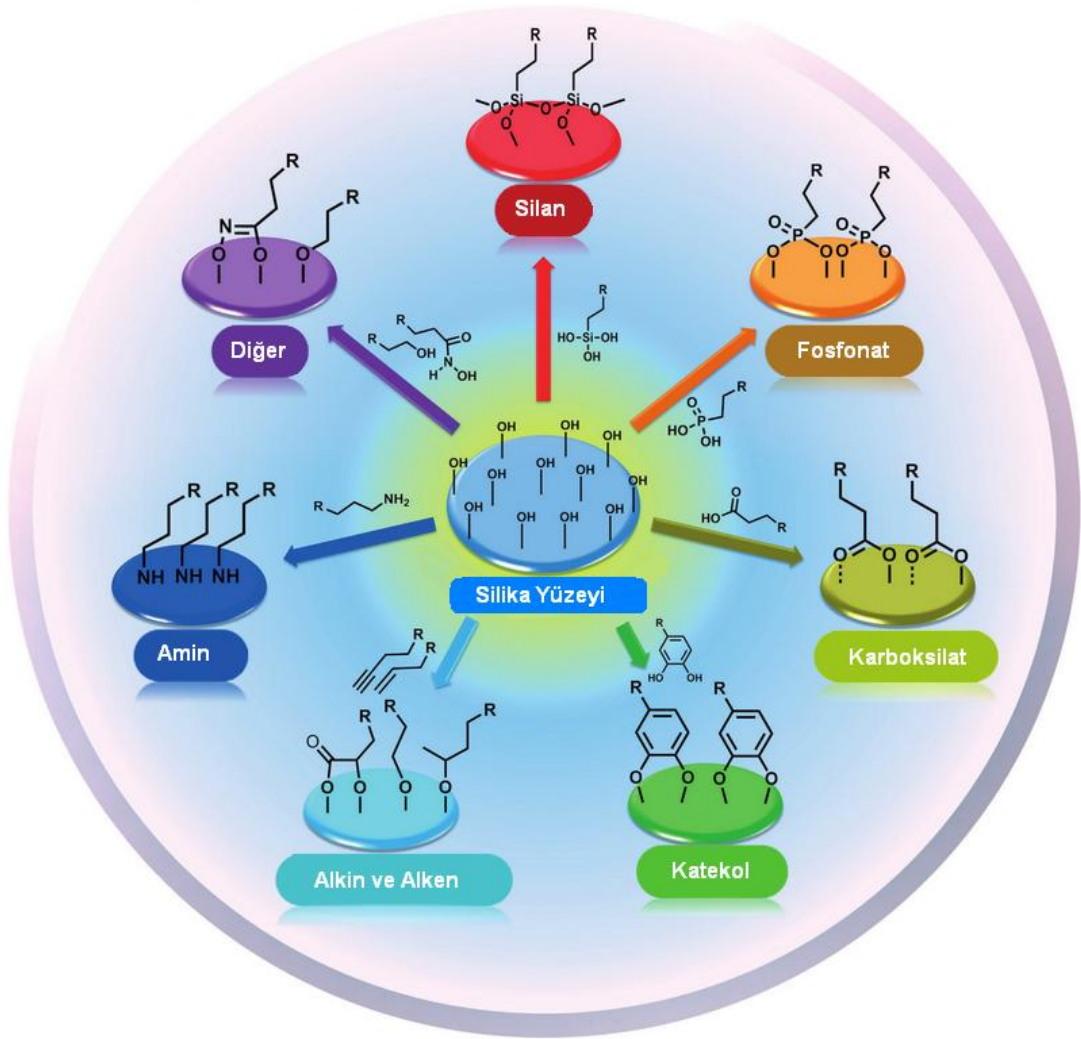
Şekil 2.21. Silika yüzeyinin, mono ve tri fonksiyonel silan ile modifiye edilmesi.

Modifiye silika jellerin hazırlanmasının diğer bir yolu da suda çözünmeyen organik fonksiyonel bileşiklerin silika jele doldurulmasıdır. Bu yöntemde bileşikler uygun organik çözücünde çözülür ve silika jel ile bir süre karıştırılır. Sonra organik çözücü uçurulur. Böylece organik fonksiyonel bileşik silika jel üzerinde kalır. Silika jel yıkanır, kurutulur ve böylece kullanıma hazır hale gelir. Bu amaçla kullanılan organik fonksiyonel bileşiğin şu özelliklere sahip olması gerekir;

- a. Suda çözünmemeli,
- b. Düşük kaynama noktası olan organik çözücülerde yeterli miktarda çözünmeli,
- c. Düşük pH lara dayanıklı olmalı,
- d. Eser element ile çözünmeyen kompleks oluşturmali,
- e. Eser element için seçici olmalı [49].

Özetle HPLC tekniğinde en çok kullanılan dolgu maddesi olan silika yapıların yüzey etkinliğinin artırılması amacı ile yüzeye küçük boyutlu aktif gruplar yada kısa zincirli polimerler bağlanmaktadır. Bu bağlanmalar sırasında özellikle silika yapısındaki yüzey hidroksilleri kullanılır. Bu tür modifikasyonlar sırasında kullanılan reaksiyonlar şekil 2.19’da gösterilmiştir.

Son yıllarda silika jellere birçok değişik fonksiyonel grup bağlanarak modifiye silika jeller hazırlanmıştır. Bağlanan fonksiyonel gruplara örnek olarak şunlar verilebilir; p-toluensulfonilamid [56], 2-aminotiazol [57], p-dimetilaminobenzaldehid [58], 4-aminometilpiridin [59], ksenolorange [60], merkaptto grupları [61], 2,3-dihidroksibenzaldehid [62], diaminobenzidin [63], gallik asit [64], alizarin violet [65], difenilkarbazon [66], trietilentetramin [67], tiyosalisilik asit [68], makrosiklik [69], aminotiyoamidoantrakinon [70].

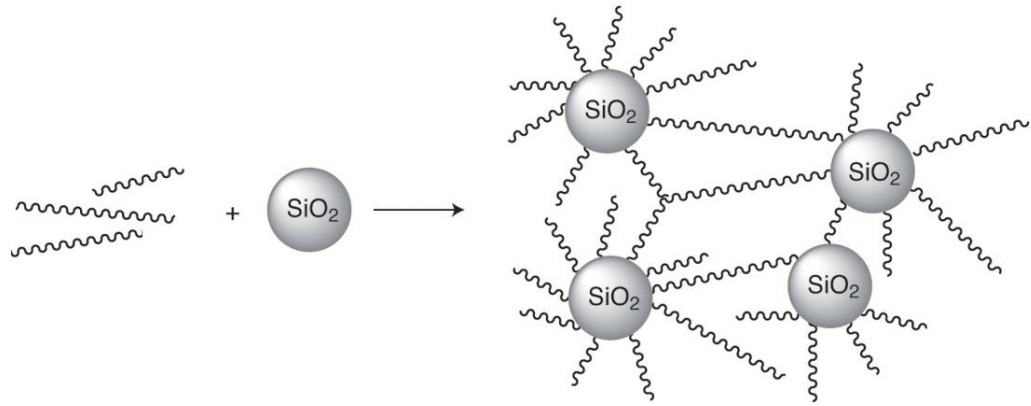


Şekil 2.22. Silika yüzeyinde gerçekleştirilen yüzey modifikasyon teknikleri.

2.4.1. Polimer-silika kompozitler ve hibrit malzemeler

Polimer-silika nanokompozitler, yüksek modülüs, yüksek sertlik, düşük termal genişleme katsayısı, alev dayanımı ve düşük gaz geçirgenliği gibi eşsiz

mekanik ve fiziksel özellikleri ile artan bir ilgi toplamaktadır. Temel olarak bu tür nanokompozitler diğer pek çok kompozitin tersine ikincil etkileşimlerle olan bir tutunma değil, organik kısım ile silika kısmın kovalent bir bağ ile bağlanmasını içerir. Bu bağ, yapıda faz ayrımını büyük oranda ortadan kaldırarak dayanıklılık sağlar. Şekil 2.23’ de bu tür hibrit nanokompozitlerde polimer ile silika yapıların kovalent etkileşimi görülmektedir [53]. Bu bağlanma esnasında polimer ile silika yapının kovalent bir bağ ile bağlanmasını sağlayacak önemli bağlayıcı ajanlar kullanılır. Bunların en önemlileri 3-aminopropiltrietoksisilan ve *p*-aminofeniltrimetoksisilandır (Şekil 2.24).

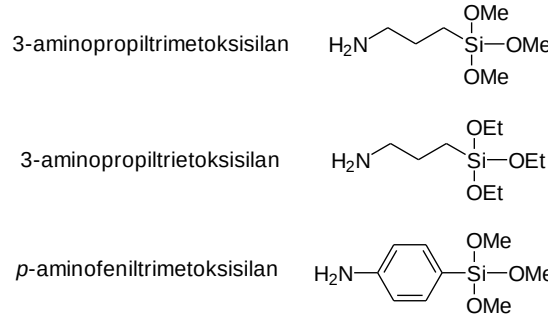
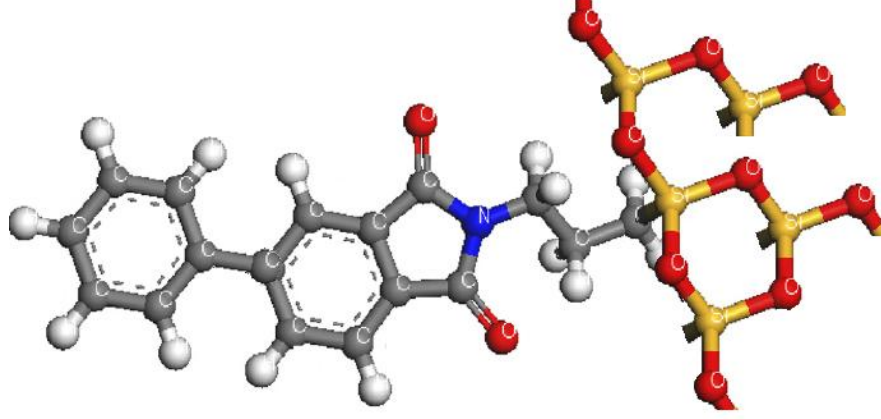


Şekil 2.23. Polimer-silika kompozitlerinin genel sentezi.

Nanokompozit alanında yapılan en son çalışmalarda Giannelis ve arkadaşları direkt polimer eriyiklerini kullanmışlardır. Bu çalışmalarda kimyasal modifiye tabakalı silikalar polimer eriyiği ile karıştırılır ve elde edilen karışım bir müddet sıcakta karıştırıldıktan sonra sistem soğutulularak hibrit malzeme elde edilmiştir. Bu işlem sırasında silika tabakaları arasına giren polimer homojen bir yapı oluşturmaktadır. Bu işlem genellikle polistiren, poliamid, polietilenglikol, polyester, polikarbonatlar ve polifosfazenler gibi polimerlerin hibritlerini hazırlamak için tercih edilir[55-57].

Polimer-silika nanokompozitler, yüksek modülüs, yüksek sertlik, düşük termal genişleme katsayısı, alev dayanımı ve düşük gaz geçirgenliği gibi eşsiz mekanik ve fiziksel özellikleri ile artan bir ilgi toplamaktadır. Temel olarak bu tür nanokompozitler diğer pek çok kompozitin tersine ikincil etkileşimlerle olan bir tutunma değil, organik kısım ile silika kısmın kovalent bir bağ ile bağlanmasını

içerir. Bu bağ, yapıda faz ayrımını büyük oranda ortadan kaldırarak dayanıklılık sağlar. Bu bağlanma esnasında polimer ile silika yapının kovalent bir bağ ile bağlanmasını sağlayacak önemli bağlayıcı ajanlar kullanılır[32]. Bunların en önemlileri 3-aminopropiltrimetoksisilan ve *p*-aminofeniltrimetoksisilandır.



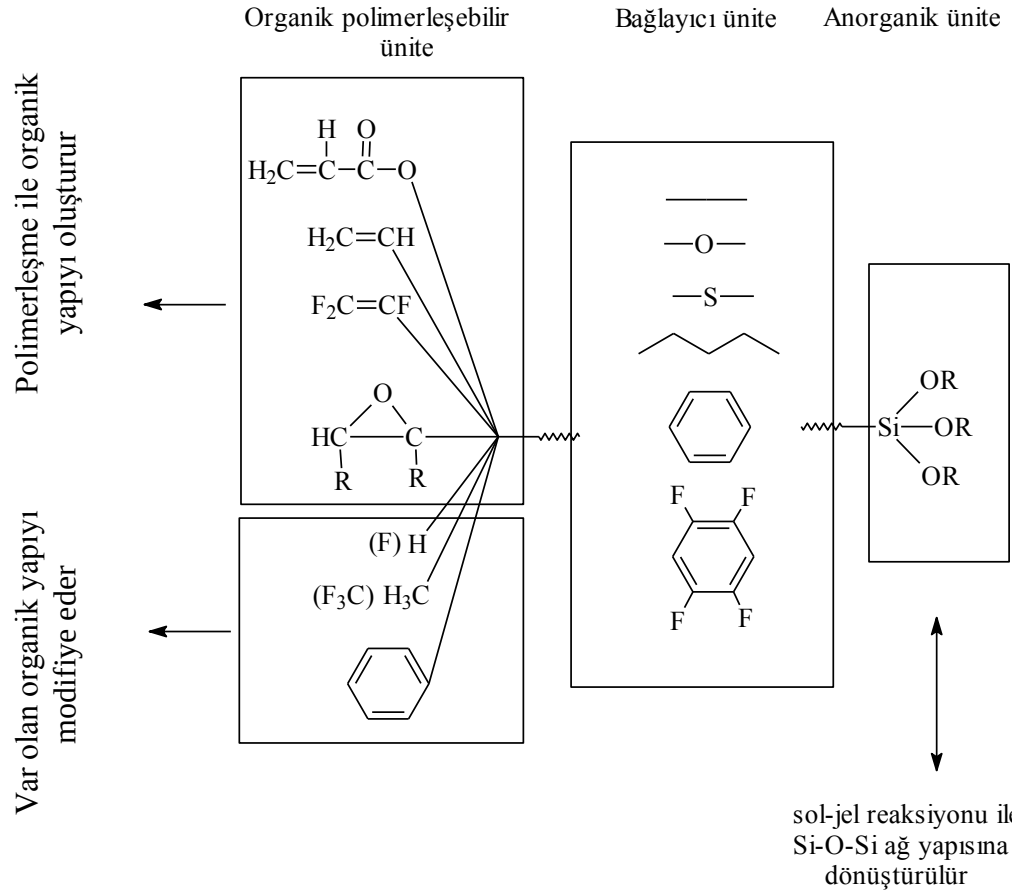
Şekil 2.24. Polimer-silika hibrit yapılarında polimer ile silika yapıların kovalent etkileşimi ve bu etkileşimi sağlayabilen bağlayıcı ajanlar.

2.4.2. Polimer-silika nanokompozitlerinin sentezi

Polimer-silika hibrit nanokompozitlerin hazırlanmasında sol-jel, çözelti ve eriyik karıştırma olmak üzere üç temel yöntem kullanılmaktadır.

a) Polimer-silika hibrit nanokompozitlerinin Sol-Jel yaklaşımı ile hazırlanması: Bu yaklaşımla hazırlanan hibrit malzemelere seramerler adı da verilir [35]. İlk kez Wilkes ve arkadaşları [38] tarafından hazırlanmıştır. Ancak daha sonra Schmidt ve arkadaşları [39] tarafından hazırlanan ORMOSİL ya da ORMOSER'ler adı verilen hibritlerde, bu sınıfa dahil edilmiştir. Sol-jel yöntemi ile hazırlanan hibrit malzemeler iç içe ilişkili ve kimyasal olarak bağlı sistemler olarak ayrılabilir. İç içe ilişkili

sistemlerde organik-anorganik yapılar arasında kovalent karakterli bir kimyasal bağ yoktur. Burada bu bileşenler birbirlerine ikincil etkileşimler ile bağlıdır. Özellikle organik ve anorganik sistemler arasında kuvvetli hidrojen bağları vardır. Bazı polimerler yapılarında silanol grupları ile etkileşebilecek hidroksil, karbonil, amid ve benzer özellikte diğer gruplar bulundurur [37].



Şekil 2.25. ORMOSER yapısının temel bileşenleri.

b) Polimer-silika nanokompozitlerinin çözelti yaklaşımı ile hazırlanması: Polimerlerin silikalarla yapmış oldukları nanokompozitler geleneksel polimerler ile kıyaslandığında daha iyi özelliklere sahiptir. Bu tür polimer silika nanokompozitleri bir polimerin polimerizasyonu esnasında modifiye bir silikatın katılması ile moleküler düzeyde etkileşimler sayesinde elde edilir [38]. Poliimid silika hibritleri de bu yöntemle hazırlanır. Poliimidlerin öncülü olan poliamik asit çözeltisine, silikayı oluşturacak olan ve amino fonksiyonel bir bileşik eklenir. Bu iç etkileşimden sonra yüksek sıcaklıklarda imidizasyon gerçekleşir ve poliimid-silika hibriti elde edilir.

Polimer-silika nanokompozitlerinin çözelti yaklaşımı ile hazırlanmasına bir diğer örnek ise ftalik esaslı doymamış poliester kompozitlerinin hazırlanmasıdır. Öncelikle ftalik esaslı polimer çözeltisine uygun miktarda silika katkılanması yapılır. Daha sonra doymamış grupların reaksiyona girerek sabit ve kararlı bir yapı vermesi için stiren ve başlatıcı ilave edilerek polimerizasyon tamamlanır. Sonuç olarak termoset yapılı poliester-silika kompozit yapısı elde edilir. Temelde bazı farklılıklar taşımalarına rağmen pek çok kaynak, polimer-kil nanokompozitlerini de polimer-silika (polimer-silika) nanokompozitleri arasında göstermektedir. Polimer-silika nanokompozitlerin yapısı ve yüzey morfolojisi yapıda bulunan silika miktarına büyük oranda bağlıdır. Bu oran arttıkça yapı daha düzgün ve pürüzsüz bir yapıdan daha gözenekli bir yapıya değişim göstermektedir.

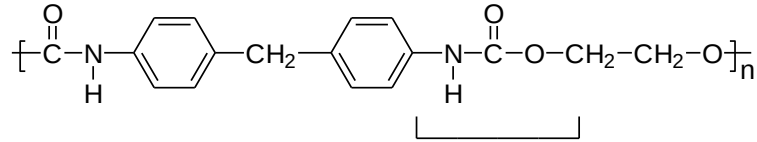
c) Nanokompozit alanında yapılan en son çalışmalarda Giannelis ve arkadaşları direkt polimer eriyiklerini kullanmışlardır. Bu çalışmalarda kimyasal modifiye silika yapıları polimer eriyiği ile karıştırılır ve elde edilen karışım bir müddet sıcakta karıştırıldıktan sonra sistem soğutularak hibrit malzeme elde edilmiştir. Bu işlem sırasında silika tabakaları arasına giren polimer homojen bir yapı oluşturmaktadır. Bu işlem genellikle polistiren, poliamid, polietilenglikol, polyester, polikarbonatlar ve polifosfazenler gibi polimerlerin hibritlerini hazırlamak için tercih edilir. Ancak bu tür silika kompozitleri hazırlanırken polimer yapısının eriyik olarak kullanılması zorunlu olduğundan, sadece termoplastik türü polimerler matriks olarak kullanılabilir.

2.5. Poliüretanlar

2.5.1. Poliüretanlar Hakkında Genel Bilgi

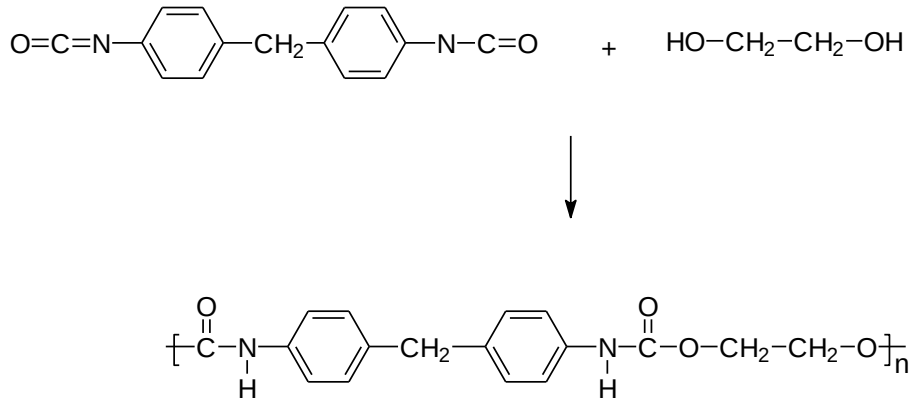
Poliüretanlar genellikle diizosiyanat ve poliollerin kondenzasyon polimerizasyonu ile üretilen çok geniş bir polimer ailesidir[71]. Poliüretan karbamat bağlantıları ile birleştirilen organik üniteler zincirinden oluşan bir polimerdir. Esnek ve esnemeyen köpükler, dayanıklı elastomerler ve yüksek performanslı yapıştırıcılar, sentetik fiberler, contalar, halıların alt kısmı ve sert plastik yapımında kullanılırlar. Esnek poliüretan köpükler, poliüretan süngerler olarak da bilinirler ve yataklarda, mobilyalarda konfor malzemesi olarak vazgeçilmezdirler. Esnemeyen köpükler ise

daha çok ısı ve ses izolasyonunda kullanılırlar[71-72]. Poliüretan ürünlere çoğu zaman *üretanlar* da denir. Polimer zincirinde tekrarlanan birim şekil 2.26’da gösterilen üretan gruplarıdır (O-C=O-NH-R). Çeşitli glikoller veya diaminler kullanılarak dallanmış veya çapraz bağlı hem termoplastik hem de termoset poliüretan üretimi mümkündür[73].



Şekil 2.26. Poliüretanlarda tekrarlanan birim.

O. Bayer 1937 yılında ilk kez diizosiyanatlarla polioller reaksiyona sokarak poliüretan sentezini gerçekleştirmiştir. Bayer’in bu çalışması Perlon ticari adıyla ilk poliüretan esaslı sentetik fiberlerin endüstriyel üretimini sağlamıştır. Tüm poliüretanlar bir diizosiyanat ve bir poliöl’ün uygun katalizör ve katkı maddeleri varlığında reaksiyon sonucu üretilir (Şekil 2.27). İzosiyanatlar, primer aminlerin fosgenizasyonu ile sentezlenir[74].



Şekil 2.27. Poliüretan sentezi.

Poliüretanlar, esnek ve sert kısımlardan meydana gelen blok kopolimerler olarak düşünülebilir[65]. Poliollerden oluşan yumuşak kısımlar poliüretana elastomerik özellik kazandırmaktadır. Diizosiyanatların oluşturduğu sert kısımlar ise

bağlanma oluşumunda etkilidir. Zincirler arasına ikincil etkileşimler kurarak PU yapısının dayanıklılığını arttıırırlar. Poliüretanın fiziksel ve mekanik özellikleri büyük ölçüde yumuşak ve sert kısımların malzeme içindeki dağılımına bağlıdır. Yumuşak ve sert kısımlar arasındaki faz dağılımı değiştirilerek malzemenin mekanik ve fiziksel özellikleri değiştirilebilir.

Poliüretanlar, basamaklı polimerizasyon tepkimeleri ile elde edilir. Poliüretan tepkimeleri ekzotermik tepkimelerdir. Polimerizasyon esnasında sıcaklık ve viskozite artar. Bu olay bir dezavantaj gibi görünse de farklı çözücülerin kullanımı ile rahatlıkla giderilebilir. Genel olarak hazırlanmaları ve şekillendirilmeleri kolaydır ve bu nedenle tıbbi uygulamalarda dahil olmak üzere pek çok alanda kullanıma sahiptirler[75].

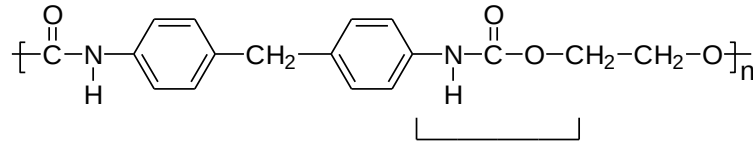
Poliüretanlar tıp alanında plastik materyaller olarak yoğun bir şekilde uygulama alanı bulmaktadır. Mükemmel kan uyumu ve fiziksel özellikleri nedeniyle poliüretanlar, pek çok tıbbi ve medikal uygulamanın vazgeçilmezi durumundadır. Ancak bunun yanında her geçen gün yapılarının çeşitlendirilerek farklı uygulamalarda kullanılması gündeme gelmektedir. Özellikle biyouyumluluğu ve dayanıklılığı nedeniyle yüksek direnç gerektiren elastik özellikli termoplastikler olarak yaygın kullanıma sahiptirler. Yine kan koagülasyon kaskatının başlamasında önemli rol oynayan protein absorpsiyonun tıpta uygulama alanı bulunan birçok materyale göre düşük olması kan uyumluluğu açısından çok önemli bir avantajdır. Bugün poliüretanlar suni organlar, beslenme hortumları, cerrahi boşaltım hortumları, kalp-damar sistemi için balonlar, diyaliz parçaları, non-alerjik eldivenler, implantlar, stentler ve yara iyileştirici örtülerinin üretilmesinde polimerik malzemeler olarak öne çıkmaktadırlar. Yapılan araştırmalarda Amerika'daki poliüretan temelli medikal marketin yaklaşık 10 milyon doları bulduğu rapor edilmiştir. Mükemmel kan uyumu ve fiziksel zenginlikleri nedeniyle poliüretanlar, çeşitli uygulamalarda biyomalzeme olarak kullanılır. Polimerlerin biyouyumluluğunu değerlendirmek amacıyla çeşitli parametreler öne sürülmüştür. Bunlar; deri tahrişi, kan uyumluluğu, hücre toksitesi ve kanserojen olup olmadığıdır. Bu parametrelerin herhangi birinin başarısızlığı vücudun biyomalzemeyi reddetmesine yol açar. Malzeme biyouyumluluk testini geçtikten sonra antibakteriyel davranışı izlenir. Yara örtüsü malzemesi seçimi yapılırken proteinleri adsorbe etmek yerine onları püskürten, suyun adsorpsiyonuna

yol açan böylelikle proteinlerin adsorbsiyonunu engelleyen hidrofilik malzeme seçilmelidir. Poliüretan sentezindeki morfolojik çeşitlilik yapıdaki poliollerin değiştirilmesi ya da modifikasyonu ile sağlanmakta ve polioller ise sentetik ve doğal olmak üzere iki başlık altında incelenmektedir[76-80].

Poliüretanlar ticari polimer olarak kullanılan en önemli polimer sınıfını oluşturmaktadır. İlk kez Dr. Otto Bayer tarafından 1937 yılında üretilmiştir. İzosiyanat gruplarının (-N=C=O) polihidroksi gruplarıyla (-OH) gerçekleştirdiği tüm kompleks reaksiyon ürünleri poliüretan olarak adlandırılır. Bu reaksiyon Şekil 2.27’de gösterilmektedir.

Reaksiyon sırasında hidroksil gruplarının hidrojen atomları, izosiyanat guruplarının azot atomlarına aktarılır. Böylece poliüretan zinciri yalnızca karbon atomlarından değil aynı zamanda oksijen ve azot atomlarından oluşmuştur. Kimyasal açıdan bakıldığında poliüretanlar, üretan grubunun (-NH-CO-O-) yanında eter, ester, amid ve üre gibi farklı fonksiyonel grupları da içerirler.

Poliüretanların en basit yapısı Şekil 2.28’te gösterildiği gibi lineer zincirlidir. Burada “n” tekrar eden grup sayısını göstermektedir.

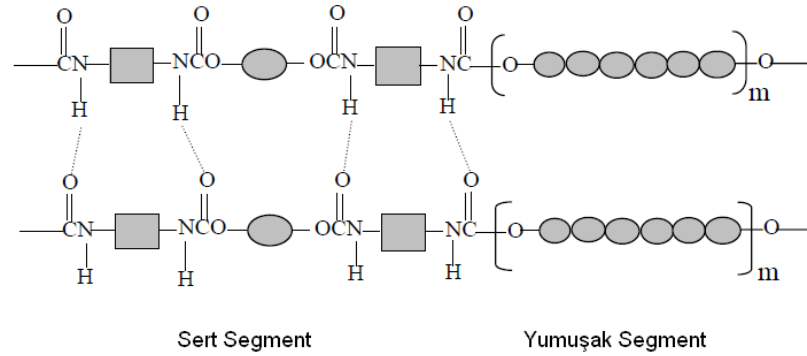


Şekil 2.28. Doğrusal poliüretan zinciri. üretan bağı

Poliüretanlar adım büyümeli polimerizasyon prosesleri ile sentezlenir. Bu proseste polimerin zincir uzunluğu reaksiyon ilerledikçe artar. Poliüretan zincirleri lineer veya termoplastik poliüretanlarda olduğu gibi hafifçe dallı olabilir. Bunun yanında termoset ürünler oluşturmak eğilimiyle çapraz bağlı ağı yapıya sahip olabilirler[79]. Poliüretanlar birbiri içine karışmış yumuşak ve sert kısımdan oluşan parçalı bir yapıya sahiptir. Şekil 2.29’de görüldüğü gibi yumuşak kısım poliester veya polieter gibi poliollerden oluşurken sert kısım izosiyanat ve zincir uzatıcıdan oluşur[72]. Yumuşak kısmın camsı geçiş sıcaklığı sert kısma göre daha düşüktür ve yapıya esneklik özelliği kazandırır. Bu iki yapısal bileşenin oranına bağlı olarak son

ürünün mekanik özellikleri geniş bir aralıkta değişmektedir.

Poliüretanların yapısal ve mekanik özelliklerini etkileyen bir diğer önemli parametre ise çapraz bağlanma miktarıdır[71]. Yapıdaki çapraz bağlanma oranı arttıkça uygulanan kuvvete karşı gösterilen dirençte artma malzemenin uzama miktarında ise azalma meydana gelir. Bu nedenle son üründe istenilen özelliklere ulaşmak için sert ve yumuşak kısmın oranı ve çapraz bağlanma miktarı uygun olarak belirlenmelidir. Örneğin yumuşak ve oldukça esnek poliüretan fiberlerin üretimi için uygun sert ve yumuşak kısım oranı, sert ve dayanıklı poliüretanların üretimi için bu oranın yanında kovalent veya iyonik bağlanma yolu ile gerçekleştirilebilen çapraz bağlanma miktarı ve yumuşak ve esnek poliüretanların üretimi için seçici çapraz bağlanma miktarı belirlenmelidir.



Şekil 2.29. Poliüretanların yapısal bölümleri.

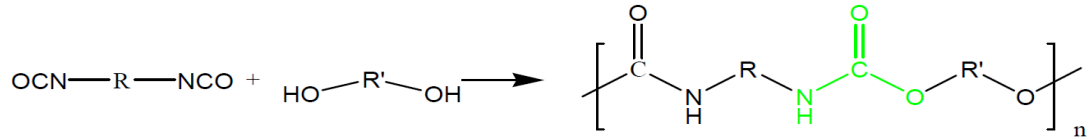
Poliüretanların mükemmel mekanik özelliklere karşı ısı direnci oldukça zayıftır. İstenilen mekanik özellikleri 80–90 °C'ye kadar koruyabilmektedir. Termal bozunma ise 250 °C'nin üzerinde başlamaktadır[72]. Poliüretanların yapısındaki çapraz bağlanma miktarı arttıkça, malzemenin sıcaklık dayanıklılığı da artmaktadır. Bunun yanında poliüretanların sıcaklık dayanıklılığının artırılması için ana zincire imid gibi heterosiklik grupların ilave edilmesi de mümkündür[74]. Böylece yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olan imid poliüretan yapısına daha iyi termal özellikler kazandırmış olur.

Poliüretan üretiminde kullanılan ham maddeler izosiyanatlar, polioller ve zincir uzatıcılar olmak üzere üç grupta sınıflandırılabilir. Elastomerler, köpükler ve

kaplayıcılar gibi özel ürünler üretiminde su, Şişirme ajanı, katalizör, yapı düzenleyici ve çözücü gibi bir takım tamamlayıcı maddeler kullanılır. Geniş spekturumda malzeme özellikleri ham madde seçimi, formülasyon ve üretim yönteminin seçimi ile elde edilir. Böylece son ürünün çeşitliliği sağlanmış olur.

2.5.2. Poliüretanların sentezi

Poliüretanlar karbonik asit türevleridir. Poliüretanlar için kullanılan en eski terim karbamik asitten karbamik asit, polikarbamin yerini alan bir esterdir[81]. Poliüretanlar bikloroformat ile diaminin kondensasyon polimerizasyonu ile ve diizosiyanat ve iki ya da daha fazla hidroksi bileşiklerinin katılma polimerizasyonu ile yada diğer bileşiklerin sahip olduğu aktif hidrojen atomları ile oluşur. Son metot ise hiçbir ara ürün oluşmadığı için sanayide çok önemlidir (Şekil 2.30).



Şekil 2.30. Poliüretan sentezi genel şeması.

İzosiyanat reaksiyonları elyaftan kauçuğa kadar birçok önemli ürün için kullanılır. Genellikle izosiyanat reaksiyonları iki alt grupta incelenebilir. Bunlar aktif hidrojen içeren bileşikler ile eklemeli reaksiyonla ve kendi kendine eklemeli reaksiyonlar şeklindedir. Bu reaksiyonlardan bazıları da CO₂ poliüretan köpük oluşumunda ortaya çıkar.

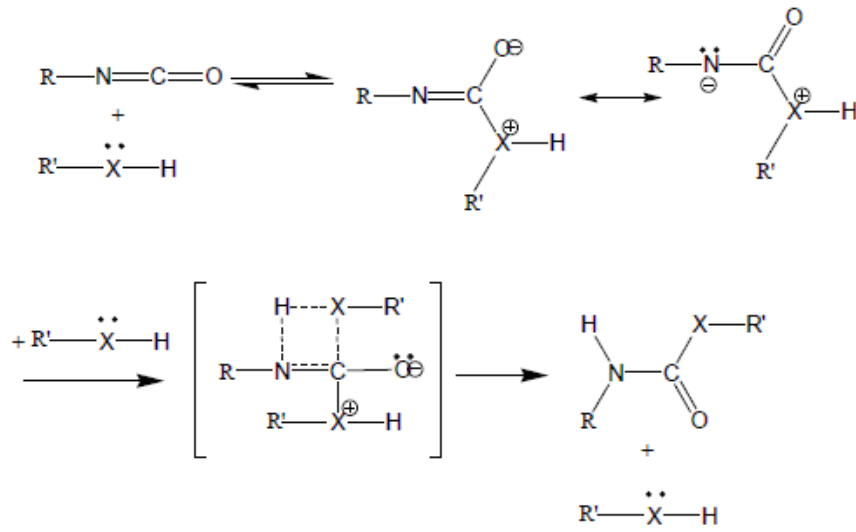
Wurts 1848 yılında temel izosiyanat reaksiyonunu keşfetmiştir[82]. Wurts izosiyanatların R-N=C=O yapısında olduğunu bulmuş ve buradaki R'nin alkil veya aril grubu olduğunu keşfetmiştir. Aynı zamanda izosiyanatların oda sıcaklığında aktif hidrojen atomu içeren bileşikler ile reaksiyona girdiğini göstererek yapısal olarak farklı karakterizasyon yöntemleri ile bu yapıları ispatlamıştır.

Diizosiyanatlar ile dioller reaksiyona girdiği zaman lineer ve dallanmış poliüretanlar oluştuğunu gözlemledi. Bu lineer ve dallanmış poliüretanlar aynı

zamanda üç veya daha fazla izosiyanat grubu içeren bileşikler ile dioller reaksiyona girdiğinde oluştuğu gözlemlendi. Fakat bu poliüretanların ticari önemi sınırladı.

İzosiyanat ve aktif hidrojene sahip bileşiklerin reaksiyonları katalizör olmadanda gerçekleşebilir (Şekil 2.31). İzosiyanatların kendi kendine gerçekleşen reaksiyonları genellikle aktif hidrojene sahip bileşiklerin reaksiyonu kadar hızlı gerçekleşmez.

Aktif hidrojen atomu içeren bileşiklerin izosiyanatlarla katalizörsüz ortamdaki reaksiyonları şekildeki gibidir.



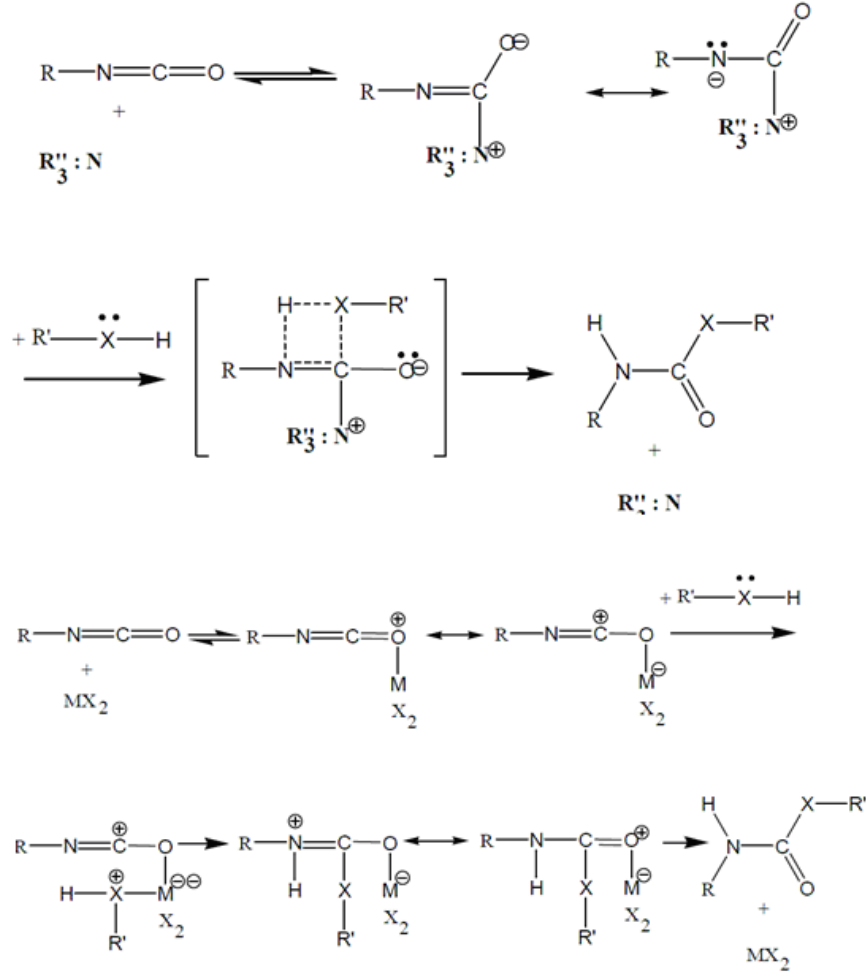
Şekil 2.31. Katalizörsüz ortamda izosiyanat tepkimeleri.

Katalizörsüz ortamdaki reaksiyonda nükleofilik aktif hidrojen atomu izosiyanattaki elektrofilik karbon atomuna saldırır ve hidrojen -NCO grubuna eklenir. -NCO grubu elektron çekici bir grup olduğundan dolayı reaksiyon hızlanır. Aromatik izosiyanatlar alifatik izosiyanatlardan daha aktif iken, -NCO'nun sterik etkisi yapının aktivitesini düşürür[71].

Katalizörsüz ortamda izosiyanat ile aktif hidrojen atomu içeren bileşiklerin reaksiyon sıraları;

Alifatik amin - Aromatik amin - Primer alkol - Su - Sekonder alkol - Fenol - Karboksilik asit - Üre - Amid - Üretan 'dır

Katalizörlü ortamda reaksiyon, izosiyanatların katalizörlü ortamdaki reaksiyonları katalizöre çok duyarlıdır (Şekil 2.32). Birçok izosiyanat türü farklı katalizörlerle katalizlenebilir. Birçok ticari uygulama reaksiyonu katalizörlü ortamda gerçekleşiyor. Tersiyer aminler ve metal bileşikler genellikle reaksiyon katalizörlü ortamda gerçekleşir. Mekanizma katalizörsüz ortamdaki reaksiyona kısmen benzemektedir[74]. Tersiyer amin ve metal tuzların katalizörlü ortamda reaksiyonları şekildeki gibidir.



Şekil 2.32. Amin katalizörlüğünde izosiyanat tepkimeleri.

Metal tuzları genellikle daha az etkilendiği için bu reaksiyon daha çok kendi kendine gerçekleşen bir reaksiyondur.

2.6. Kolon Dolgu Maddesi Karakterizasyon Yöntemleri

Günümüzde HPLC ve GC teknikleri rutin analizde en çok tercih edilen teknik olduğu için, bu tekniklerin en önemli parametresi olan kolon dolgu maddeleri sürekli olarak geliştirilmektedir. Özellikle bu gelişim sırasında en belirgin teknik silika yüzey modifikasyonlarıdır. Farklı organik yapıların silika yüzeyine kovalent yada farklı teknikler ile tutturulması ile gerçekleştirilen bu modifikasyonlarda elde edilen yapıların karakterizasyonu üç farklı açıdan yapılmaktadır. Bunlar yapısal analiz, yüzey analizleri ve fiziksel özelliklerin saptanmasına dayanır. Özellikle saf kolon dolgu maddelerinin kimyasal kompozisyonunun yada yüzey modifikasyonları sırasında gerçekleşen kimyasal yapının değişimi, elementel analiz, FTIR, EDX gibi teknikler ile aydınlatılır.

Çizelge 2.4. Kolon dolgu maddesi yapı ve özellik tespiti alanında kullanılan analitik cihazlar ve kullanım amaçları.

Analitik Amaç	Cihaz ve Teknik
Moleküler etkileşim ve termodinamik	DSC, yüzey plazmon rezonans spektroskopisi
Yapısal analiz	FT-IR, elementel analiz, X-ray, MS, ATR-FTIR, Raman
Yüzey ve tekstür analizi	SEM, TEM, AFM, STM, BET, XPS, DLS, SLS
Fiziksel özelliğinin belirlenmesi	UV, Termal analiz teknikleri, viskozimetre, partikül büyüklük analizi, BET, ZETA
Saflaştırma ve ayırma kapasitesi	HPLC, İnce tabaka kromatografisi, Kolon kromatografisi.

Yüzey özelliklerinin belirlenmesinde SEM tekniği başta olmak üzere AFM, TEM, BET ve XPS gibi teknikler kullanılır. Son olarak kolon dolgu maddelerinin termal kararlılık, seçicilik gibi bazı önemli özelliklerinin belirlenmesinde DTA, TGA, DSC ve BET gibi önemli analiz teknikleri tercih edilmektedir. Kolon dolgu maddeleri oldukça farklı yapılarda olduğu ve karmaşık ünitelerin birleşmesi ile oluşmuş kompleks bileşikler olması nedeni ile basit moleküllere göre analizleri ve

fiziksel özelliklerinin tespiti de daha zordur. Tüm yapının aydınlatılması pek çok tekniğin aynı anda yorumlanması ile mümkündür. Bu nedenle bilinen pek çok instrümental analiz tekniği, bu tür yapıların analizlerinde ve fiziksel özelliklerinin tespitinde bir arada kullanılmaktadır [83]. Özellikle yeni ve güçlü analiz yöntemlerinin bulunması ile bu yapıların doğru olarak çözümlenmesi mümkün olmaktadır. Kolon dolgu maddeleri analizinde kullanılan cihazlar ve bu cihazların kullanıldığı analitik amaçlar Çizelge 2.4’de özetlenmiştir.

2.6.1. Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FTIR)

Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen silika ve modifiye silika yapılarının kontrolünde fourier transform infrared spektrofotometresi (FTIR) kullanılmıştır[84]. Temel olarak FTIR spektrofotometresi, moleküler düzeyde kimyasal yapı tayininde kullanılan bir tekniktir. Molekülleri oluşturan atomlar sürekli hareket içinde olduklarından, molekülün ötelenme hareketleri, bir eksen etrafında dönme hareketleri ve bir kimyasal bağın uzunluğunun periyodik olarak azalıp çoğalmasına veya moleküldeki açıların periyodik olarak değişmesine neden olan titreşim hareketi doğar. Molekülde periyodik olarak oluşan her bir tür titreşim hareketinin kendine özgü bir frekansı vardır ve bu frekans,

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left[\frac{k}{\mu} \right]^{1/2}$$

eşitliği ile verilir. Buradaki k titreşimin din/cm cinsinden kuvvet sabiti, μ ise bağın iki ucundaki atom veya atom gruplarının kütleleri m_1 ve m_2 iken $(1/\mu)=(1/m_1)+(1/m_2)$ ilişkisi içinde bulunan indirgenmiş kütle adı verilen bir niceliktir. Titreşim hareketinin periyodikliği frekans yerine çoğu kez birimi cm^{-1} olan dalga sayısı ile verilir. FTIR spektroskopisinde, ölçümü yapılan molekül üzerlerine belirli dalga boyunda (dalga sayısında) bir ışın düşürüldüğü zaman molekülde bahsedilen titreşim, dönme hareketleri meydana gelir[85].

Kızılötesi (IR) absorpsiyon spektroskopisi bir tür titreşim spektroskopisidir; IR ışınları molekülün titreşim hareketleri tarafından soğurulmaktadır. Titreşim ve dönme geçişlerinin enerjisi çok düşüktür. Bu geçişlere neden olan ışınlar IR ışınlarıdır. Elektromagnetik Spektrumun infrared (IR) bölgesi, dalga sayısı 12800-10

cm^{-1} veya dalga boyu 0.77-1000 μm aralığındaki ışını kapsar. Uygulama ve cihaz yönünden IR spektrum üç gruba bölünür:

Analitik uygulamalarda en çok kullanılan bölge, orta IR ışının bir bölümü olan 4000- 670 cm^{-1} veya 2.5-15 μm aralığındaki kısımdır.

Madde IR ışınını absorpladıkça iki tür moleküler titreşim hareketi gözlenir: gerilme titreşmesi ve eğilme titreşmesi. Gerilme titreşmesinden molekülde eksenleri boyunca uzama ve kısaltmaların olduğu anlaşılır. Simetrik ve asimetrik gerilme olarak iki tipi mevcuttur. Eğilme titreşimlerinden ise aynı bir atoma doğru olan bağlar arasındaki açının değişmesi ve atom grubunun molekül içindeki hareketleri anlaşılır. Eğilme titreşimleri düzlem içi ve düzlem dışı olmak üzere iki türdür. Bunlardan düzlem içi eğilme titreşimleri makaslama ve sallanmadır. Düzlem dışı eğilme titreşimleri ise dalgalanma ve burulmadır.

FTIR, her dalga boyunu tek tek taramak gerekmediği için spektrum birkaç saniyede kaydedilir ve yarık veya prizma kullanılmadığı için duyarlık değişmeden yüksek ayırmalı spektrum elde edilir. Ayrıca alınan spektrumda S/N (Signal/Noise – Sinyal/Gürültü) oranı diğer spektroskopi yöntemlerine göre çok yüksek olduğundan bantlar net ve şiddetli bir şekilde gözlenebilir.

FTIR spektrofotometresi günümüzde oldukça fazla kullanılan bir analiz tekniği olup, yapı tayini, kalitatif analiz, Atomlar arası bağ uzunluklarının tayini, açılarının bulunması ve saflık tayini gibi oldukça önemli analizlerde rutin olarak tercih edilir. Genel olarak en çok kullanıldığı ölçümler;

a) Moleküllerin yapı tayini

IR spektrumu pek çok grup için karakteristik pikler verir. Böylece spektrumunu aldığımız maddede hangi karakteristik grupların olduğunu anlamamız, dolayısıyla maddenin yapısını anlamamız kolay olur. Ayrıca molekül yapısının değişmesi ile karakteristik grup piklerinin yerlerinin kayması da bizim için önemlidir.

b) Kalitatif analiz

Toplam IR spektrumu her bir madde için karakteristiktir. Binlerce maddenin IR spektrumları alınarak kataloglar hazırlanmıştır. Bunlarla elde edilen spektrum karşılaştırılarak maddenin tanımı yapılabilir.

c) Hidrojen bağıının bulunması

Karakteristik grup pikleri eğer molekülde hidrojen bağı varsa daha yüksek dalga boylarına kayar. Örneğin O-H grubu normalde $3600/3650\text{ cm}^{-1}$ de absorbsiyon yaptığı halde hidrojen bağı olduğunda bu absorbsiyon $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ 'e kayar. Bu da molekülde hidrojen bağıının belirtilmesi için önemli bir özelliktir.

d) Atomlar arası bağ uzunluklarının ve açıların bulunması

IR spektroskopisinde titreşim hareketlerinin frekansı kuvvet sabitleri ile orantılıdır. Kuvvet sabitlerinde de bağ uzunluklarını ve bağlar arasındaki açıları hesaplamak mümkündür.

e) Saflık kontrolü ve endüstride kullanılması

Maddede safsızlık bulunması halinde elde edeceğimiz spektrum saf madde spektrumundan farklı olacaktır. Bazı piklerin sivrilmesi kaybolacak veya bazı yeni pikler gözlenecektir. Endüstride görülen safsızlıklar genelde reaksiyona girmemiş maddeler ile istenmeyen yan ürünlerdir.

f) Kantitatif analiz

Başlıca iki şekilde yapılabilir:

Lambert – Beer kanununa göre: Burada hücre kalınlığını bilmemiz gereklidir, bunun ölçülmesi ise hem çok zor hem de çok duyarlı değildir.

Kalibrasyon eğrisi ile: Bu yöntem diğerine göre daha duyarlı olsa da vakit alıcıdır. Önce konsantrasyonu alınacak maddenin birçok farklı konsantrasyonda çözeltileri hazırlanır ve bu maddenin karakteristik bir frekansta her bir konsantrasyon için gözlenen absorbsiyon konsantrasyona karşı grafiğe geçirilir. Konsantrasyonu bilinmeyen bir çözeltinin aynı koşullarda gösterdiği absorbsiyonun grafikteki karşılığı bize bu maddenin konsantrasyonunu verir.

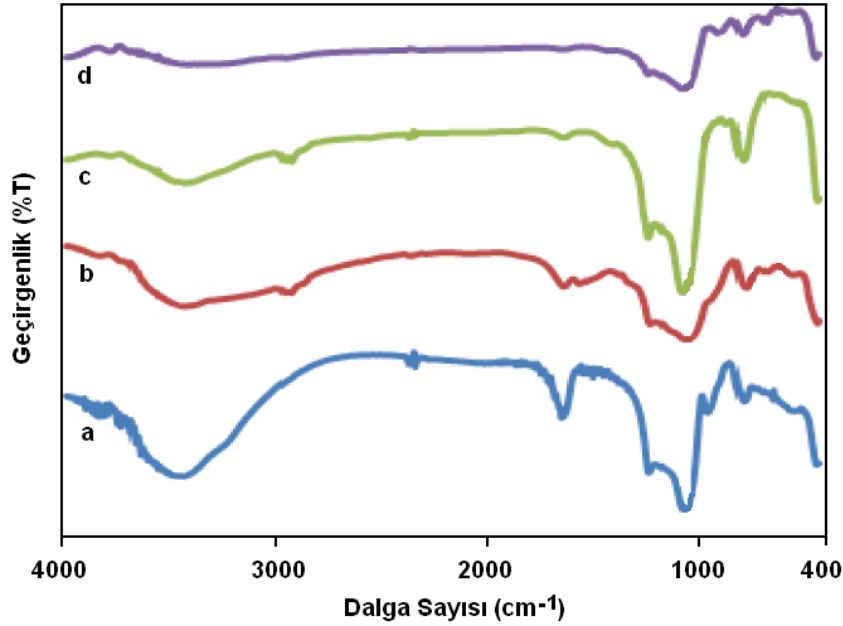
g) Kimyasal Reaksiyonların İzlenmesi

Bir sentez sırasında moleküller birbirlerine fonksiyonel gruplarından bağlanıyorsa fonksiyonel gruplarının verdiği piklerle sentezimizin ilerleyip ilerlemediğini anlayabiliriz. Başlangıçta çok güçlü olan fonksiyonel grup pikleri

sentez ilerledikçe bu fonksiyonel grupların kaybolması ile başlangıçta görülen pikler de kaybolacaktır.

Günümüzde FTIR spektrumlarının alınması sırasında örnek hazırlanması işlemlerini ortadan kaldıran ATR tekniği geliştirilmiştir[85-86]. FTIR-ATR (Attenuated Total Reflectance) tekniğinde absorpsiyon bantlarının dalga boyunda azalma meydana getirilerek daha az emekle ve örnek kalınlığından bağımsız olarak soğurganlığı çok fazla olabilen farklı maddelerin spektrum analizlerine olanak sağlar. ATR tekniğinin temelinde ışının numune tarafında soğrulup yansıtılması (geçirgenlik metodu) yerine ışının örnekten saçılımı ölçülür. Teknik, polimer, köpük, tekstil, boya, sır gibi kaplama maddelerin analizlerinde oldukça etkindir.

FTIR spektrofotometrisi ve silika yapı tayini;

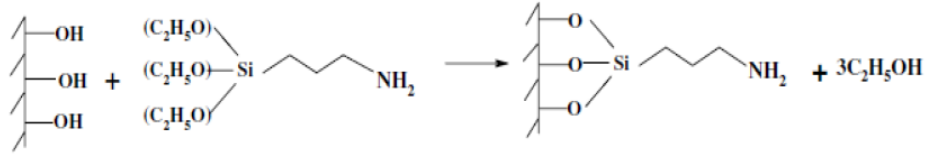


Şekil 2.33. Silika (a) ve bazı modifiye silika yapılarına ait FTIR spektrumları. (Amino (b), tiyoalkol (c) ve kloro (d) n-propil modifiye silika yapıları).

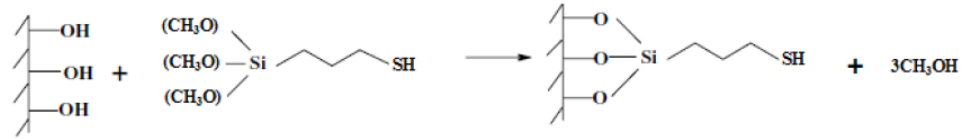
Modern ve gelişmiş infrared spektrofotometreleri geliştirilmeden önce kullanılan cihazların kayıt hızı düşüklüğü, dalga boyu kalibrasyonu ve duyarlılığın azlığı gibi bazı dezavantajları söz konusudur. Spektrum kaydı dakikalar aldığı için hızlı işlemlere, örneğin kromatografi kolonu çıkışındaki maddelere uygulanamaz. Günümüzde ise, infrared spektrum kaydı için yeni bir yöntem olan Michelson interferometresi kullanılır. İnterferogramın fourier dönüşümünü yapmak amacı ile bir

bilgisayardan faydalanılır. Fourier transform infrared spektrofotometrelerinin eski yöntemine göre pek çok faydaları vardır. Her dalga boyunu tek tek taramadığı için spektrum saniyelerde alınır. Yüksek ayırmalı bir spektrum elde edilir. Spektrum dijital olarak kaydedildiği için spektrumlar karşılaştırılarak kıyaslama yapılabilir. Bu sayede katı, sıvı ve gaz numunelerin yapısal tayini hızlıca ve eş zamnalı olarak yapılabilir. Böylece çok hızlı reaksiyonların bile takibi FTIR spektrofotometreleri ile mümkündür. Özellikle silika gibi çözünmez karakterli numunelerin yapısal tayini oldukça zordur. Ancak FTIR spektrofotometrisinde katı numunelerinde doğru ve duyarlı analizlenebilmesi, kolon dolgu maddesi sektöründe FTIR cihazlarını vazgeçilmez kılmıştır. Şekil 2.33’de saf mezo gözenekli silika ve bazı modifiye silika yapılarına ait FTIR spektrumu görülmektedir[87].

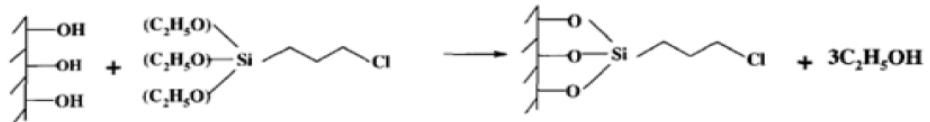
a)



b)



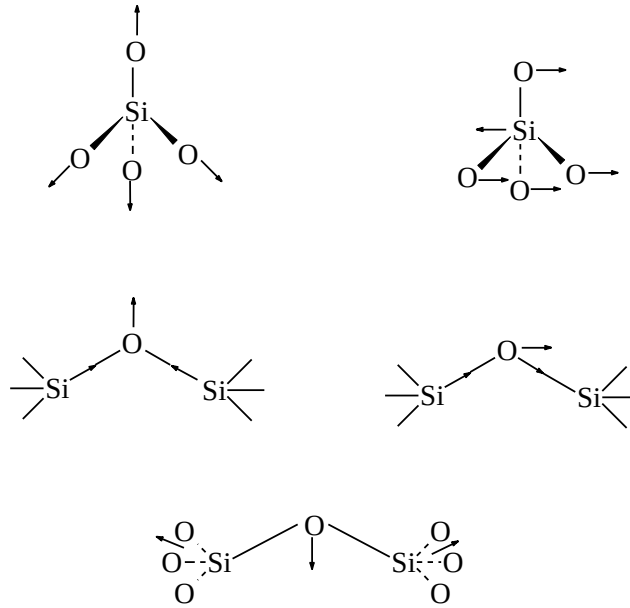
c)



Şekil 2.34. Silika üzerine yapılan amino (a), tiyoalkol (b) ve kloro (c) silan modifikasyonları.

Şekil 2.33 incelendiğinde modifiye ve saf silika yapılarına ait FTIR spektrumlarında öncelikle silika grububdan kaynaklanan pikler bulunmaktadır. Ayrıca modifiye silika yapılarında belirgin bir şekilde modifikasyondan kaynaklı olarak bağlanan gruplara ait pikleride görmekteyiz. Şekil 2.34’de verilen silika üzerine uygulanan modifikasyonlara bağlı olarak özellikle her üç spektrumda da

alifatik C-H gruplarına ait pikleri 2850-2910 cm^{-1} 'de görmekteyiz. Ayrıca yüzeydeki gruplardan kaynaklı olarak b spektrumunda 966 cm^{-1} 'de N-H gerilme titreşimi, c spektrumunda 876 cm^{-1} 'de S-H bağı ve d spektrumunda ise C-Cl bağından kaynaklı 699 cm^{-1} 'deki gerilme titreşimini görmekteyiz. Görüldüğü gibi FTIR spektrumu silika üzerine gerçekleştirilen herhangi bir modifikasyon reaksiyonunu kolayca açıklamaktadır[87].



Şekil 2.35. Silikatların titreşimlerine ait basit şematik gösterim.

Çizelge 2.5. Silika yapısına ait infrared titreşimleri[87].

Grup	Referans ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Standart Silika ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Hibrit-PI ($\nu \text{ cm}^{-1}$)	Açıklama
Si-O ⁻	1169-1091	1192-1070	1187-1060	Gerilme titreşimleri
Si-O-Si	1200-1000	1192-1070	1187-1060	Asimetrik gerilme titreşimleri
	700-400	463	460	Simetrik gerilme titreşimleri
Si-OH	3690	3700	Zayıf	Serbest OH gerilme titreşimleri
	3400-3200	3680-3286	Zayıf	Hidrojen bağlı OH gerilme titreşimleri
	950-810	974	-	OH eğilme titreşimleri

Günümüz literatüründe sentetik ve doğal olarak oldukça fazla silika yapısı bulunmaktadır. Öncelikle bu tür yapılardaki silika varlığını göstermek için FTIR

The diagram illustrates the chemical modification of a silica (SiO₂) surface. On the left, a silica particle is shown with three surface hydroxyl groups (OH). Two different reactions are depicted:

- (a)** Reaction with a chlorosilane (Cl-Si(CH₃)₂-) to form a silane-modified polymer. The product shows the silica surface with three -Si(CH₃)₂- groups attached via oxygen atoms.
- (b)** Reaction with a chlorosilane having a long alkyl chain (Cl-Si(CH₃)₂-(CH₂)₁₀-) to form a silane-modified polymer with long alkyl chains attached to the silica surface.

Yüzey modifiye silika yapılarına ait FTIR spektrumlarında ise hem organik grup ve moleküllere hem de silika ağ yapısına ait pikler görülmektedir. FTIR spektrumlarında ayrıca TEOS'un hidrolizinden elde edilen bantları da görmekteyiz. 3480 cm^{-1} , de O-H ve 882 cm^{-1} , de Si-OH tipik bantları bulunur ve bunlarında ötesinde böyle bir hibrit malzemede mutlaka bulunması gereken 1130 ve 825 cm^{-1} ,

deki Si-O-Si bantlarını görmekteyiz. Elde edilen bütün hibrit malzemelere bakınca mutlaka $1000-1100\text{ cm}^{-1}$ de bu geniş bandı görülmüştür ve bu bir hibrit oluşumu ve bir modifikasyonları ispatlamaktadır. Bütün örneklerde 1775, 1722, 1377, 1120 ve 720 cm^{-1} civarında görülen karakteristik absorpsiyon bantları, malzemede organik grupların varlığını göstermektedir. FTIR spektrumlarında $1200-400\text{ cm}^{-1}$ arasında gösterilen bölge parmak izi bölgesi olarak adlandırılmakta olup bir bileşikteki moleküler titreşimlerin bulunduğu bölgedir. Modifiye silika yapılarında bu bölgede Si-O-Si bandının yanı sıra pek çok organik grup titreşimi görülmektedir[88].

Şekil 2.36'de kolon dolgu maddesi olarak kullanılan OH fonksiyonel kolon dolgu maddesinin diklorodimetil silan ile modifikasyonu görülmektedir. Bu işlem sırasında reaksiyon ve modifikasyonun ilerleyişi FTIR spektrumları ile takip edilebilir. Bu reaksiyonda 3600 cm^{-1} 'deki OH gerilme pikinin şiddetinin azalması ve $2850-2910\text{ cm}^{-1}$ 'deki alifatik C-H gerilme pikinin şiddetindeki artış bize modifikasyonun ilerleyişini göstermektedir. Ayrıca Si-Cl pikinin şiddetinin artmasında yüzeye bağlanan grup sayısı hakkında bilgi vermektedir.

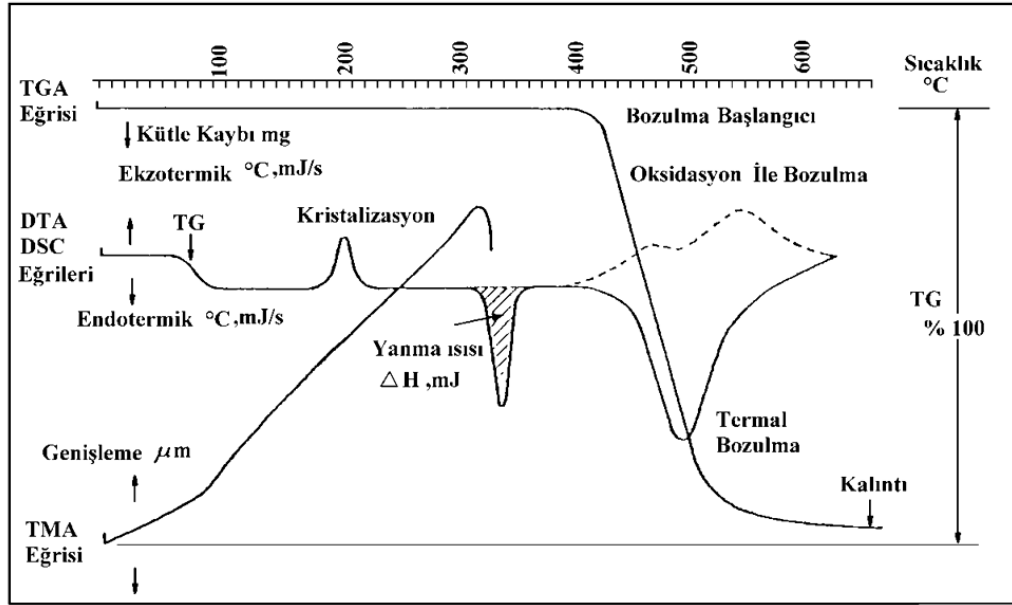
2.6.2. Termal analiz yöntemleri

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısıнын ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine termal analiz metotları denir[79]. Termal analiz cihazlarının ölçüm prensibi, analiz edilmek istenen madde üzerine sıcaklığın belli bir program altında verilmesi, verilen sıcaklığa bağlı olarak madde üzerindeki değişimlerin belli tayin sistemleri ile ölçülmesi ve sıcaklığa karşı bu değişimin grafiğe geçirilmesidir[90].

Maddeler ısıtıldıklarında veya soğutulduklarında çeşitli değişimlere maruz kalırlar. Bu değişimler;

- maddenin hal değişimi
- maddenin entalpisindeki değişiklikler
- yapıdaki uçucu bileşenlerin belli sıcaklıkta sistemden uzaklaşmasından dolayı maddenin ağırlığındaki azalmalar
- maddenin ortam gazları ile reaksiyonu sonucu oluşan ağırlık değişimleri
- maddelerin boyutundaki değişimler
- maddelerin elektriksel direncindeki değişimler

Termal analiz yöntemi olarak termogravimetrik analiz, diferansiyel termal analiz, diferansiyel taramalı kalorimetre ve termomekanik analiz en çok tercih edilen tekniklerdir. Bu tekniklerde elde edilen ölçüm grafikleri termogram olarak adlandırılır ve genel olarak Şekil 2.37’de gösterilmiştir.



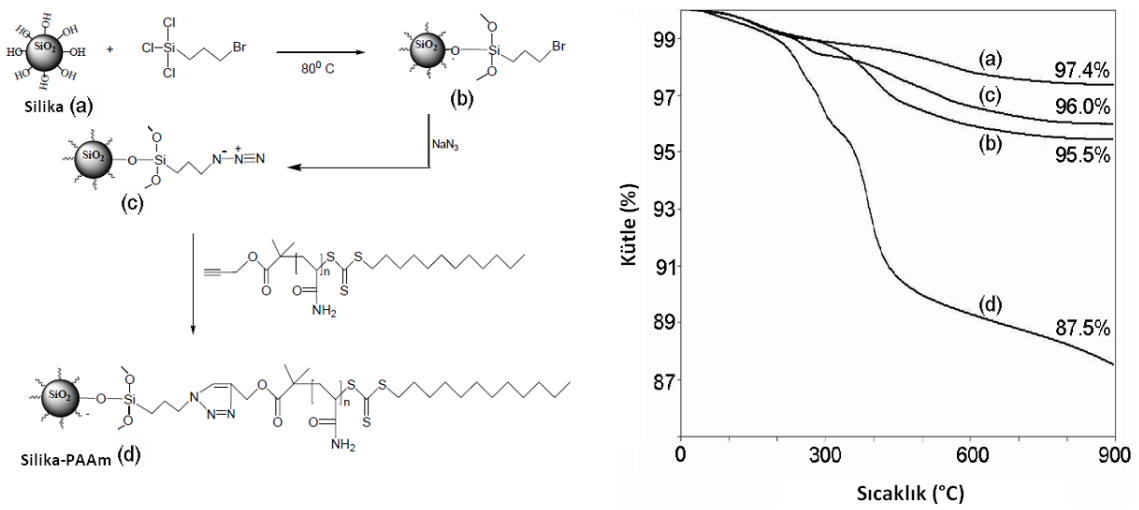
Şekil 2.37. Termal analiz eğrileri (termogramlar).

2.6.2.1. Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetri yönteminde sıcaklık artışına karşılık örneğin kütlesindeki değişim ölçülür. Sonuçta bir sıcaklık kütle eğrisi veya sıcaklık-%kütle kaybı eğrisi elde edilir[83]. Bu sıcaklık-kütle eğrilerine termogram adı verilir. Kütle değişiminin olduğu herhangi bir olay termogravimetri ile incelenebilir[80]. Genel olarak kütle değişiminin nedeni; su, etanol gibi uçucu bileşenlerin maddenin yapısından uzaklaşması, maddenin belirli bir sıcaklıkta ayrışması, maddenin belirli bir sıcaklıkta ortam gazları ile reaksiyonu, ortamda kalan çözücülerin uzaklaşmasıdır. Ancak erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenmez. Termogravimetrik analiz cihazları beş ana kısımdan oluşur[89]. Bunlar; terazi, ısıtma cihazı, sıcaklık ölçüm ve kontrol birimi, kütle ve sıcaklık değişimlerini kaydeden sistem ve atmosfer kontrol düzeneğidir. Termogravimetrik analizde madde ısıtılırken

örneğin kütlesi de bir mikro terazi ile sürekli ölçülür. Bu işlem herhangi bir özel atmosfer (azot,argon, vb) koşulunda yapılabilir.

Termogravimetrik analiz özellikle silika türevli malzemelerin yüzey modifikasyonlarının kontrol edilmesinde oldukça etkili ve pratik bir yöntemdir[91]. Yüzeyde organik yapılardan oluşan bir modifikasyonun varlığı TGA tekniği ile hızlıca belirlenebilir. Ayrıca yüzeye bağlanan grubun miktarıda bu yöntemle tespit edilebilir. Saf silika 1000°C'ye kadar TGA termogramlarında herhangi bir kütle kaybı vermez. Ancak yüzeyde organik bir grubun varlığında düşük sıcaklıklarda (150-450°C arasında) net ve belirgin kütle kayıpları söz konusudur.

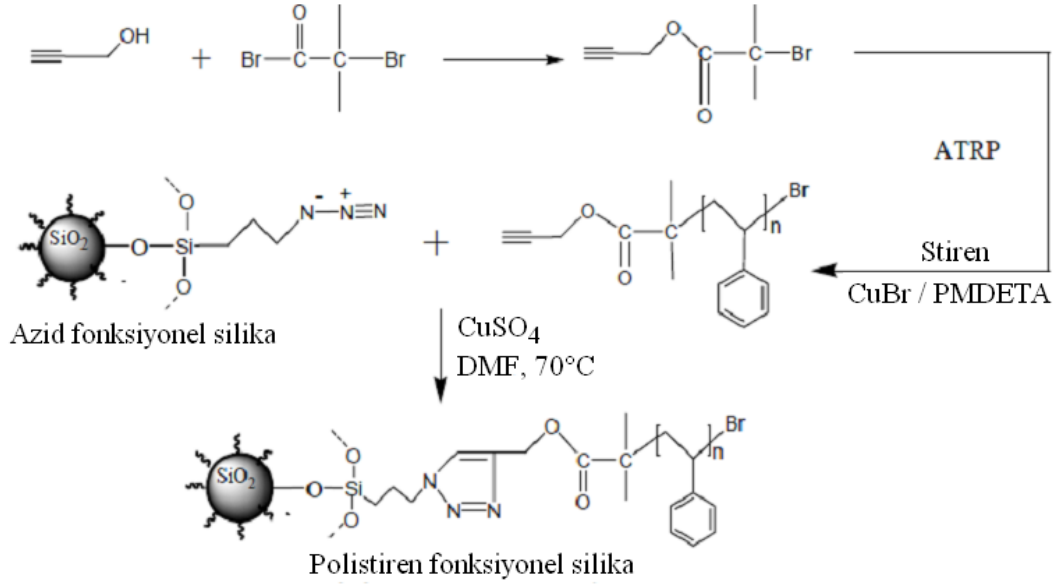


Şekil 2.38. Silika yüzeyine poliakriilik asit bağlanması ve TGA termogramları.

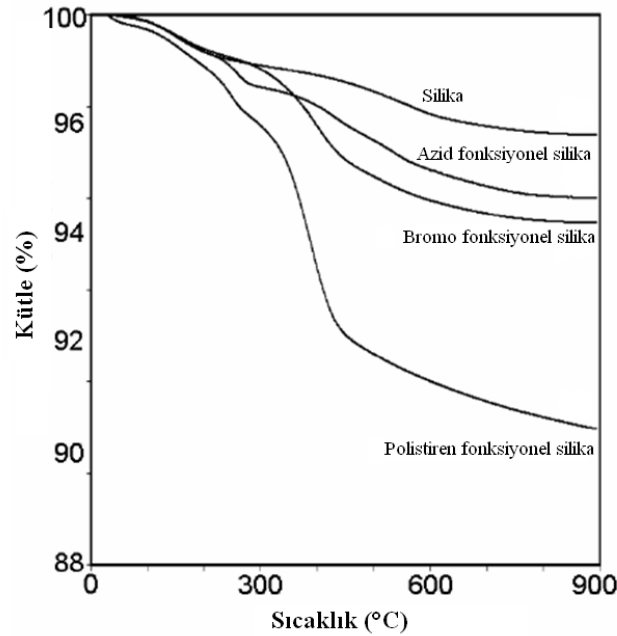
Örneğin saf silika yüzeyine poliakriilik asit bağlanması ile gerçekleştirilen bir yüzey modifikasyonunda atom transfer radikal polimerizasyonu kullanılmıştır[92]. Öncelikle şekil 2.38'de saf silika yapısına ait TGA termogramı görülmektedir. Bu termogramda sadece silika yapısındaki nemden kaynaklı % 3'lük bir kütle kaybı söz konusudur. Ancak yüzeye bağlanan bağlayıcı ajan ve başlatıcı molekülünden kaynaklanan kütle kayıp miktarları artmaktadır. Son olarak yüzeyden başlatılan polimerizasyon ile yüzeyde oluşturulan poliakrilik asitin bozunmasından kaynaklı olarak kütle kayıp değeri % 12,5'e yükselmiştir. Bu artış silika yüzeyinde % 9,9'luk bir organik modifikasyon gerçekleştiğini göstermektedir.

Başka bir modifikasyonda allil fonksiyonlu bir polimer yapısı azid fonksiyonel bir silika yapısına click reaksiyonu kullanılarak bağlanmış ve polimerik

yapıdan kaynaklı olan kütle kaybı değeri TGA termogramları ile belirlenmiştir. Silika yüzeyine polimer gruplarının bağlanması ile % 9,8'lik bir kütle kaybı değerine ulaşılmıştır. Saf silika yapısında ise kütle kaybı değeri 900°C'de %3 civarındadır. Buradanda anlaşılmaktadırki yüzeye bağlanan organik grup miktarı yaklaşık, % 6,8 kadardır.



Şekil 2.39. Silika yüzeyine polistiren bağlanması.



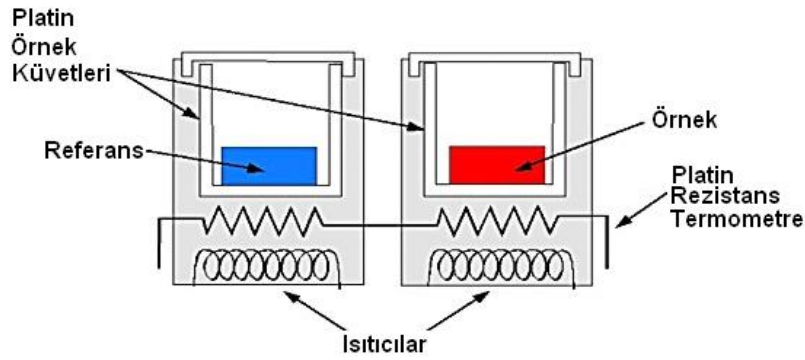
Şekil 2.40. Silika yüzeyine polistiren bağlanması reaksiyonunun TGA termogramları.

2.6.2.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri(DSC)

Polimerik maddelerin kullanılabilirlik sınırlarını belirleyen en önemli büyüklüklerden biri de camsı geçiş sıcaklığı (T_g)'dır. Camsı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemi yaygın bir kullanıma sahiptir[89].

DSC, ısıtılan bir maddede referans maddeye göre oluşan fiziksel değişimler nedeniyle ortaya çıkan ısı akış hızını başka bir deyişle ısı kapasitesini zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydeden bir tekniktir[90].

Bu yöntemde, örnek ile referans maddesinde (Şekil 2.41) aynı sıcaklık programı uygulanırken örnekte veya referansta bir değişiklik olması durumunda örneğe veya referansa dışarıdan sıcaklık eklenerek her iki maddenin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. DSC eğrileri bu eklenen ısıнын sıcaklığa karşı çizilmesi ile elde edilir. Bu eğride oluşan piklerin altında kalan alan, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısı ile doğru orantılıdır. Pik yüksekliği tepkime hızı ile doğru orantılıdır.



Şekil 2.41. DSC cihazı ölçüm ünitesi bileşenleri.

Silika ve modifiye silika yapılarının analizinde genellikle DSC kullanımı sadece yüzeyde bağlı bir polimerik yapının varlığının tespiti için kullanılır. Özellikle saf polimerin, silika yüzeyine bağlanması ile T_g değerinin değişmesi DSC termogramları ile belirlenir.

2.6.2.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analizde (DTA), örnek ile termal olarak inert olan bir referans maddesi arasındaki sıcaklık farkı, her iki maddeye de aynı sıcaklık programı uygulanarak ölçülür[89-90]. Termal eğri, sıcaklık farkının iki maddeden birinin sıcaklığın fonksiyonu olarak çizilmesi ile elde edilir. Örnek ile referans maddesi arasında sıcaklık farkı aşağıdaki durumlarda söz konusudur.

- a) Örnekte belirli sıcaklıkta bir kimyasal tepkime varsa
- b) Bir faz değişimi söz konusu ise
- c) Madde bozuluyorsa
- d) Maddeden çözgen veya küçük bir molekül ısı ile uzaklaşıyorsa

Bu gibi olaylarda ΔH pozitif ise endotermik tepkime, eğer ΔH negatif ise ekzotermik tepkime söz konusudur. Polimer analizlerinde özellikle termal bozulma sıcaklığı geniş bir ekzoterm olarak kaydedilir. Ayrıca DTA ile polimerlerin bozulma piki ve bozulması için polimere verilmesi gereken enerji miktarı da belirlenebilir.

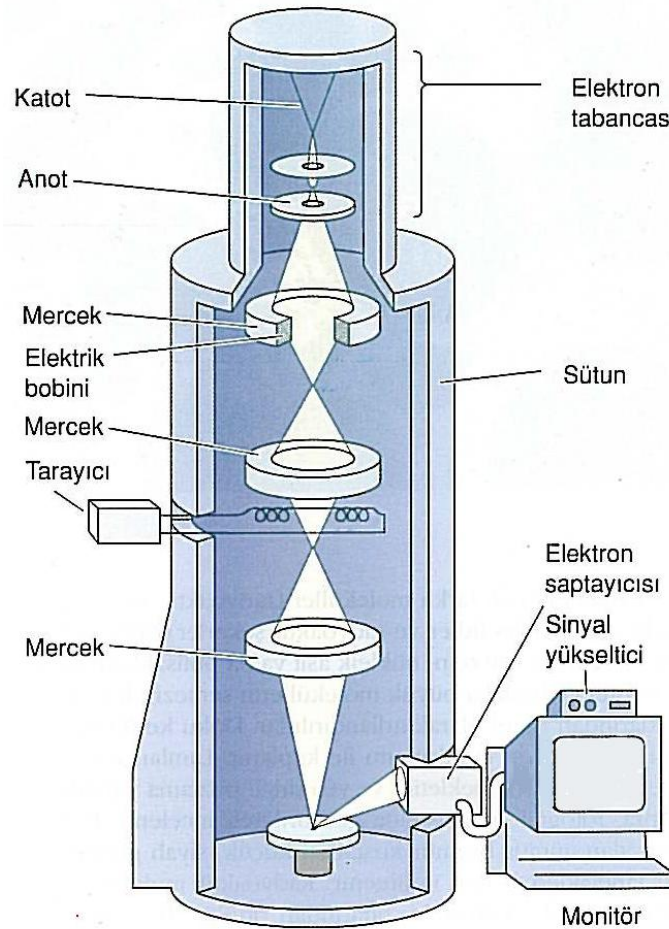
2.6.3. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Kimyanın, malzeme biliminin , jeoloji ve biyolojinin birçok çalışma alanında katı yüzeylerin fiziksel niteliği hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak büyük bir önem taşır.Bu tür bilgiyi sağlamanın klasik yöntemi yüzey karakterizasyonunda hala önemli bir teknik olarak kullanılan optik mikroskobidir[93]. Ancak optik mikroskobinin ayırıcılığı ışık dalga boyuna kırınım etkisiyle sınırlıdır. Son zamanlarda çok daha yüksek ayırıcılığa sahip üç teknik kullanılarak yüzeyler hakkında bilgi sağlanmaktadır. Bu teknikler taramalı elektron mikroskobu(SEM), taramalı tünelleme mikroskobu(STM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM)'dur[94].

Bu tekniklerin her biri ile bir görüntü elde etmek için katı numunenin yüzeyi, hassas bir şekilde odaklanan elektron demetiyle yada uygun bir prob ile Raster düzeninde taranır[85]. Raster düzeni bir katot ışınları tüpü yada bir televizyondaki tarama düzeni ilkesine benzer bir tarama şekli olup bu sistemde bir elektron demetiyle yüzey boyunca düz bir doğru üzerinde (x-yönünde)tarama yapılır, demet başlangıç pozisyonuna döner ve aşağı doğru(y-yönünde)standart belirlenmiş bir miktar kadar kaydırılır.Bu işlem söz konusu yüzey alanı tamamen taranana kadar tekrarlanır. Bu tarama işlemisırasında yüzey üstünde (z-yönünde) bir sinyal alınır ve görüntüye dönüştürüleceği bir bilgisayar sisteminde toplanır.

SEM, katı numune yüzeyi raster düzeninde yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli tür sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, Auger elektronları, X-ışını floresans fotonları ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bütün bu sinyaller yüzey çalışmalarında kullanılmış olmakla beraber, bunların içinde en yaygın olan iki tanesi taramalı elektron mikroskopisinin temelini oluşturan geri saçılmış ve ikincil elektronlar ve elektron mikroskop analizde kullanılan X-ışını emisyonudur[93].

SEM ile tarama objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromagnetik sarım ile sağlanır. Genel olarak taramalı elektron mikroskobu, katı yüzeyler hakkında morfolojik ve topografik bilgi sağlar. Bu genellikle yüzeylerin davranışlarının anlaşılması için gereklidir. Böylece bir katının yüzey özellikleriyle ilgili çalışmalarda elektron mikroskopik incelemenin ilk adımını oluşturur[94-95].



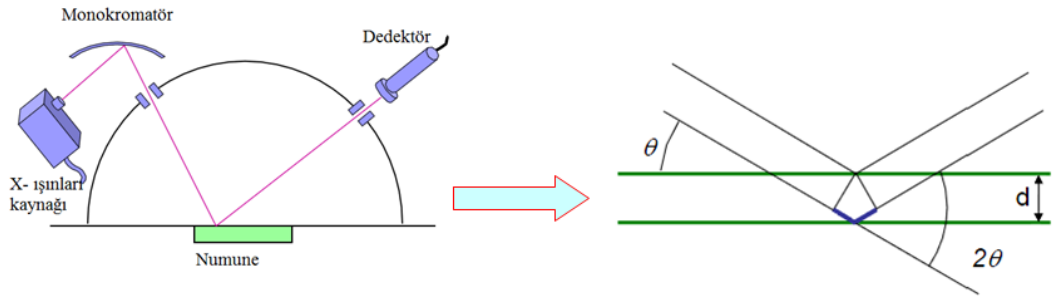
Şekil 2.42. SEM cihazı temel bileşenleri.

2.6.4. X-Işını Difraksiyonu (XRD)

Elektromagnetik ışımının dalga özelliklerinden birisi de kırınım olayıdır. Bir ışık demetinin çok küçük bir delikten geçerken ışımaya yolu üzerinde gerçekleşen kırınım olayına benzer şekilde X-ışınları da bir kristalin yüzeyinden saçıldığında, kırınıma uğrar[83]. X-ışınları demeti kristal yüzeyine θ açısı ile gönderildiğinde, ışımının bir kısmı yüzey atomları ile etkileşerek saçılır. Saçılmayan kısım ise kristal içine girerek ikinci tabaka atomları ile etkileşir ve yine bir kısmı saçılırken bir kısmı üçüncü tabakaya geçer. Bu olaya X-ışınları difraksiyonu adı verilir[96].

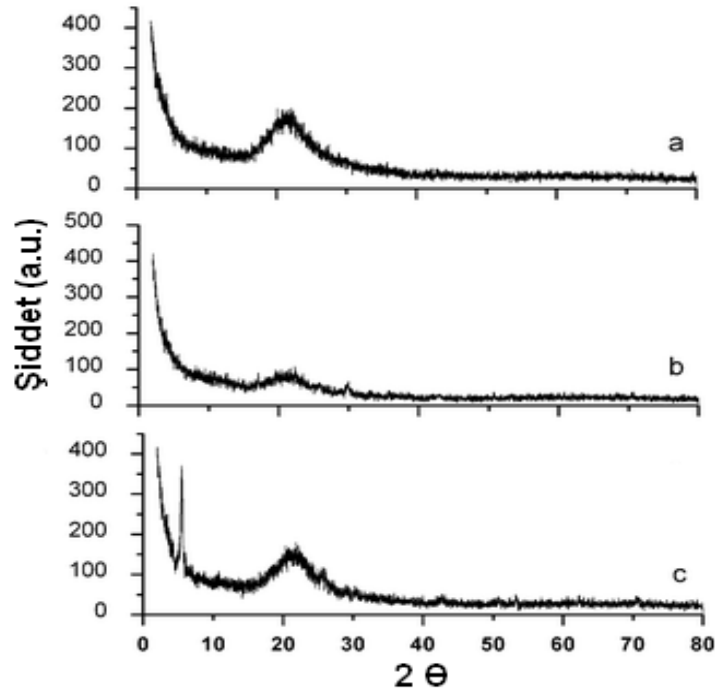
XRD bir kimyasal analiz yöntemi olarak kullanılması 1912 yılında Von Laue tarafından önerilmiş ve kristal yapılarıdaki atomların yerleşimleri ve kristal tabakaları arasındaki uzaklığın belirlenmesinde önemli bir yöntem haline gelmiştir. Ayrıca X-ışınları difraksiyonu yöntemi ile metallerin, polimer maddelerin ve diğer katıların fiziksel özelliklerinin daha iyi anlaşılması mümkün olmuştur[96].

X-ışınımı kırınımı yöntemi (XRD), her bir kristalin fazın kendine özgü atomik dizilimlerine bağlı olarak X-ışınlarının karakteristik bir düzen içerisinde kırınması temeline dayanır. Bu kırınım pikleri her bir kristalin faz için bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. Kristalin üzerine gönderilen X-ışınları Bragg yasasına göre kırınıma uğramaktadır. Şekil 2.43’de şematik olarak bu kırınım açıklanmaktadır.



Şekil 2.43. Bragg kırınımı ve XRD cihazının temel bileşenleri.

Kristal yapısı bilinmeyen bir numunenin küçük bir kristali X ışın demetine yerleştirilirse, X ışınları numunenin arkasına yerleştirilmiş bir fotoğraf film üzerine numune tarafından kırınıma uğrayarak yansır. Film üzerindeki çizgilerin pozisyonu kristal kafes yapısı ile ilgilidir ve X ışını kırılma verisine bir referanstır. Böylece yapı aydınlatılır. Şekil 2.44’de XRD cihazının temel çalışma prensibi şematik olarak verilmiştir.



Şekil 2.44. Farklı silika yapılarından elde edilen XRD spektrumları. (a; saf partiküler silika, b; modifiye silika ve c; mezogözenekli silika).

X-ışını kırınım analiz yöntemi, analiz sırasında numuneyi tahrip etmez ve çok az miktardaki numunelerin dahi (toz, kristal ve ince film halindeki) analizlerinin yapılmasını sağlar. Katı maddelerin büyük çoğunluğu kristal yapıdadır. Kristal yapılar ise düzlem yüzeylerinin sınırladığı üç boyutlu şekillerdir. Yüzeylerin kesiştiği yerlerdeki açılar, belli maddenin karakteristik özelliği olarak sayılabilir. İdeal bir kristal, özdeş yapı taşlarının uzayda dizilişi ile oluşturulur. XRD yönteminde, kırınım desenleri genelde otomatik cihazlarla elde edilmektedir. Kaynak olarak uygun filtreleri bulunan bir X-ışını tüpü kullanılır. Toz halindeki örnek numune tutucuya yerleştirilir. Numune tutucu kristallerin yönlenmesindeki gelişigüzelliği arttırmak için döndürülür. Absorpsiyon veya emisyon spektrumunun elde edilmesinin benzeri bir şekilde otomatik olarak taranmak suretiyle kırınım desenleri de elde edilir. Bilinmeyen bir malzemenin toz kırınım desenlerinden yararlanarak tanımlanması, sinyallerin θ , veya 2θ , cinsinden pozisyonlarına ve bağlı şiddetlerine bağlıdır. Kırınım açısı 2θ , belli bir grup düzlemler arası açıklık tarafından belirlenir. Bragg eşitliği yardımıyla bu düzlemler arası uzaklık (d) mesafesi kaynağın bilinen dalga boyundan ve ölçümün yapıldığı açıdan hesaplanır. Çizgi şiddetleri her bir düzlem

kümesindeki atomik yansıtma merkezlerinin türüne ve sayısına bağlıdır. Şekil 2.44’de XRD ile farklı silika yapılarından elde edilen spektrumları verilmiştir.

XRD yöntemi daha çok ağır elementlerden oluşan katı inorganik ve kristal halindeki maddelerin araştırılmasında kullanılır. Bu yöntem, metaller, süper iletkenler, seramikler, alaşımlar, katı çözeltiler, heterojen katı karışımlar, çelik kaplama malzemeleri, korozyon maddeleri, safsızlık katkılanmış yarı iletkenler, maden analizleri, toprak analizleri, çimento, pigment, inorganik polimerler, faz termogramlarının ve faz dönüşümlerinin incelenmesi gibi bir çok konuda kullanım alanını kapsamaktadır.

2.7. AMAÇ

Bu çalışmanın konusunu polimer kimyası, fizikokimya, analitik kimya ve malzeme bilimi alanlarını kapsayan çok disiplinli bir çalışma alanı olup HPLC cihazlarında halihazırda kullanılmakta olan kolon dolgu maddelerinin iyileştirilmesi ve geliştirilmesini kapsamaktadır. Çalışma kapsamında öncelikle kolon dolgu maddesi olarak modifiye silika yapıları hazırlanacaktır. Hazırlanan silika yapıları, polimerler ve polimerik hibrit malzemeler, malzeme bilimi, nanoteknoloji, analitik kimya, biyokimya ve medikal alanlarda alternatifler oluşturabilecek materyallerdir. Ayrıca elde edilecek malzemelerin ticari kolonlara göre üstünlük sağlaması durumunda enstrümantel analiz alanlarında potansiyele sahip malzemeler hazırlanabileceği bir gerçektir.

Bu çalışma kapsamında hazırlanan poliüretan temelli hibrit malzemeler, yüksek gözenek yapıları nedeni kolon malzemesi olarak oldukça uygun niteliktedir. Ayrıca hazırlanan silika-poliüretan hibrit malzemelerde termal dayanım, kolay şekillendirilebilme, hızlı adezyon ve düşük maliyet gibi özellikler sağlanmıştır. Bu kapsamda hazırlanmış olan mikro, mezo ve nano gözenek yapıları silika ve polimer-silika hibrit malzemeleri çelik HPLC kolonlarında kolon dolgu maddesi olarak denenmiş ve farklı içerikteki aromatik, nanaromatik karışımlarının ayrılmasında kolon etkinliği ve ayırım parametreleri araştırılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilecek olan çalışma üç ana kısımdan oluşmaktadır.

- Çalışmada kullanılacak temel yapı olan mezo gözenek silika yapıların sol-gel sentez yöntemi ile hazırlanması ve yapılarının aydınlatılması,
- Kumarin ve vanilik asit gibi farklı yapılar ile silika yüzey modifikasyonlarının gerçekleştirilmesi,
- Elde edilen bu silika yapılarının yüzey hidroksilleri kullanılarak farklı izosiyanatlar ile poliüretan-silika hibrit malzemelerinin sentezleri gerçekleştirilmesi sağlanmıştır.

Çalışma kapsamında sentezlenen tüm kolon dolgu maddeleri 25 cm uzunluğundaki kolonlara doldurularak benzen, toluen ve ksilen içeren karışımların analizinde denenecektir. Yapısal olarak ise tüm kolon dolgu maddeleri FTIR, X-ray ve SEM-EDAX teknikleri ile karakterize edilmişlerdir. Yüzey özellikleri ve partikül

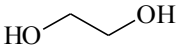
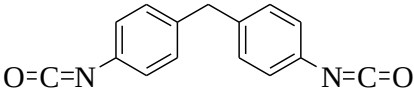
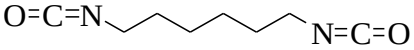
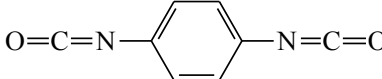
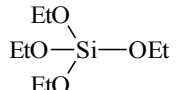
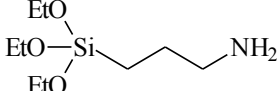
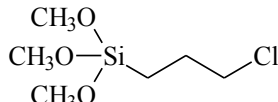
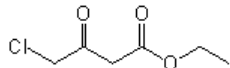
boyut dağılımları ise SEM tekniği ile analizlenmiştir. Sonuç olarak elde edilen yüzey modifiye silika yapıları ve poliüretan-silika hibrit materyalleri benzer kimyasal yapıya sahip bileşiklerin analizi için yapı-özellik etkileri yönünden yorumlanmıştır.

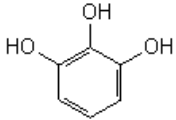
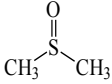
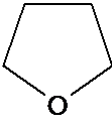
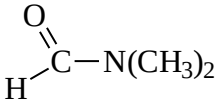
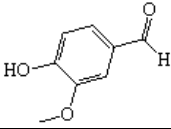
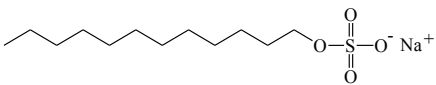
3.MALZEME VE METOD

3.1.Deneysel Çalışmada Kullanılan Araç-Gereç ve Kimyasal Maddeler

3.1.1.Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Çizelge 3.1.Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.

Adı	Formülü	Kullanım Amacı
Etilenglikol MA: 62.07 g/mol % 99.8, d: 1.113 g/ml		Monomer, sentez reaktifi
4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) M _A : 250.25 g/mol % 99		Monomer, sentez reaktifi
Hekzametilen diizosiyanat M _A : 168.19 g/mol % 99		Monomer, sentez reaktifi
1,4-fenilendiizosiyanat MA: 160.13 g/mol % 99.5		Monomer, sentez reaktifi
Tetraetoksi silan (TEOS) MA: 208.33 g/mol, % 99,9, d: 0,934 g/cm ³ ,		Sentez reaktifi
3-aminopropiltrietoksisilan (APS), MA: 221.37 g/mol, % 98, d : 0.949 g/cm ³ ,		Yüzey modifikasyon ajanı
3-kloropropiltrimetoksisilan d: 1,09 g/cm ³ , % 99, MA:198.72 g/mol K.N.:195 °C		Yüzey modifikasyon ajanı
Etil-4-kloroasetat MA:164.50 g/mol % 97		Reaktif

Pirogalol MA: 126.0 g/mol % 98		Reaktif
Potasyum hidroksit MA:56.11 g/mol %90, E.N.:361°C	KOH	Reaktif
Potasyum karbonat MA:138.21 g/mol %99, E.N.:891°C	K ₂ CO ₃	Katalizör
Mutlak etanol MA:46.07 g/mol %99.8, d:0.789 g/ml	CH ₃ CH ₂ OH	Çözücü
Dimetil sülfoksit MA:78.13 g/mol %99.7, d: 1.10 g/ml K.N.:189°C		Çözücü
Tetrahidrofuran MA:72.11 g/mol %99, d: 0.889 g/ml K.N.:66°C		Çözücü
Metanol MA:32.04 g/mol %99.9, d: 0.791 g/ml K.N.:64.7°C	CH ₃ OH	Çözücü
N,N-Dimetilformamit (DMF) MA: 73.12 gr/mol % 98, K.N.: 153°C		Çözücü
4-hidroksi-3-metoksibenzil alkol MA:125,02 g/mol % 98		Monomer sentez reaktifi
Sodyum Dodesil Sülfat MA: 288,372 g/mol % 98, E.N.: 206 °C		Yüzey aktif madde

3.1.2.Deneyel çalışmada kullanılan araç-gereçler

Elde edilen yeni bileşiklerin karakterizasyonunda aşağıdaki teknikler kullanılmıştır:

- Bileşiğin fiziksel özelliklerinin tespiti (çözünürlük, dış görünüş, vb.)
- Infrared Spektroskopisi (FTIR)
- Elemental Analiz (CHNS analizi)
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Diferansiyel Termal Analiz (DTA)
- Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)
- X-Işını spektroskopisi(XRD toz)
- Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Sentezlenen silika ve polimerlerin yapısal karakterizasyonu için Perkin Elmer 283 model FTIR,Agilent 1100 HPLC-GPC ve Bruker 300 NMR spektroskopisi cihazları kullanıldı. Hibrit polimerlerin karakterizasyonu için Perkin Elmer 283 model FTIR ve yüzey özellikleri için Leo EV40 SEM cihazı kullanıldı. Çalışma kapsamında termal analizler Shimadzu 50 Diferansiyel Termal Analizör, Shimadzu 60 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ve Shimadzu 50 Termogravimetrik Analizör ile gerçekleştirildi. Elementel analizör olarak LECO 96-CNOS elementel analiz tayin cihazı kullanılmıştır.

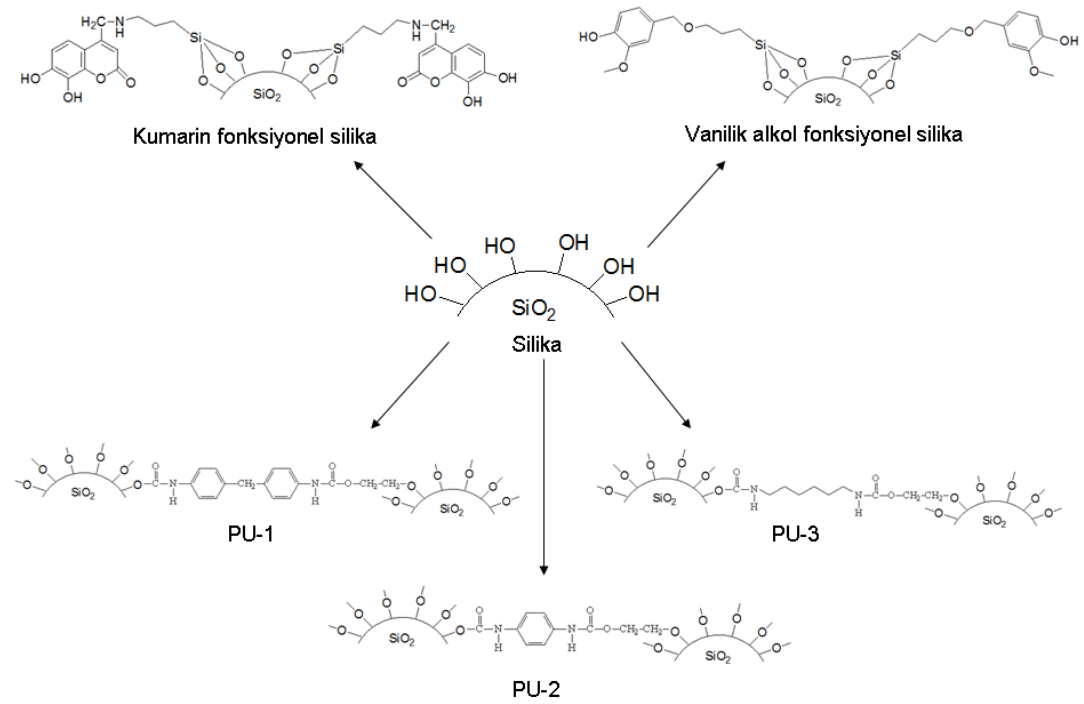
Bu analizler sırasında FTIR ölçümleri 400-4000 cm⁻¹ dalga ayısı aralığında ve ATR yüzey tarama sistemi ile gerçekleştirildi. Bazı malzemeler için ise KBr peletler ile analiz gerçekleştirildi.

Termal analizler 10°C/dak. ısıtma hızı ile numunelerde %10'luk kütle kaybı değerleri ve 800°C'de kalıntı değerleri TGA ile belirlendi. Ayrıca bozulma sıcaklıkları başlangıç değerleri ve termal bozulma sıcaklıkları DTA ile saptandı. Polimerlere ait camsı geçiş sıcaklıklarının saptanmasında kullanılan DSC termal analizleri, diğer ölçümlerden farklı olarak 5°C/dak. ısıtma hızında gerçekleştirildi. DSC kalibrasyonu indiyum ve çinko standartları ile yapıldı. DTA ve DSC analizlerinde referans olarak α -Al₂O₃ kullanıldı. Örnek miktarı ise DTA ve TGA'da 10 mg, DSC analizlerinde 5 mg olacak şekilde tartım yapıldı. DTA ve TGA analizleri elde edilen kompozitlerin gercek termal kararlılıklarını saptamak amacı ile sabit hava atmosferinde gerçekleştirilirken, DSC analizleri 10 mL/dk akış hızında azot atmosferinde gerçekleştirilmiştir.

3.2. Ön Hazırlıklar ve Saflaştırmalar

Tez kapsamında kullanılan reaktifler özellikle % 99 saflıkta tercih edildi. Aksi takdirde reaktiflerde bulunan safsızlıklar gerçekleştirilen kolon dolgu maddelerinin sentezi sırasında bozucu etkiler oluşturabilir. Genellikle toz reaktiflerin kurutulması sırasında toz reaktifler 120-125°C’ de 24 saat vakum etüvünde tutuldu ve sürekli desikatör içinde muhafaza edildi.

3.3. Kolon dolgu maddesi sentezleri



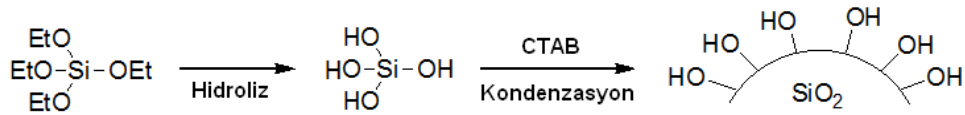
Şekil 3.1. Sentezi gerçekleştirilen saf silika, yüzey modifiye silika ve poliüretan yapı silika kompozit yapılar.

Çalışma kapsamında kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilecek, uygun boyut ve gözet yapısına sahip, üç farklı grup malzeme sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu gruplar, saf silika yapılar, yüzey modifiye silika yapılar ve poliüretan yapı silika kompozitleridir. Saf silika yapılar mezogözenekli ve küresel morfolojide hazırlanmış

ve diğer modifiye silika yapılarının kolon performanslarını kıyaslamak amacı için kullanılmışlardır. Ayrıca saf silika parçacıklar diğer silika yapılarının sentezinde silika kaynağı olarak kullanılmıştır. Sentezi gerçekleştirilen yapılar genel olarak Şekil 3.1’de verilmiştir. Elde edilen tüm silika ve modifiye silika yapılar öncelikle yapısal olarak FTIR ve X-ray spektroskopisi ile yapısal olarak tanımlanırken, morfolojileri ve yüzey özellikleri SEM tekniği ile belirlenmiştir. Modifiye yapılarda organik grup içeriği elementel analiz, SEM-EDX ve TGA teknikleri ile belirlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen kolon dolgu maddelerinin termal kararlılıkları DTA ve TGA yöntemleri ile çalışılmıştır.

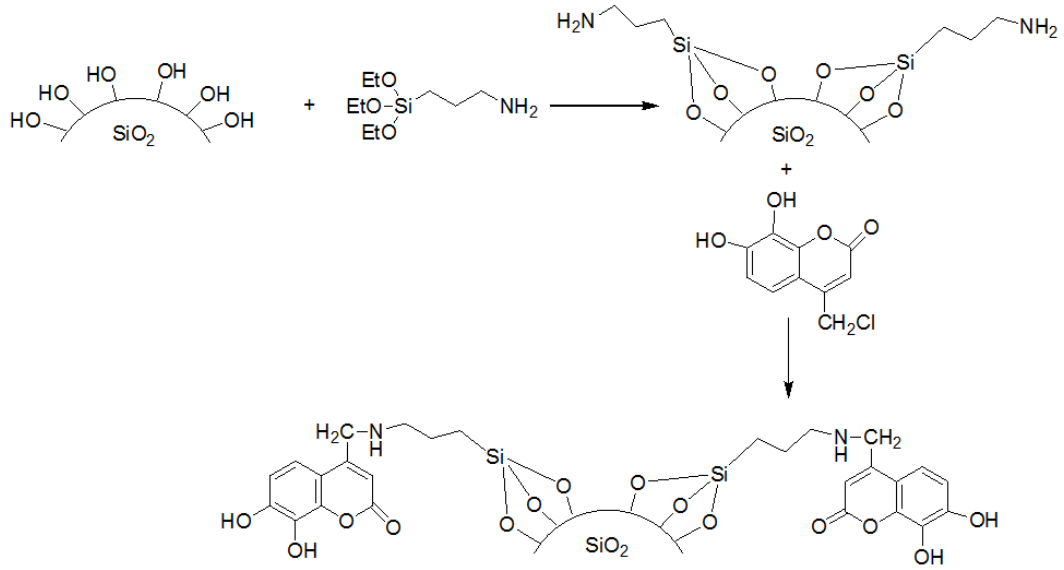
3.3.1 Saf Mezogözenekli Silika Yapıların Sentezleri.

Tez kapsamında temel kolon dolgu maddesi olarak monodispers, mezogözenekli ve küresel yapılu silika parçacıkları sentezlenmiştir (Şekil 3.2). Mezoporöz silika küreleri, sürfaktan olarak CTAB kullanarak sulu asit çözeltisinde oda sıcaklığında ortam koşullarında TEOS’un hidroliziyle sentezlenmiştir. 100 ml lik bir balonda 0.70 g CTAB, 4M 20ml HCl sulu çözeltisinde çözüldü. Bu çözelti oda sıcaklığında karışırken 1.79g TEOS eklendi. TEOS eklemesi tamamlandıktan sonra, karışımı karıştırmaksızın yada belli periyotlarla ek karıştırmayla 16 saat boyunca bırakıldı. Oluşan beyaz çökelek süzme ile geri kazanıldı, saf su ile 3 kez yıkandı ve vakum etüvünde 110 °C de kurutuldu. Son olarak ürün 600°C’de 4 saat boyunca kalsine edildi.



Şekil 3.2. Mezogözenekli silika sentezi.

3.3.2. Hidroksikumarin modifiye silika yapılarının sentezi.



Şekil 3.3. Kumarin modifiye silika sentezi.

Kumarin modifiye silika sentezi için, öncelikle mezogözenekli silika yapıları üzerine kumarin gruplarının bağlanmasını sağlayacak aminofonksiyonel yüzey modifikasyonu gerçekleştirildi. İlgili sentez iki basamakta gerçekleştirilmiş ve şekil 3.3'te gösterilmiştir. Bu sentezde öncelikle 3-aminopropiktrioksil kullanılmış ve daha sonra silika yüzeyine kontrollü olarak kumarin bağlanması gerçekleştirilmiştir.

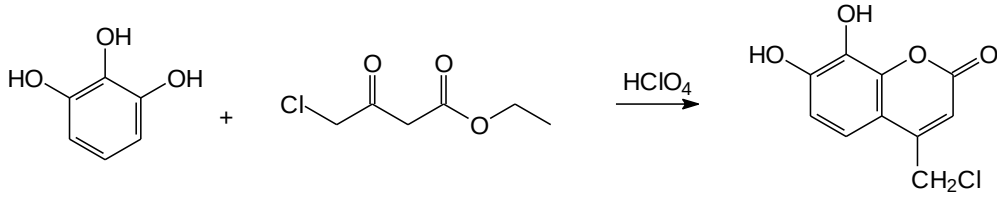
3.3.2.1. Aminofonksiyonlu mezogözenekli silika sentezi

Silika kürelerinin APTS ile modifikasyonu oda sıcaklığında etanol çözeltisinde yapılır ve hidrolizi hızlandırmak için küçük bir miktar su eklenir. Yukarıdaki etanol çözeltisinin 25mL'si ile silika parçalarının 5g/L'si etanol ve 1mL su ile 150 mL'ye seyreltilir. Bu sırada silikanın iyi dağılması için çözeltiye 30dk boyunca ultrasonik dalga ile muamele edilir. Daha sonra 0.4 mL APTS hızlı karıştırılarak eklenir ve reaktant karışımı ayrıca 7 saat boyunca karıştırılır. Son olarak APTS kaplı silika nanopartiküller ultrasantrifüj ile ayrılarak beş kez etanolle yıkandı.

Kumarin fonksiyonel bir kolon dolgu maddesi sentezi için aminofonksiyonel silika yapısındaki amino gruplarının sayılması gerekmektedir. Bu amaç için, belirli derişime sahip HCl çözeltisi ile geri titrasyon yapılmıştır. Bu prosedürde 100ml balon 0.10 g APTS kaplı silika ve 0.01 mol/L 20 mL HCl çözeltisi ile dolduruldu ve karışım oda sıcaklığında iki gün boyunca karıştırıldı, süzöldü ve süzöntü bir indikatör kullanılarak NaOH(aq) ile geri titre edildi. Sonuç olarak, 1.0g APTS kaplı silika parçasında uç amino grup miktarı %10.4 olarak hesaplandı.

3.3.2.2. 4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin sentezi

Silika yüzey modifikasyonu ajanı olarak kullanılan 4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin, HClO_4 'ın katalik miktar varlığında etil-4-kloroasetat ile pirogalolun eşdeğer kondenzasyonu ile hazırlandı. 3.83g(30mmol) pirogalol, 5g (30mmol)etil-4-kloroasetat ve (10mL %60'lık) HClO_4 karışımı azot atmosferinde reflüks edildi ve çökelti süzölerek 3:2 aseton:hekzan ile yıkandı ve havada kurutuldu.



Şekil 3.4. 4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin sentezi

3.3.2.3. Kumarin Fonksiyonel Kolon dolgu maddesinin hazırlanması

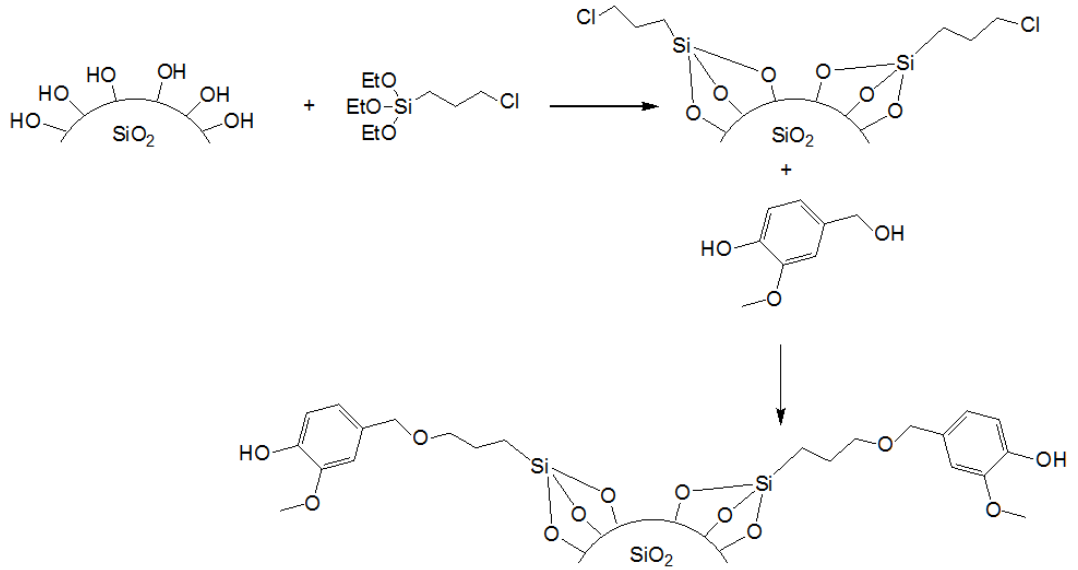
Kolon dolgu maddesinin genel sentez prosedürü şekil 3.3'te gösterilmektedir. İlk önce Silika parçaları aminosilan ajanları tarafından amino fonksiyonlaştırılır daha sonra kumarin grupları, silika parçalarının amino fonksiyonlandırılmış yüzeyine bağlanır. Silanol(SiOH) gruplarının sayısını arttırmak amacıyla yüzeye saldırmak için 4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin kullanılabilir. Yukarıdaki parçacıkların aşınması literatürde verilen $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ile yapıldı. Aşılama farklı miktarlarda 4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin ve MSN parçaları ile azot atmosferinde yapıldı. 1g 4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin 3:10 metanol:su , 100ml toluen içindeki 2g MSN

e damla damla eklendi. 4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin'in jel formunu önlemek amacıyla, çözücü işlemiden önce hazırlandı. pH 8.6 da ayarlandı.

Modifiye parçalar alındıktan sonra 12 saat boyunca Soxhlet cihazı ile ekstrakte edildi. Son olarak özütlenmiş parçalar 24 saat boyunca 120°C'de basınç altında kurutuldu. Silika destek üzerinde 4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin'in aşılama etkisi 0.45 ve 0.89 mmol oranındaki 4-klorometil-7,8-dihidroksikumarin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak optimize edilmiştir.

3.3.3. Vanilikalkol Modifiye Silika Yapılarının Sentezi.

Vanilin alkol fonksiyonel silika yapıların sentezi Şekil 3.5'te verilmiştir. Bu sentezde öncelikle kloro fonksiyonel silika 3-kloropropiltrietoksisilan ile mezogözenekli silika yapısından elde edilmiştir. Klorofonksiyonel olarak hazırlanan silika yapısı FTIR ve TGA teknikleri ile yapısal olarak tanımlanmıştır. Yapısal olarak bağlanmış klor grubu TGA analizinden belirlenmiş ve stokiometrik olarak vanililalkol ile etkileştirilmiş ve vanililalkol fonksiyonel silika yapısı hazırlanmıştır.



Şekil 3.5. Vanilikalkol modifiye silika yapılarının Sentezi.

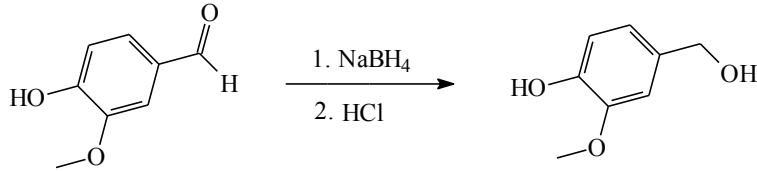
3.3.3.1. Klorofonksiyonel silika sentezi

100 mL'lik bir balon içerisine 2.6 g SDS ve 30 mL su içerisinde çözünmüş

0.57 g NaOH 15dk boyunca karıştırıldı. Bu karışıma 5g (4,6 mL) 3-kloropropiltrietoksilan eklenip 6 saat boyunca karıştırıldı ve 90°C’de 48 saat boyunca reflux edildi. Süzülerek alınan çökelek su ve etanol ile yıkandı. (Verim % 88)

3.3.3.2. Vanililalkol sentezi

Şekilde de gösterildiği gibi vanilin(4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit) ve NaBH₄ ile vanilil alkol(4-hidroksi-3-metoksibenzil alkol) sentezlenmiştir (Şekil 3.6). 25 mL’lik bir balona 2 gr vanilin konuldu ve 4mL etanol eklendi. Vanilin çözülünceye dek oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra bu çözelti buz banyosuna konuldu ve reaksiyon kabına 3.8 mL NaOH de çözünmüş 0.5g NaBH₄ eklendi. Bu ekleme bir cam pipet yardımıyla NaBH₄ çözeltisinin damla damla eklenmesiyle 10 dk boyunca devam etti. Ekzotermik bir reaksiyon olduğundan NaBH₄ çözeltisi yavaşça ve dikkatli bir şekilde eklenmelidir. Ekleme tamamlandıktan sonra, reaksiyon kabı buz banyosundan alındı ve 10 dk boyunca oda sıcaklığında karıştırılmaya bırakıldı. 10 dknın sonunda kap tekrar buz banyosuna alındı ve çözelti karışırken 6M HCl, hidrojen gazı çıkışı duruncaya kadar damla damla eklendi. Reaksiyonun asidik olup olmadığı pH kağıdı ile kontrol edildi. Oluşan beyaz çökelek süzüldü ve etanol ile 5 kez yıkandı. (Verim % 80)



Şekil 3.6. 4-hidroksi-3-metoksibenzilalkol sentezi.

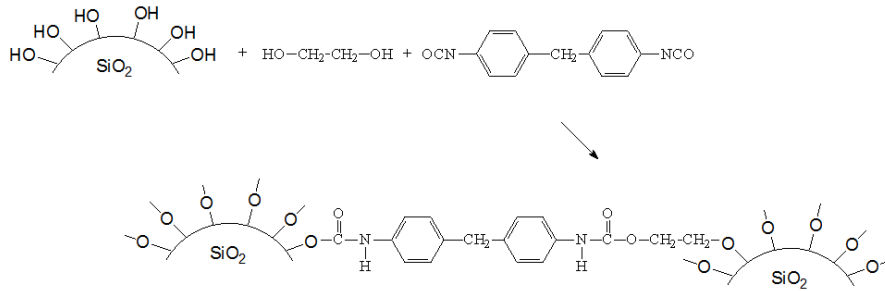
3.3.3.3. Vanililalkol kaplı silika sentezi

100mL’lik bir balona 1.5 g klorofonksiyonel silika ve 0.5g vanilil alkol konularak 30 mL THF içerisinde oda sıcaklığında karıştırıldı. Bu karışıma 0.3 g K₂CO₃ eklenerek 90°C de 3saat boyunca reflux edildi. Sonuç ürün por 4 gözenekli filtreden süzülerek sıvı kısımdan ayrıldı. 20 mL metanol ile üç kez yıkandı. Vakum

etüvünde 50°C’de bir gün kurutuldu. (Verim % 78)

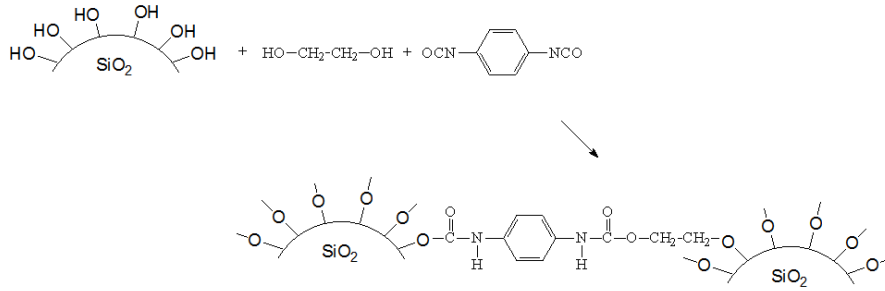
3.3.4. 4,4’-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesi sentezi

Silika grupları üzerinde aktif hidroksil grupları bulunmaktadır. Bu gruplar üzerinden poliüretan grupları *in-situ* olarak bağlandı ve poliüretan üniteleri taşıyan silika hibrit materyaller elde edildi. Bu sayede hem mezogözenekli hemde mikro gözenekli kolon dolgu maddeleri hazırlandı. 4,4’-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak silika kolon dolgu maddesi sentezi şekil 3.7’de verilmiştir. Bu sentezde öncelikle, 100 mL’lik bir balona 2g silika, 50 mL toluen ve 0.5 mL trietilamin konuldu. Oda sıcaklığında 30dk boyunca karıştırılan karışıma partikül oluşumunu saptamak üzere 5 g SDS eklendi ve 30 dakika karıştırıldı. Daha sonra, 1g 4,4’-metilenbis(fenil izosiyanat) eklendi. Diizosiyanat yapısına eş molar olarak etilen glikol eklendi. Karışım 90°C’de 3 saat boyunca refluks edildi. Sonuç ürün katı olarak elde edildi. Süzüldü, metanolde yıkandı ve vakum etüvünde 60°C’de 3 saat kurutuldu. (Verim % 92)



Şekil 3.7. 4,4’-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesi sentezi.

3.3.5. Fenilen diizosiyanat kullanılarak silika kolon dolgu maddesi sentezi



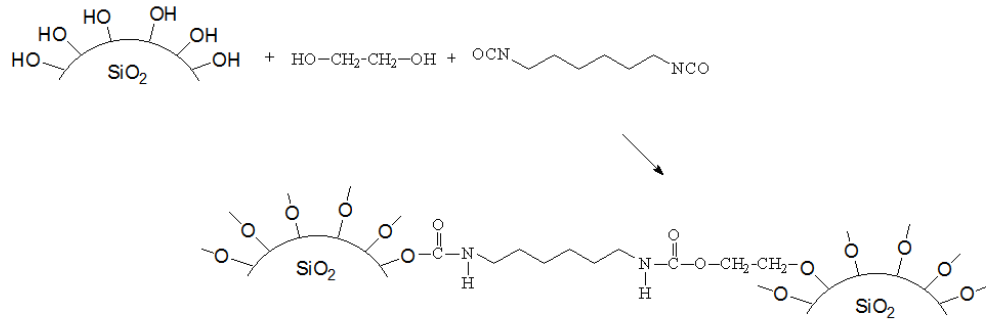
Şekil 3.8. Fenilen diizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesi sentezi.

Fenilen diizosiyanat kullanılarak silika kolon dolgu maddesi sentezinde üç boyunlu 100 mL’lik bir balon kullanıldı. Sentez şeması Şekil 3.8’de gösterilmiştir. balona, bir geri soğutucu, bir azot gazı girişi ve reaksiyon sırasında eş zamanlı olarak sıcaklık kontrolü için bir termometre bağlandı. Tepkime sırasında karıştırmanın homojen sağlanması için mantetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı. Öncelikle balona 2g silika, 50 mL tolue ve 0.5 mL trietilamin konuldu. Oda sıcaklığında 30dk boyunca karıştırıldı. Daha sonra karışıma 1g fenilendiizosiyanat eklendi. İnert atmosfer altında 30 dakika karıştırılarak homojen bir dağılım sağlandı. Karışıma eş molar etilen glikol eklendi ve 90°C’de 3 saat boyunca reflux edildi. Tepkime karışımı oda sıcaklığına soğutuldu. Çöken ürün süzüldü ve 50 mL metanol ile iki kere yıkandı. Süzülen ürün vakum etüvünde 60°C’de 6 saat kurutuldu. (Verim %86)

3.3.6. Hekzametilen diizosiyanat kullanılarak silika kolon dolgu maddesi sentezi

Mezo ve mikrogözenekli yapıda sentezlenen diğer bir kolon dolgu maddesi heksametilen diizosiyanat yapıli kolon dolgu maddesidir. Bu sentez şeması şekil 3.9’da verilmiştir. Bu sentezde 100 mL’lik bir balona 2g silika, 50 mL tolue ve 0.5 mL trietilamin konuldu. Oda sıcaklığında 30 dk boyunca karıştırılan karışıma 5 gr sodyum dodesil sülfat ve 1g heksametilendiizosiyanat eklendi. Karışım homojen bir hal alınca diizo siyanat ile eş molar olacak şekilde etilen glikol eklendi. Tekrar 30 dk karıştırıldı ve karışım 90°C’de 3saat boyunca reflux edildi. Sonuç ürün süzülerek

vakum etüvünde 60°C’de bir gün kurutuldu. (Verim % 81)



Şekil 3.9. Hekzametilen diizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesi sentezi.

3.4. Kolon dolgu maddeleri için testler

Sentezlenen silika yapılar ve modifiye silika kolon dolgu maddeleri DTA, DSC, TGA, FTIR, X-ray ve SEM ölçümlerinden sonra elementel analiz gibi testleri yapıldı. Poliüretan türü polimerler, zincirler arası kuvvetli ikincil etkileşimlere sahip oldukları için kimyasallara ve çözügenlere karşı dayanıklıdır ve çözünmezler. Bu nedenle polimerler üzerine yapılan pek çok çalışma polimer zinciri üzerine çözünürlüğü artırıcı gruplar takmak ve genel organik çözücülerde çözünebilen polimerlerin sentez edilmesi üzerine odaklanmıştır. Özellikle kolon dolgu maddelerinin kolon içerisinde kullanımları sırasında inert olarak davranması ve çözügen yada numune ile etkileşmemesi gerekmektedir. Bu nedenle sentezi gerçekleştirilen tüm kolon dolgu maddeleri belirli çözügenler ile çözünürlük testlerine tabi tutulmuştur. Bu çözünürlük testlerinde kullanılan çözügenler;

- 2-metil-1-pirolidon (NMP)
- *N,N*-dimetilasetamit (DMAc)
- Dimetilsülfoksit (DMSO)
- *N,N*-Dimetilformamit (DMF)
- Tetrahidrofuran (THF)
- Sülfürik asit (H₂SO₄)

Bu çalışma sırasında çözünürlük testi için, önce elde edilen kolon dolgu maddesinden 0,2 g tartıldı ve 10 mL istenen çözücüde oda sıcaklığında çözünürlüğü kontrol edildi. Eğer çözünüyorsa (++) şeklinde işaretlendi. Çözünme yoksa (- -) şeklinde işaretlendi. Çözünme olmadığı durumlarda sıcaklık artırılarak sıcakta çözünmenin olup olmadığı denendi. Eğer sıcakta çözünme varsa (+ -) şeklinde işaretlendi.

Üretilen partiküller kromatografik analiz için 4.6 mm iç çapa ve 240 mm uzunluğa sahip çelik kolonlara doldurulmuştur. Dolum işlemi için kolonun bir ucuna çelik frit yerleştirildikten sonra, açık olan diğer uçtan bir pipet yardımıyla partiküller kolona doldurulmuştur. Dolum işlemine kolonun üst kısmında hiç boşluk kalmayınca kadar devam edilmiştir. Kolon daha sonra HPLC cihazına bağlanarak, kolondan 200 atm basınçta su geçirilmiştir. 20 dakikalık periyotlar halinde kolon sökülerek üst kısmında çökme olup olmadığı kontrol edilmiş ve çökme varsa partikül ilavesine devam edilmiştir. Kolonun su ile basılması işlemine kolonun üst kısmında yatak boyu azalması gözlenmeyinceye dek devam edilmiştir. Bu işlemlerden sonra kolon HPLC cihazına ters yönden bağlanarak akış yönü terse çevrilmiş, 200 atm basınçta 30 dakika boyunca su geçişi sağlanmıştır. Böylece her iki yönden de yüksek basınca maruz bırakılan partiküllerin stabil bir yatak oluşturması sağlanmıştır.

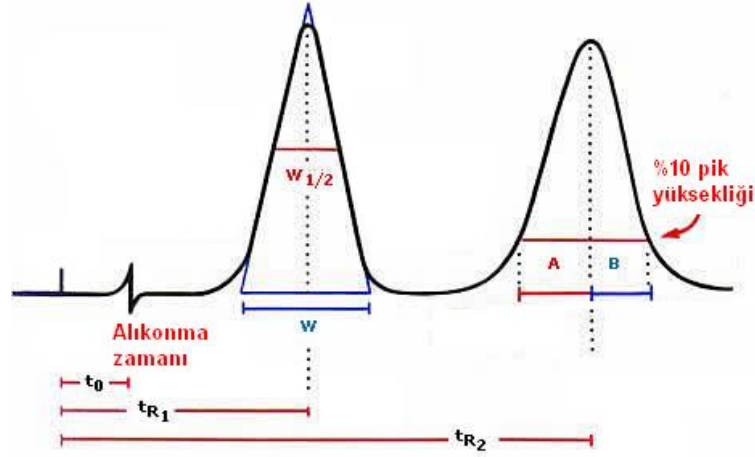
Elde edilen kromatogramlardan kolon performansını belirleyici parametreler hesaplanmıştır. Her analizde sisteme enjekte edilen örnek karışımındaki tüm bileşenler için alıkonma süresi, taban genişliği ve pik yarı yüksekindeki taban genişliği ölçülerek bu veriler kolon performansını belirleyici parametreler olan teorik tabaka sayısı, alıkonma faktörü ve pik çözünürlüğü'nün hesaplanmasında kullanılmıştır. Aşağıda bu büyüklüklerin tanımı ve hesaplama yöntemleri verilmektedir.

3.4.1. Alıkonma faktörü (Retention factor)

Alıkonma faktörü (k) kolon içerisinde yer alan partikül ile mobil faz içindeki analitin arasındaki etkileşimi dolayısıyla ters faz kromatografisinde kolonun polaritesini ifade etmektedir (Şekil 3.10). Akış hızı, kolon boyutu, partikül çap ve

gözenekliliğinden bağımsız, boyutsuz bir parametredir. Alıkonma faktörü aşağıdaki ifade yardımıyla hesaplanmaktadır.

$$k = (t_R - t_0) / t_0$$



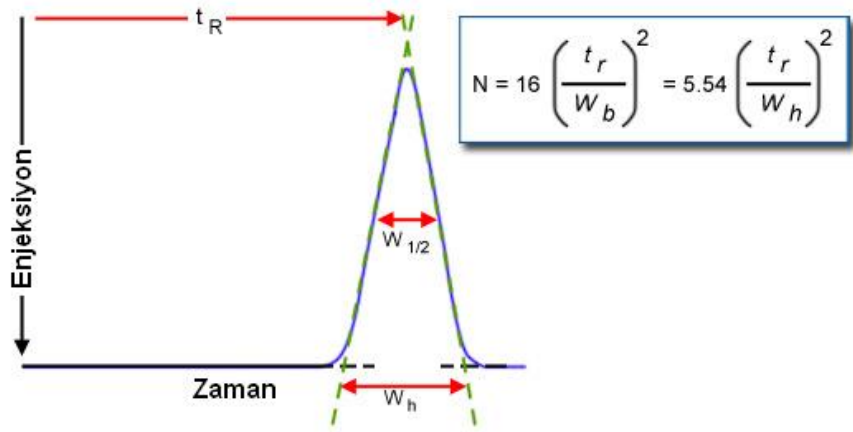
Şekil 3.10. Kromatogramlarda pik konumuna göre alıkonulma zamanının gösterilmesi.

Bu ifadeye t_R , herhangi bir bileşenin herhangi bir mobil faz ile bulunan alıkonma süresini t_0 ise referans (void-marker) ile elde edilen alıkonma süresini göstermektedir.

3.4.2. Pik çözünürlüğü (Resolution)

Pik çözünürlüğü ardışık iki pikin birbirinden ne kadar iyi ayrılabilmesini göstermektedir. Elde edilen kromatogramlarda belirli bir bileşen için pik çözünürlüğü, $R(n+1/n)$, denklemine göre hesaplanmıştır (Şekil 3.11). Burada $R(n+1/n)$, seçilen pik ($n+1$) ile bir önceki pik (n) arasındaki çözünürlüğü ifade etmektedir. t_{n+1} ve t_n ise enjeksiyon noktasından itibaren, sırasıyla pik $n+1$ ve pik n için alıkonma sürelerini göstermektedir. W_{n+1} ve W_n ise sırasıyla pik $n+1$ ve pik n için taban genişliğini ifade etmektedir.

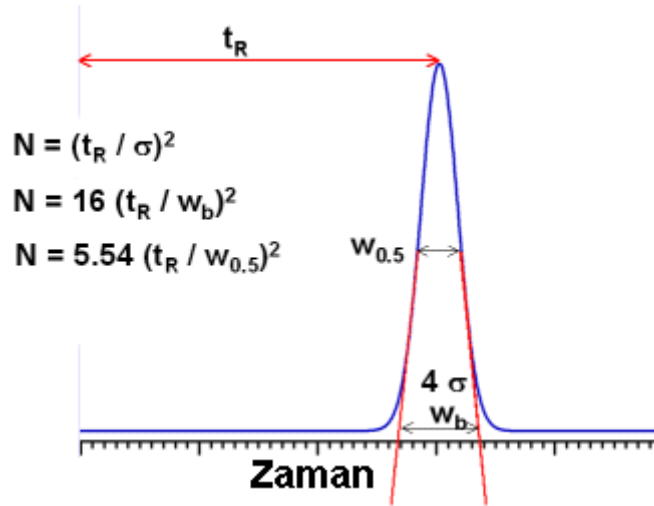
$$R(n+1/n) = 2(t_{n+1} - t_n) / (W_{n+1} + W_n)$$



Şekil 3.11. Pik konumuna bağlı olarak teorik plaka sayısı.

3.4.3. Teorik tabaka sayısı (Theoretical plate number, N) ve Teorik tabaka yüksekliği (Theoretical plate height, h)

Teorik tabaka sayısı; damıtma prosesindeki benzerlikten gelir. Kolonun hızlı çalışmasının önemli bir göstergesidir. Elde edilen kromatografik piklerin keskinliği bir kolonun verimini gösteriyorsa, bu verimin nicel ölçüsü de teorik tabaka sayısıdır.



Şekil 3.12. Teorik tabaka sayısı ve tabaka yüksekliğinin gösterilmesi.

Teorik tabaka sayısı kolon ayırma verimini ifade eden ve en yaygın olarak kullanılan büyüklüklerden biridir (Şekil 3.12). Bazı çalışmalarda ise kolon verimi yine teorik tabaka sayısı yardımıyla hesaplanan teorik tabaka yüksekliği ile ifade edilmektedir. Farklı polaritelere sahip kolonların ters faz sıvı kromatografisindeki analizleri

izokratik moda yapıldığından tüm analitlerin analiz koşullarında teorik tabaka sayısı değerleri hesaplanabilmiştir. Ancak iyon değişim kromatografisindeki protein analizleri gradyent moda yapıldığından farklı kolonlar için teorik kademe sayısı ve yüksekliği değerleri, izokratik modda yapılan ve tek analit içeren kromatografik deneyler ile hesaplanmıştır. Bu büyüklükler aşağıdaki ifadeler yardımı ile bulunmuştur. Bir kromatogram üzerinden teorik tabaka sayısının hesaplanması için formül olarak; $N = 5.54 \times (t_R / W_{1/2})^2$ kullanılır. Burada t ; bileşiğin alıkonma süresini, W ; bileşik pikinin taban genişliğini ve $W_{1/2}$; pik yüksekliğinin yarısındaki taban genişliğini ifade etmektedir. Bir kolonda teorik tabaka sayısı ne kadar yüksekse kolonun verimi o kadar yüksek demektir. Kolon boyu arttıkça teorik tabaka sayısında da artış gözlenir. Teorik tabaka yüksekliği; h ile gösterilir. Kolonun ne kadar hızlı ve etkili çalıştığını gösterir. N ile ters orantılıdır. Bir kolonda N değeri ne kadar büyükse yani h değeri ne kadar küçükse kolonun verimi o kadar yüksektir. daha düşük teorik tabaka yüksekliği ve daha fazla teorik tabaka sayısı kısa sürede kromatografik sonuçların elde edilmesi demektir. h değerini büyüten her etken kolon verimini düşürür ve pik genişlemesine neden olur. h değeri aşağıdaki gibi hesaplanır. Burada h ; teorik tabaka yüksekliği, L ; kolon boyudur. $h = (L / N)$

3.4.4. BET Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçüm Cihazı ile Karakterizasyon

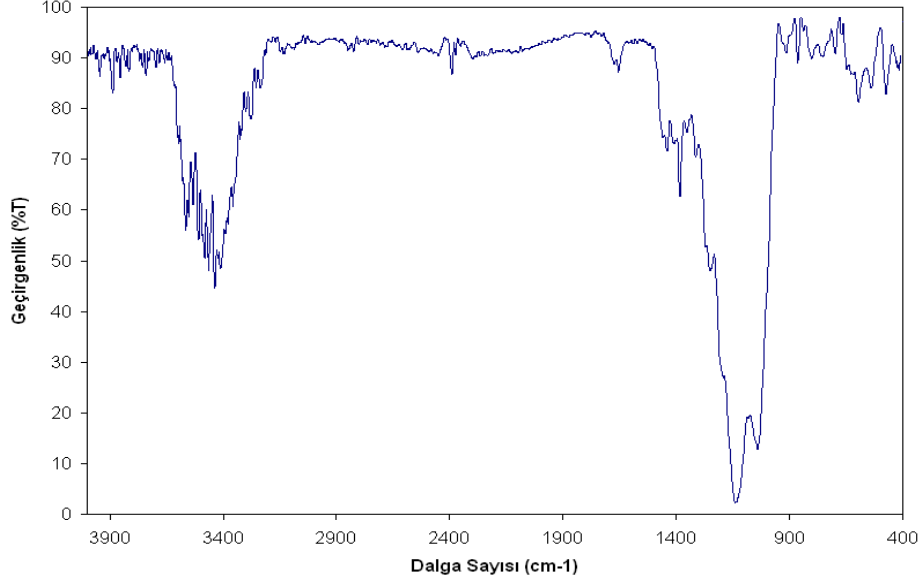
Çalışma kapsamında sentezlenen kolon dolgu maddesi partiküllerinin yüzey alanı, ortalama gözenek boyutu, gözenek hacmi, gözenekliliği ve gözenek boyut dağılımı verileri Tristar 3000 Micromeritics model Yüzey Alanı ve Gözenek Boyutu Ölçüm Cihazı (BET) ile ölçülmüştür. Yapılan ölçümlerde öncelikle partiküller 90°C’de 10 saat süre ile vakum altında kurutulmuştur. Ardından cihazın özel hücrelerine yerleştirilen partiküllerden BET cihazında 90°C’de 3 saat süre ile vakumlama ile kalan nem tamamen uzaklaştırılmıştır. Yaklaşık her bir örnekten 0,1 g alınarak analizler yapılmıştır. Ölçümler sıvı azot içerisine yerleştirilen örnek hücrelerinde gerçekleştirilmiştir. Ölçüm prensibi, partiküller üzerinden geçirilen azot gazının partiküller üzerine adsorplanması ve adsorplanan miktarın azotun buhar basıncından hesaplanması temeline göredir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

İlgili çalışma kapsamında aromatik yapılı hidrokarbon karışımlarının ayrışmasında kullanılmak üzere 5 farklı yapıda kolon dolgu maddesi sentezlenmiştir. Sentezi gerçekleştirilen tüm yapılar monolitik silika temelli olup mezo gözenekli gözenek yapısına sahiptir. Bu yapıların yapısal tanımlanması özellikle FTIR, X-ray ve EDX spektroskopileri ile gerçekleştirilmiş olup termal özellikleri DTA ve TGA termogramları ile belirlenmiştir. Ayrıca kullanılan silika yapısına bağlı olarak yüzey özellikleri SEM tekniği ile farklı büyütme derecelerinde belirlenmiştir. Bu sayede yüzey morfolojisi ve partikül büyüklüğü hakkında bilgiler elde edilmiştir. Tüm yapıların kolon uygulamaları denenmeden önce uygun gözenek büyüklüğüne sahip olduğu ise BET absorpsiyon izotermi ve gözenek yapıları ölçülmüştür. Tüm bu ölçümler sonucunda elde edilen bilgiler; benzen, toluen, ksilen ve etil benzen içeren karışımların analizinde kullanılmıştır. Sonuçlar ticari olarak mevcut kolonların sonuçları ile kıyaslanmıştır.

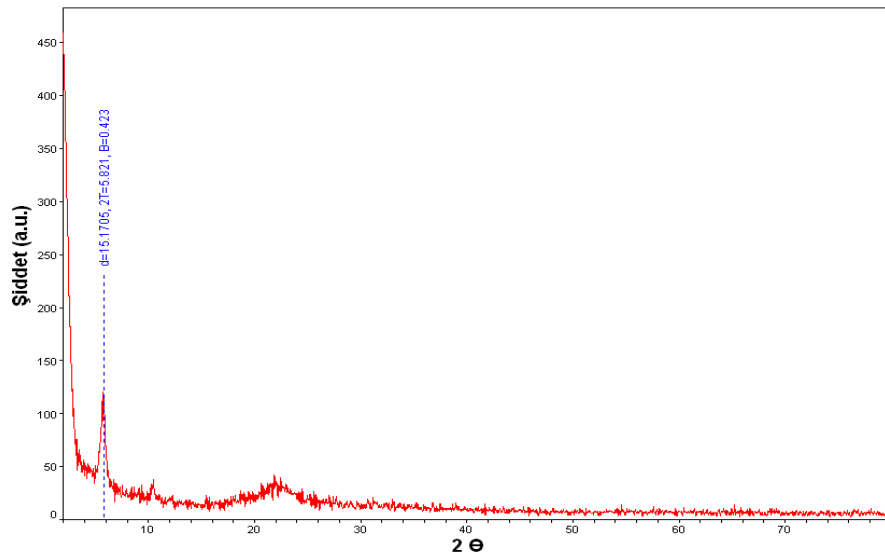
4.1 Silika Temelli Kolon Dolgu Maddesinin Yapısal Karakterizasyonu

Çalışma kapsamında kontrollü bir sol-jel reaksiyonu kullanılarak saf mezo-gözenekli silika yapıları sentezlenmiştir. Partikül boyutu olarak yaklaşık 500 nm çapında olan silika küreleri elde edilmiş olup yapıları IR ve X-ray spektrumlarıyla incelenmiştir. Saf mezo-gözenekli silika yapısına ait IR spektrumu Şekil 4.1 de gösterilmiştir. Bu şekil incelendiğinde standart silika yapılarına ait yüzey –OH grupları $3600-3900\text{ cm}^{-1}$ de geniş bir bant olarak görülmektedir. Ayrıca silika yapılarının karakteristik pikleri $1160-1190\text{ Si-O}$, $1000-1200$ ve $700-400\text{ cm}^{-1}$ de Si-O-Si bağlarının gerilme titreşimleri net bir şekilde görülmektedir. Özellikle 460 cm^{-1} de Si-O-Si simetrik gerilme titreşimi yapının standart silika yapısına sahip olduğunu net bir şekilde ortaya koymaktadır. Elde edilen silika yapısının mezo gözenekli silika yapısına uygun olduğunun diğer bir kanıtı ise Şekil 4.2 de görülen X-ray spektrumudur. Bu spektrum üzerinde 7.06° açısında gelen karakteristik ve net pik literatürdeki mezo gözenekli silika yapılarına benzer olarak gözlemlenmiştir [39].



Şekil 4.1. Silika temelli kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.

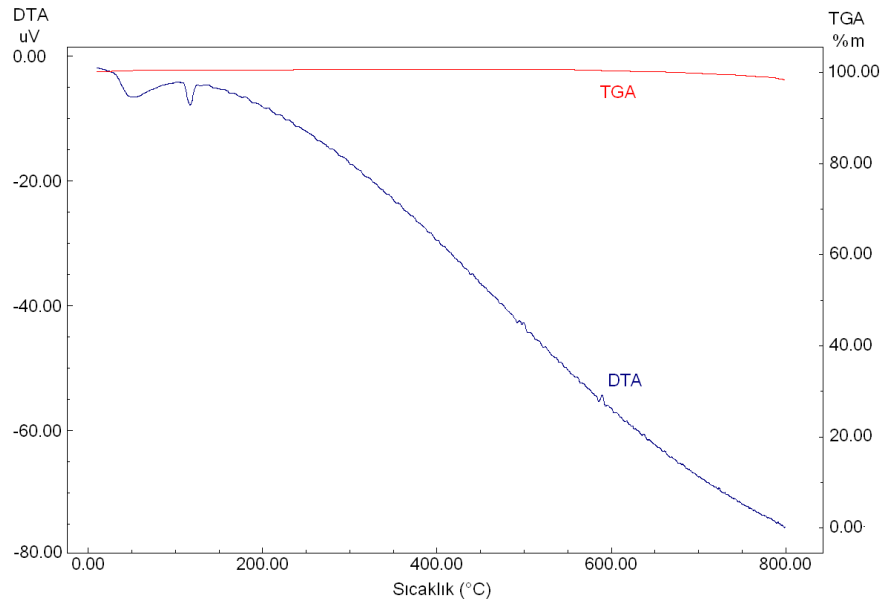
Şekil 4.3’de elde edilen TGA ve DTA termogramları verilmiştir. Bu termogramlarda silika yapısının saf olduğu gözlemlenmiştir. Özellikle 800°C’ye kadar gerçekleştirilmiş olan TGA ölçümünde bariz ve belirgin bir kütle azalması görülmemiştir. Bu da yapıda herhangi bir organik grubun kalmadığını silika üretimi sırasında yapılan kalsinasyon işleminin oldukça etkin olarak gerçekleştiğini göstermiştir.



Şekil 4.2. Silika temelli kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.

Elde edilen saf partikül yalılı mezo gözenekli silika kolon dolgu maddesinin DTA termogramı Şekil 4.2’de verilmiştir. Silika kolon dolgu maddesinin, DTA termogramında ise belirgin bir pikin bulunması saf silika yapısını doğrulamaktadır.

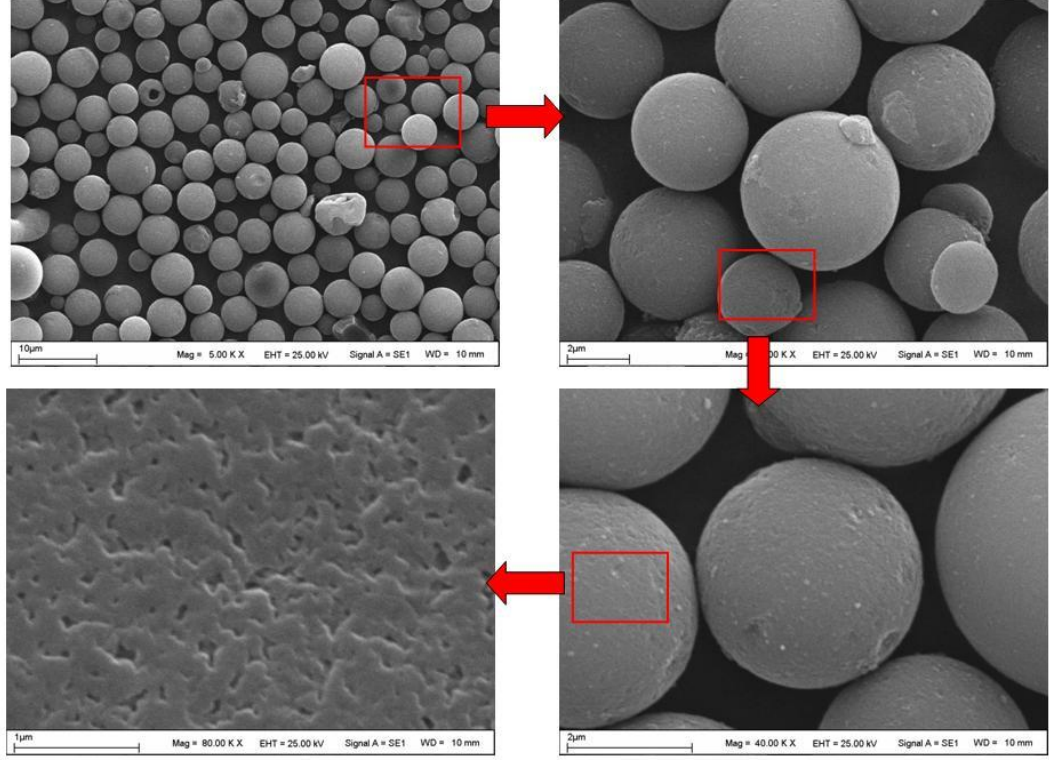
Sentezlenen silika yapısının kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilmesi için partikül boyutunda uygun olarak hazırlanması gerekmektedir. Bu amaç için sürfaktanlar ile misel oluşturarak küresel templeyt içinde büyütülen silika yapısı SEM tekniği ile araştırılmıştır. SEM görüntüleri Şekil 4.4’de 4 farklı büyütme yapısında verilmiştir. Bu SEM görüntülerinde görüldüğü gibi elde edilen silika yapılarının %90’lık bir bölümün küresel olduğu açıkça tespit edilmiştir. Ayrıca silika partikül boyut dağılımı ise 300-500 nm arasında dar bir aralığa sahiptir. Partiküllerin yüksek büyütme çıkıldığında yüzeylerinin belirgin kavitiyeye sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir. Tüm bu özellikler sentezi gerçekleştirilen monolitik silika yapılarının kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilirliğini ispatlamaktadır.



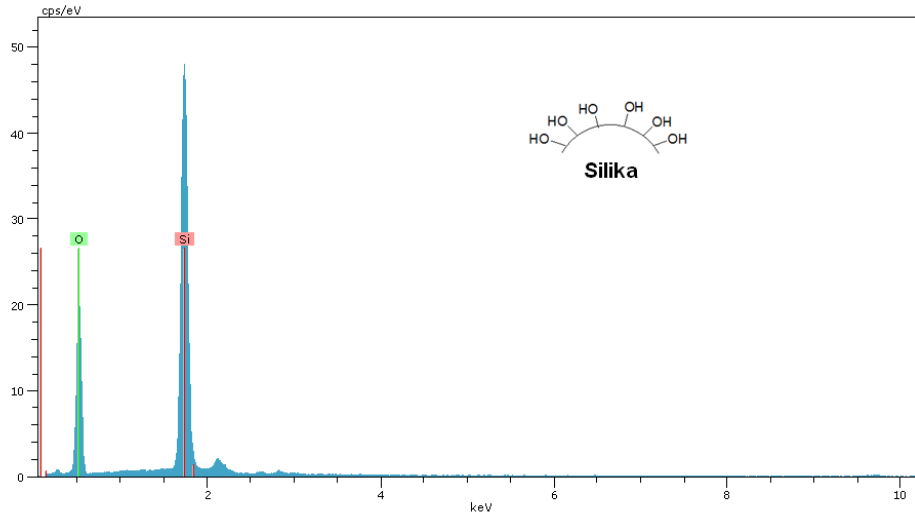
Şekil 4.3. Silika temelli kolon dolgu maddesine ait DTA ve TGA termogramları.

İlgili SEM yüzeylerinden yapılan EDX analizleri Şekil 4.5 de spektrum olarak verilmiştir . Bu EDX spektrumunda silika yapısında bulunan silisyum ve oksijen gruplarına ait pikleri net ve belirgin olarak görmekteyiz. Silisyum 1.813 keV

ile gelirken, oksijen 0.512 keV da pik vermiştir. Belirgin başka bir pikin bulunmaması silika yapısının saflığını göstermektedir.

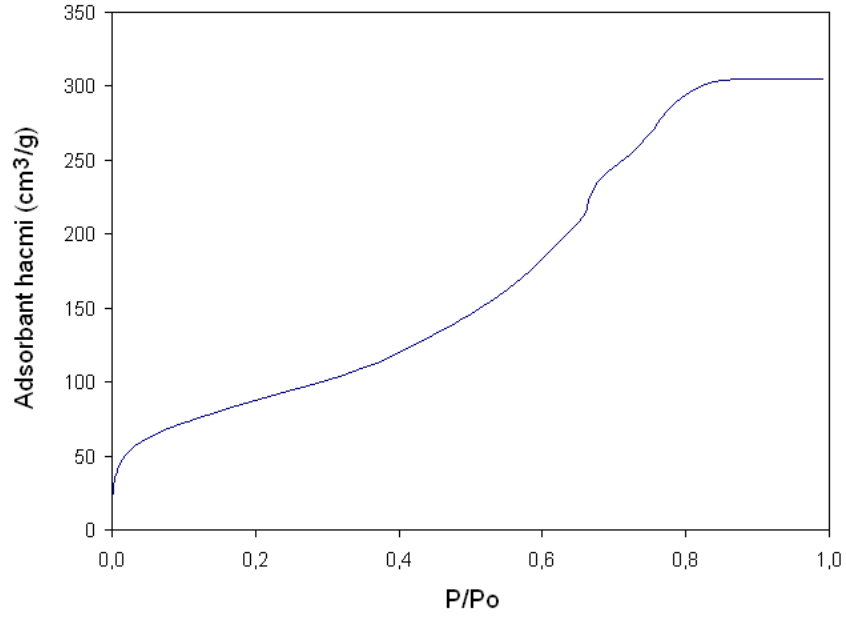


Şekil 4.4. Silika temelli kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.



Şekil 4.5. Silika temelli kolon dolgu maddesine ait EDX spektrumları.

Son olarak monolitik silikaların yapısal karakterizasyonunda BET analizi yapılmış ve ilgili absorpsiyon izotermi ile gözenek boyut dağılımları belirlenmiştir.



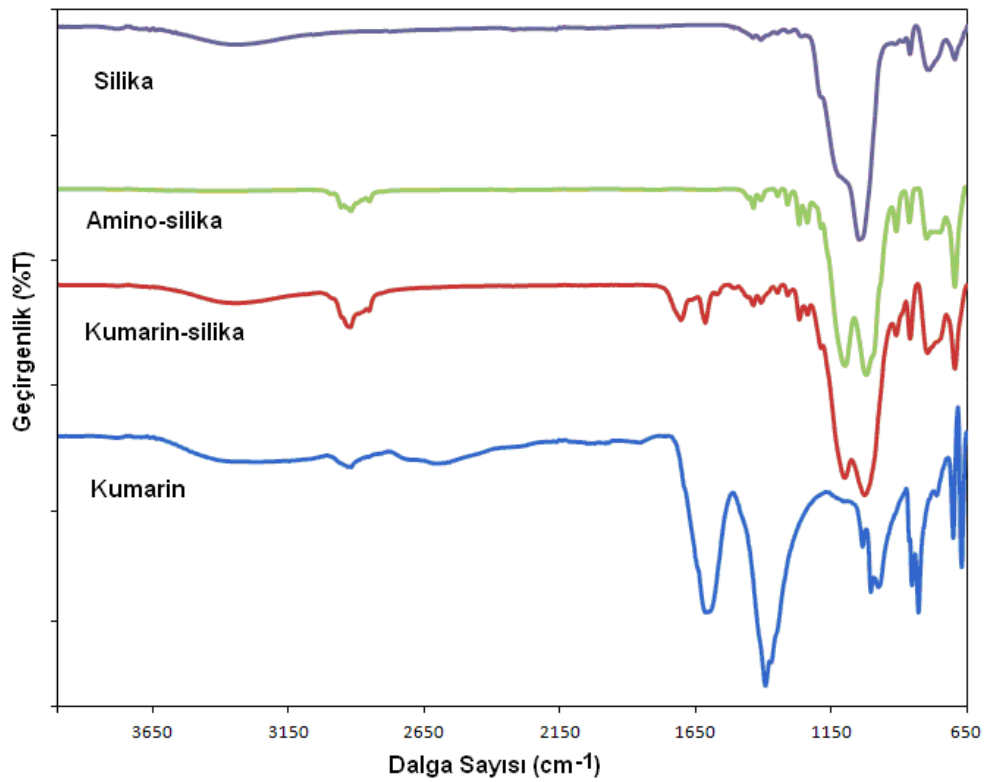
Şekil 4.6. Mezogözenekli silika temelli kolon dolgu maddesine ait N₂ adsorpsiyon izoterm eğrisi.

4.2. Kumarin Fonksiyonel Kolon Dolgu Maddesinin Yapısal Karakterizasyonu

Kumarin fonksiyonel kolon dolgu maddesinin hazırlanması sırasında mezo gözenekli yapıda silika partikülleri kullanılmıştır. Bu partiküller üzerine öncelikle 3_aminopropiltrietoksisilan ile amino fonksiyonel bir yüzey elde edilmiştir. Bu amino fonksiyonel yüzey üzerine ise kumarin grupları C-Cl bağı üzerinden bağlamıştır. Sonuç materyal FTIR, X-ray, SEM ve elementel analiz tekniği ile karakterize edilmiştir. Yapı üzerinde yüzeyde bağlanmış olan aromatik grup miktarı termogravimetrik analizler ile belirlenmiştir. Kolon dolgu maddesinin gözenek çapı ve gözenek miktarı BET analizi ile belirlenmiştir.

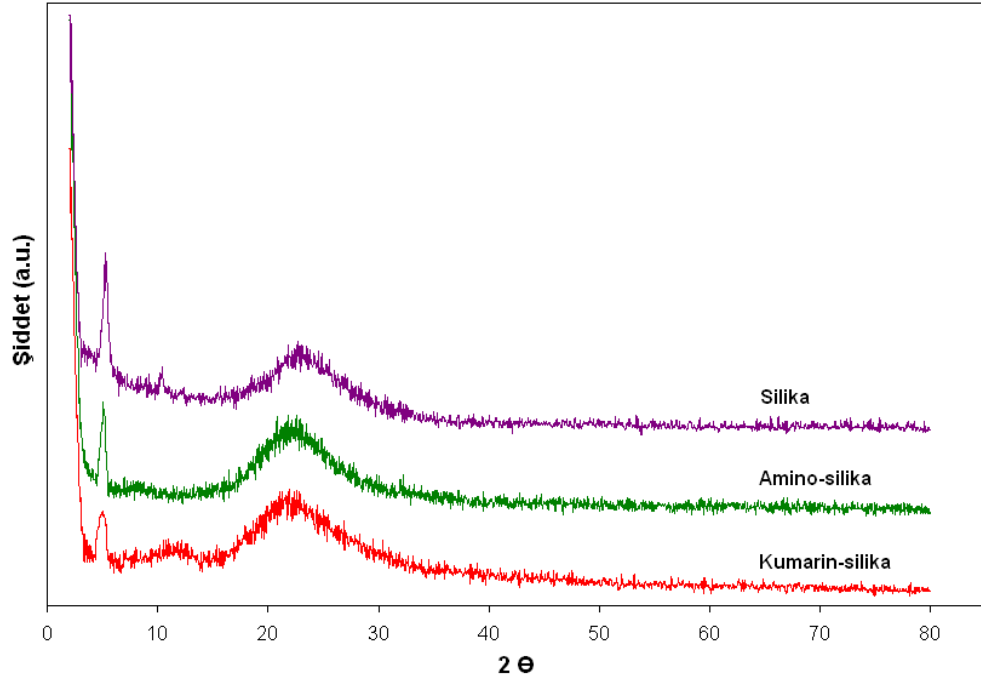
Kumarin fonksiyonel mezo gözenekli silikanın yapısal karakterizasyonu özellikle IR spektrumu ile sağlandı ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.7’de silika, amino-silika ve saf kumarin spektrumu ile verilmiştir. Sentezlenen silika ve kumarin fonksiyonel silikanın IR spektrumlarında 1174 cm⁻¹ civarında asimetrik Si-O-Si gerilme titreşimi net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca 1060 cm⁻¹ de Si-OH; 938 cm⁻¹

de Si-O-Si simetrik gerilme; $620,550\text{ cm}^{-1}$ Si-O-Si gerilme titreşimlerini net bir şekilde görmekteyiz. Silika yapısından amino-silika yapısına geçildiğinde yüzey hidroksillerinin pek çoğu APS molekülleri ile sarıldığından dolayı $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ civarında görülen –OH gerilme titreşimleri şiddeti azalmaktadır. Aynı zamanda $2850-2960\text{ cm}^{-1}$ de alifatik –CH gerilme titreşimleri bariz olarak görülmektedir. Silika üzerinde kumarin grubunun varlığı ise $3542-3434\text{ cm}^{-1}$ de Aril –OH gerilme titreşimi ve 3088 cm^{-1} de aromatik C-H grubu, 825 cm^{-1} de asimetrik aromatik C-H ile görülmektedir. Kumarinin bağlandığına dair en önemli delil ise 1611 cm^{-1} de görülen C=O karbonil gerilme titreşimidir.

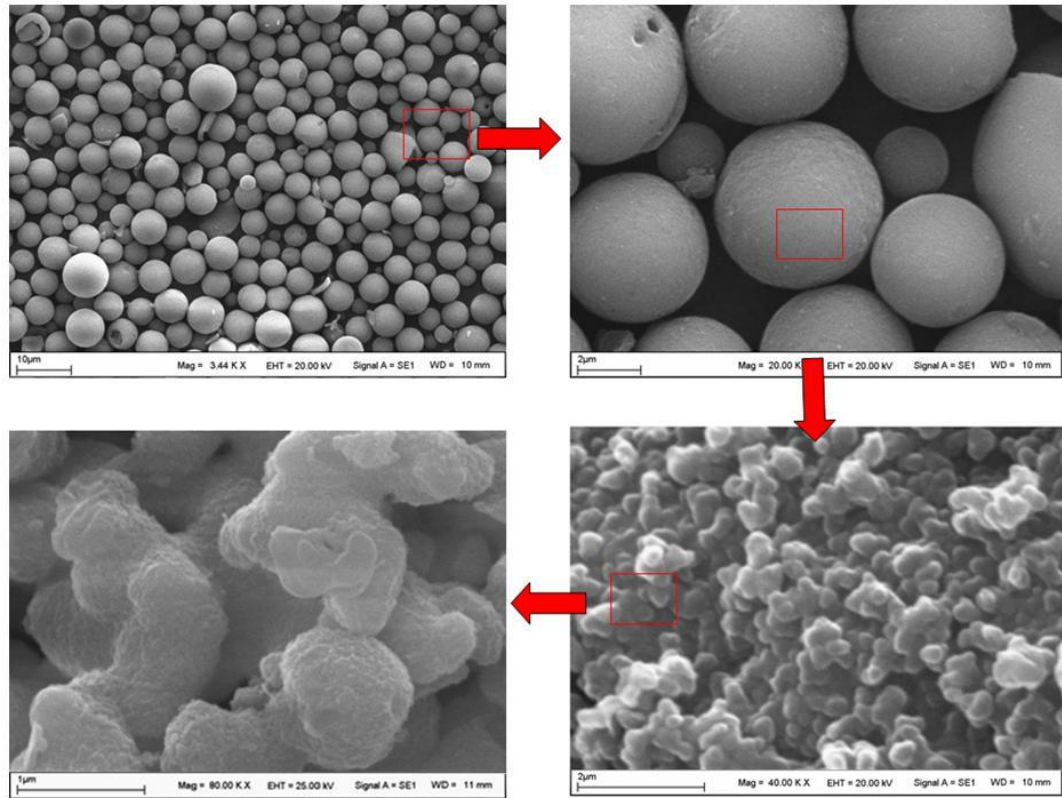


Şekil 4.7. Kumarin fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.

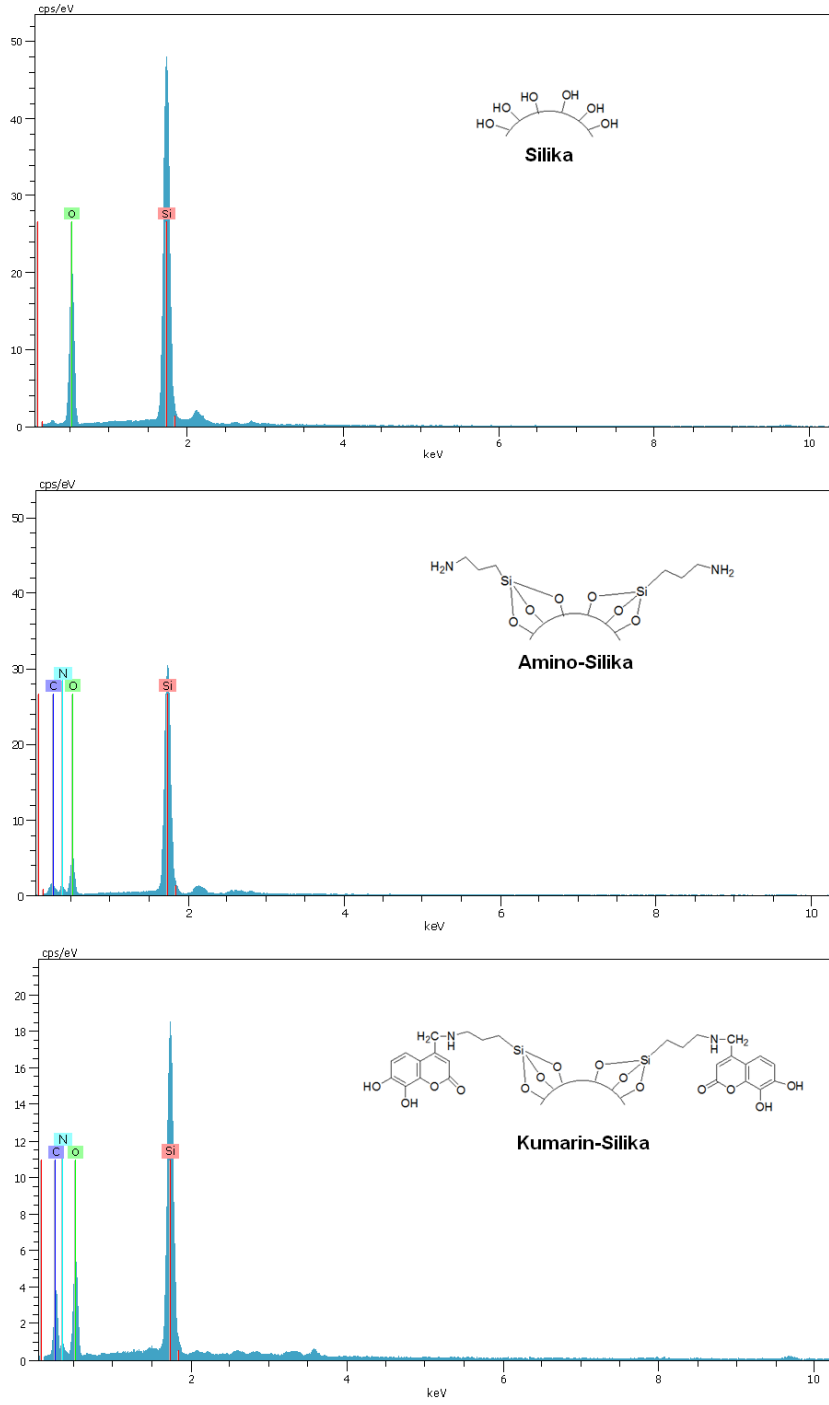
Kumarin grupları silika üzerine bağlandığı zaman silikanın mezo gözenekli pik yapısı $7.63\text{ }\theta$ ya kaymaktadır. Bu da mezo gözenekli boşlukların aktif gruplar tarafından sarıldığını göstermektedir. Bu sayede pik yapısının deforme olarak daha bant karakteri aldığı görülmektedir. (Şekil 4.8)



Şekil 4.8. Kumarin fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.



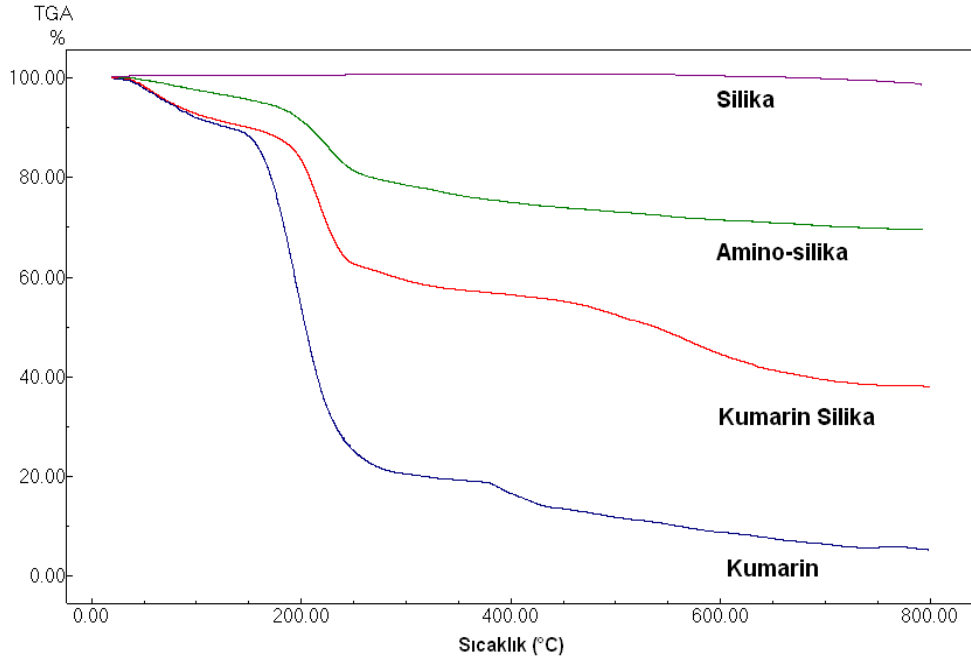
Şekil 4.9. Kumarin fonksiyonel silika kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.



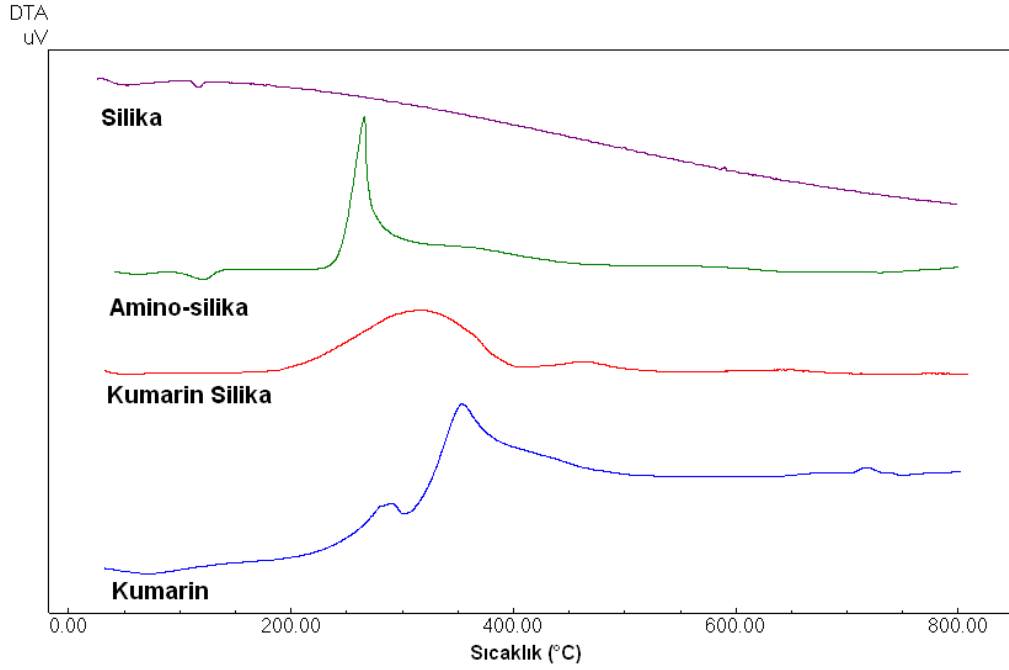
Şekil 4.10. Kumarin fonksiyonel silika temelli kolon dolgu maddesine ait EDX spektrumları.

Şekil 4.9’da kumarin fonksiyonel silika yapısının SEM görüntüleri verilmiştir. İlgili SEM görüntülerinde silika yapısının genel itibariyle küresel ve

monolitik olduğu gör÷lmektedir. Ancak kürelerin daha detaylı görüntüleri alındığında yüksek büy÷tmelerde yüzeyde bir kavite oluştuğu ve bu kaviteninde dolgu maddesini aktive ederek daha derin bir ayrım sağladığı gör÷lmektedir. Şekil 4.10'da ilgili SEM görüntüsü üzerinden yapılan EDX spektrumları verilmiştir. Bu spektrumlarda saf silika yapısı üzerinde C ve N pikleri bulunmazken amino-silika ve kumarin silika yapıları üzerinde C ve N pikleri net bir şekilde gör÷lmektedir. Özellikle kumarin silika yapısında amino-silikaya nazaran oksijen pik şiddeti artmış, azot pik şiddedi azalmıştır. Bu da amino gruplarının yerini kumarin gruplarına bıraktığını ispatlamaktadır. Yüzeyde kümelenen kumarin grupları yapısında fazlaca oksijen grubu taşıdığından dolayı oksijen pik şiddedi artmıştır.

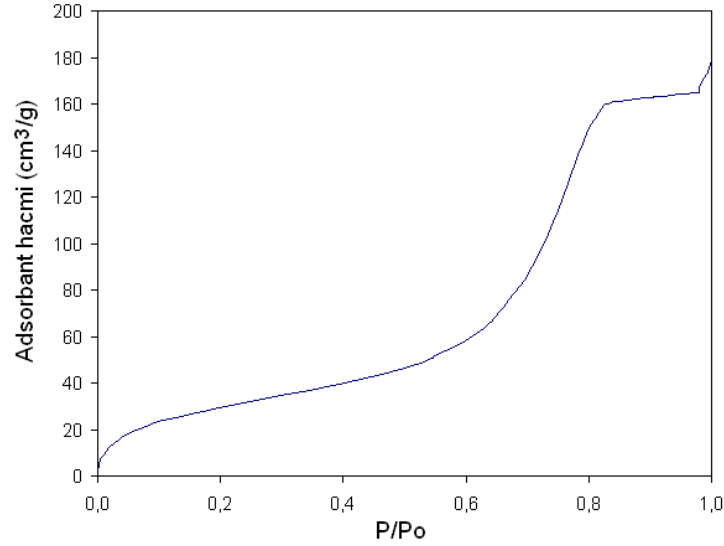


Şekil 4.11. Kumarin fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları.



Şekil 4.12. Kumarin fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait DTA termogramları.

DTA ve TGA termogramları ile belirlendi. Şekil 4.11 ve 4.12’de gösterilen termogramlarda silika, amino silika, kumarin ve kumarin fonksiyonel silika yapılarına ait ısı değişimleri gösterilmiştir. Şekil 4.11’deki silika termogramında 800°C ye kadar herhangi bir kütle kaybı görünmemektedir. Amino modifikasyon sırasında ise 150 ve 250 °C arasında organik grupların dekompozisyonundan kaynaklanan %18 lik bir kumarin grubunun yüzeye modifiye edildiği açıktır. Benzer değişimler Şekil 4.12’deki DTA termogramlarında da görülmektedir. Özellikle kumarin silika yapısında organik gruplara ait ekzotermik dekompozisyon piki saf kumarin dekompozisyon pikine benzer olarak görülmektedir. Bu da ilgili sıcaklıkta ilgili kumarinin dekompozisyon sıcaklığını ispatlamaktadır.



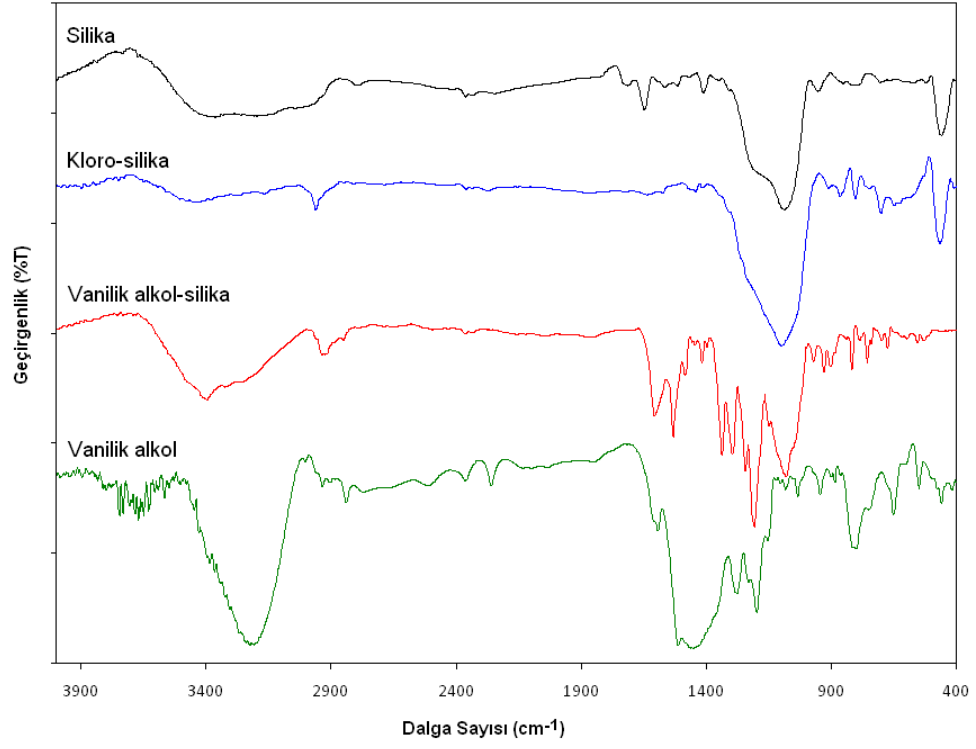
Şekil 4.13. Kumarin fonksiyonel silika temelli kolon dolgu maddesine ait N₂ adsorpsiyon izotermi.

Kumarin silika yapısına ait son karakterizasyon mezo gözenekli yapısının ispatı ve boyutlarının ispatıdır. Bu karakterizasyon verileri Şekil 4.13'te BET izotermi ve BET gözenek boyut dağılımının homojen ve yaklaşık 300 nm boyutunda mezo gözenekli olduğu görülmektedir.

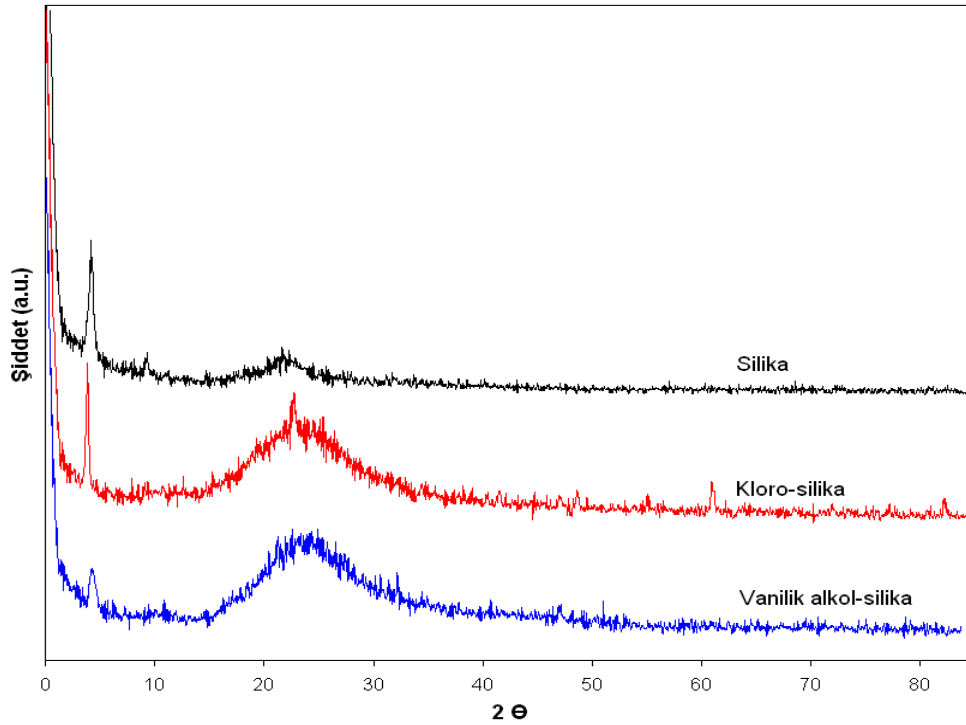
4.3. Vanilik Alkol Fonksiyonel Silika Yapılarının Karakterizasyonu

Vanilik alkol fonksiyonel gruplarına sahip silika yapılarının sentezi için öncelikle mezo gözenekli silika partikülleri 3-kloropropiltrietoksisilan ile modifiye edilmiştir. Bu modifikasyonda klasik sol-jel kimyası kullanılmış ve fonksiyonel silika partikülleri elde edilmiştir. Bu partiküller üzerine polimer alkali yapısında olan kolon dolgu maddesine ulaşılmıştır.

İlgili yapının karakterizasyonunda öncelikle vanilin alkolün yüzeyde varlığını tespit etmek amacıyla FTIR spektrumları alınmıştır. Bu spektrum incelendiğinde Şekil 4.1'te verilmiş olan FTIR spektrumu incelendiğinde saf silika yapılarında görülen piklerin yanında yüzeydeki fenolik grupları ve vanilik alkolden kaynaklanan aromatik grupları net bir şekilde görmekteyiz. Ayrıca eterik yapılardan kaynaklı C-O eter piklerinin de yapının bir ispatı olarak söyleyebiliriz.



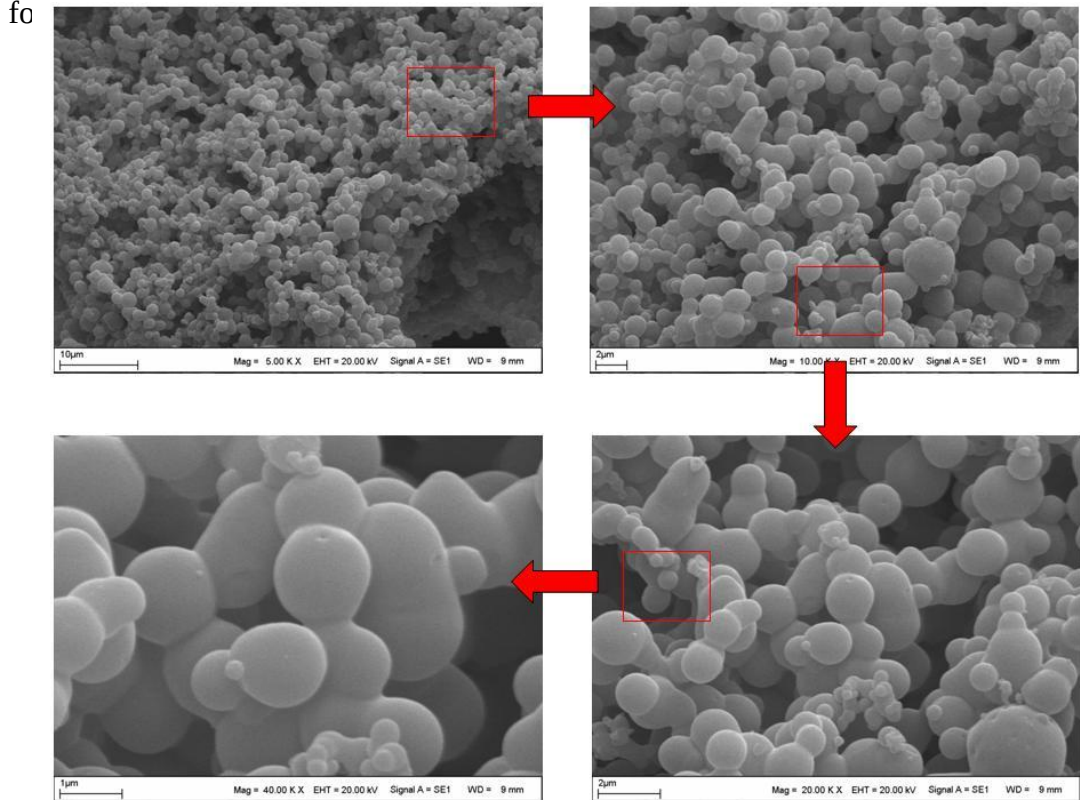
Şekil 4.14. Vanilik alkol fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.



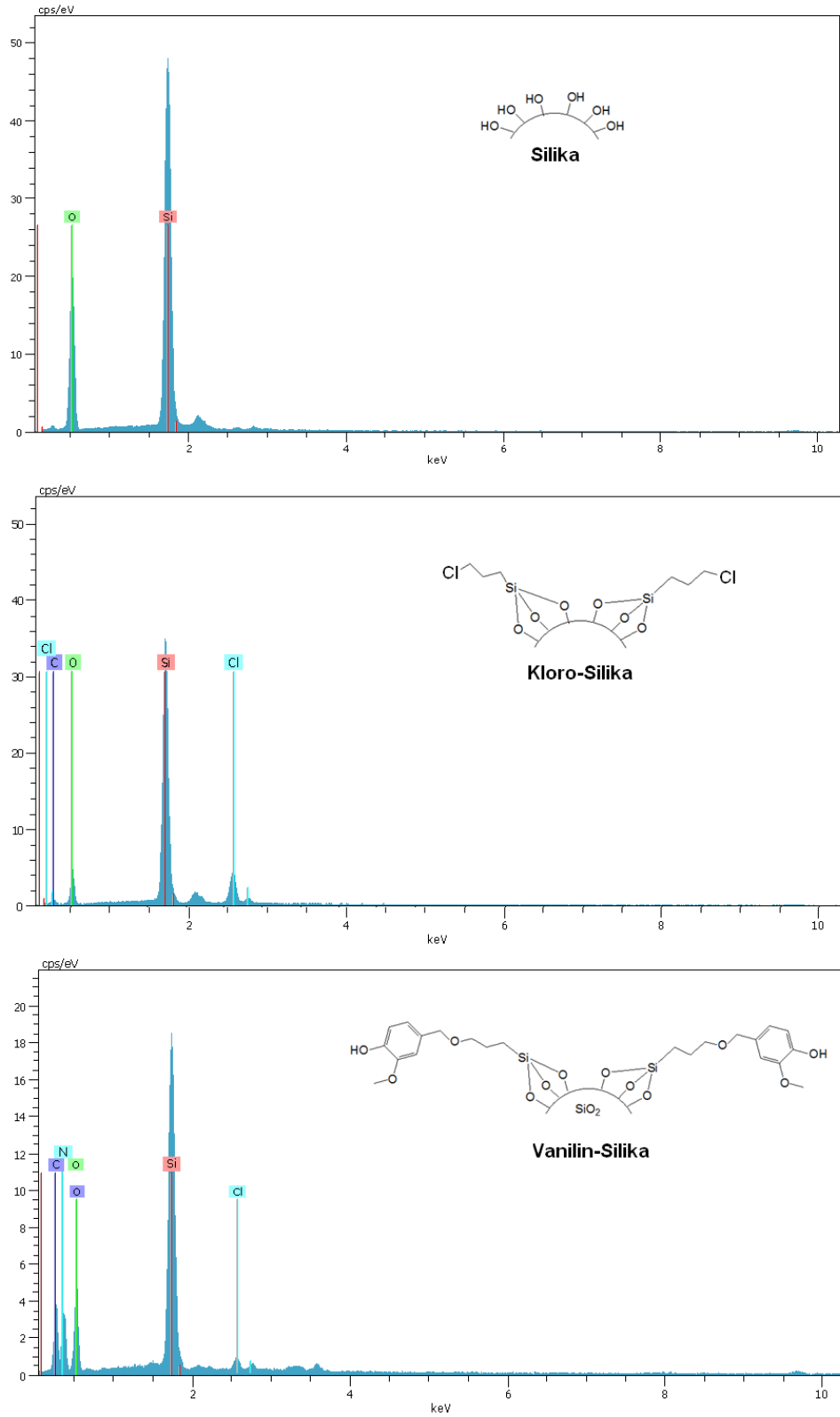
Şekil 4.15. Vanilik alkol fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.

Saf silika yapısında sadece Si-O-Si ve Si-O bağları ile yüzey hidroksil gruplarından kaynaklı pikler bulunmaktayken kloro fonksiyonel silan yapısında 2890-2950 cm^{-1} de alifatik C-H gerilme titreşimleri bulunurken, vanilik alkol fonksiyonel kolon dolgu maddesinin IR spektrumunda 950-1100 cm^{-1} arasında Si-O-Si gerilme titreşimi, 656 cm^{-1} de Si-O asimetrik gerilme titreşimi, 2870-2940 cm^{-1} de CH_2 grupları üzerindeki CH gerilme titreşimi, 1276 cm^{-1} de C-O-C gerilme titreşimi, 825 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşimi ve 3650 cm^{-1} de fenolik OH gerilme titreşimleri yapının istenildiği şekilde elde edildiğini açıklamaktadır.

Şekil 4.15'te vanilik alkol fonksiyonel silika yapılarına ait X-ray spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda mezo gözenekli yapının modifikasyon sonrasında korunduğu görülmekte; öyle ki mezo gözenekli yapıya ait 6,63 θ da piki net bir şekilde görmekteyiz. Pik şiddetindeki azalma mezo gözenekli boşluklarda ilerleyen bir fonksiyonizasyonun göstergesi olmaktadır. Ayrıca saf silika yapısına kıyasla pikin 6,63 θ ya kayması porozitenin giren gruplar sayesinde daralması anlamına gelmektedir. Sonuç olarak mezo gözenekli yapı korunmuştur. İstenilen

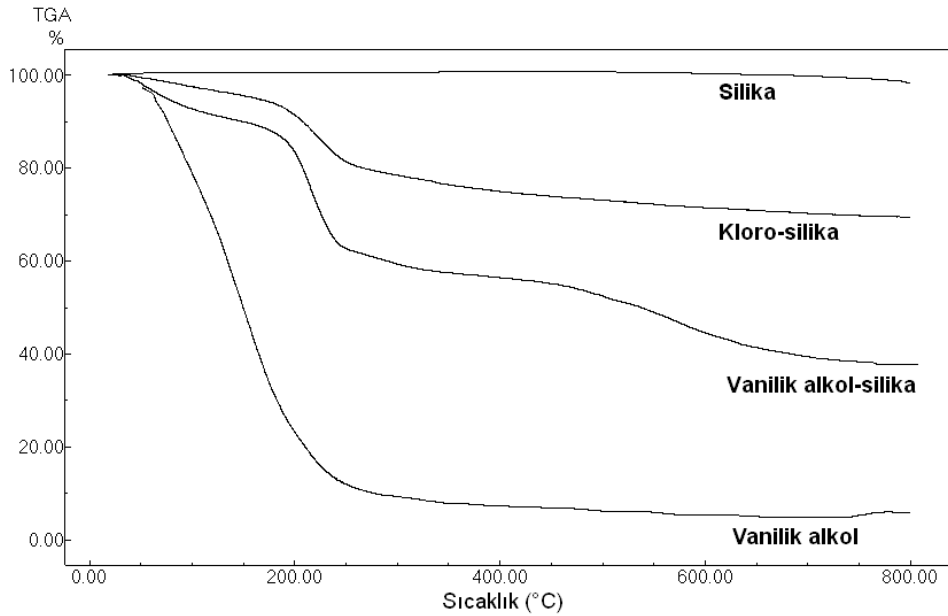


Şekil 4.16. Vanilik alkol fonksiyonel silika kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri.



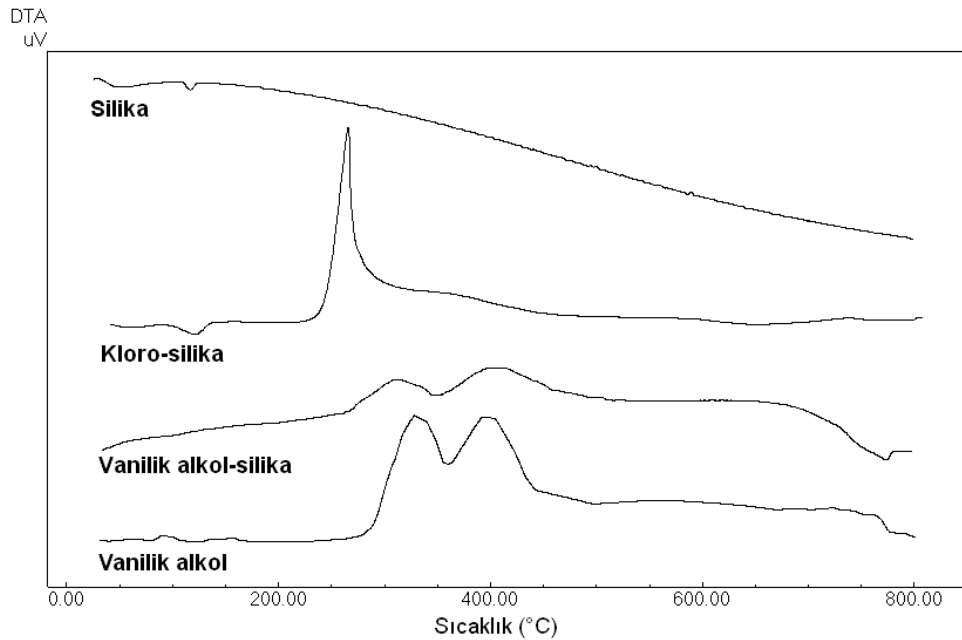
Şekil 4.17. Vanilik alkol fonksiyonel silika temelli kolon dolgu maddesine ait EDX spektrumları.

Şekil 4.16’da bu yapılara ait SEM görüntüleri açık bir şekilde görülmektedir. Bu görüntülerde 4 farklı büyültme aralığında partiküllerin yüzey fotoğrafları görülmektedir. Modifikasyon sırasında silika yapısına kıyasla partiküllerin genişlediği açıktır. Partikül boyutu ortalama olarak 1µm ye kadar büyümüştür. Yüzeyde hem kloro silika hem de vanilik alkol yapılarından kaynaklı olarak partiküllerin genişlediği ve partiküler aglomerasyonunun arttığı görülmektedir. Partiküller arasında ki kaviteler uygun bir kolon dolgu maddesi konformasyonunu bize ispatlamaktadır. Ancak kumarin fonksiyonel gruplarla kıyaslandığında partikül şekillerinin daha düzensiz olduğu tespit edilmiştir. SEM yüzey görüntüleri üzerinden alınan EDX spektrumları Şekil 4.17’de verilmiştir. Saf silika yapısında 5,63 keV’da oksijen ve 1.83 keV da silisyum pikleri görülmektedir. Benzer pikler klorofonksiyonel silika ve vanilik alkol fonksiyonel silika yapılarında da bulunmaktadır. Ancak kloro fonksiyonel silikada C ve Cl pikleri açık bir şekilde görülmektedir. Vanilik fonksiyonel silika yapısında 2.51 keV da ki Cl piklerinin şiddetinin azaldığı ve oksijen piklerinin şiddetinin arttığı net bir şekilde görülmektedir. Bu da yüzeydeki vanilik alkol fonksiyonelliğinin sağlandığını ispatlamaktadır. Yüzeye bağlanan vanilik alkol yüzdesini hesaplayabilmek için termal analiz yöntemleri kullanıldı.



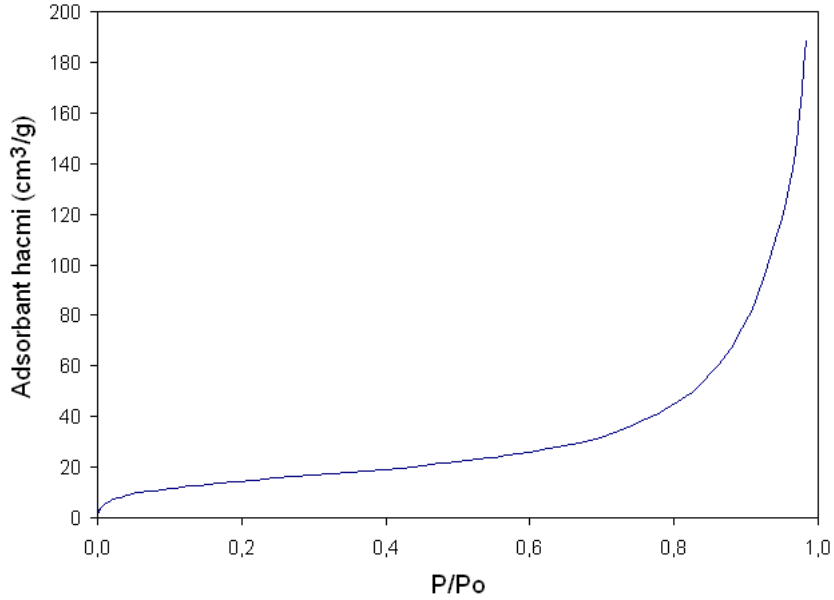
Şekil 4.18. Vanilik alkol fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları.

Silika, vanilik alkol fonksiyonel silika ve saf vanilik alkole ait DTA ve TGA termogramları Şekil 4.18 ve 5.19’da verilmiştir. Saf silika yapısına oranla klorofonksiyonel silika yapısında iki farklı kütle kaybı görülmektedir. 1. kütle kaybı 50 ve 120 °C arasındadır ve yapıda ki nemin uzaklaşmasını gösterir. 150 ve 225 °C arasında ise yüzeyde bağlı organik grupların termal bozunmasından kaynaklı bir kütle kaybı değeri görülmektedir. Saf vanilik alkolde yapının termal bozunması 50 °C de biten keskin ve net bir bozunma trendidir. Bu yapının silika yüzeyin bağlanmasıyla vanilik alkol fonksiyonel silika termogramında kütle kaybı, değerleri kloro fonksiyonel silikaya göre artmaktadır. Kütle kaybı değerleri yaklaşık olarak %8 oranında artmıştır. Buda silika yüzeyinin yaklaşık %8 lik bir yüzey modifikasyonunun gerçekleştiğini ispatlamaktadır. Şekil 4.19’da verilen DTA termogramında ise bu sonuçların paralellik gösterdiği şekilde net bir değerdendir. Saf silika yapısında 800°C ye kadar net bir pik gözlenmezken kloro fonksiyonel silika yapısında 200-250 °C civarında çok keskin bir ekzotermik pik bulunmaktadır. Bu pik organik grupların parçalanmasından oluşmaktadır. Vanilik alkol yapısında ise iki kademeli bir termal bozunma görülmektedir. İkinci ekzotermik bozunma piki yüzeydeki vanilik alkol gruplarından kaynaklanırken birinci ekzotermik pik ise modifikasyona girmemiş olan gruplardan kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.19. Vanilik alkol fonksiyonel silika kolon dolgu maddesine ait DTA termogramları.

Şekil 4.20’de vanilik alkol fonksiyonel gruplarına ait BET izotermelerini ve gözenek dağılımlarını görmekteyiz. Yapının homojen mezogözenekli yapısı bu yapılar da net bir şekilde görülmektedir.



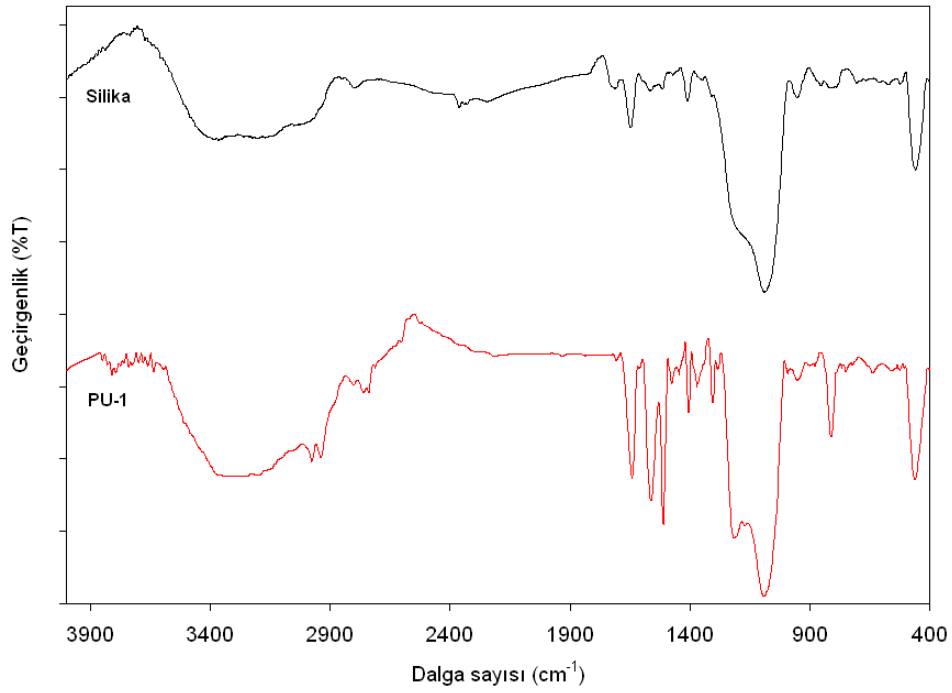
Şekil 4.20. Vanilik alkol fonksiyonel silika temelli kolon dolgu maddesine ait N₂ adsorpsiyon izotermi.

4.4. 4,4’-Metilen(bisfenil izosiyanat) Kullanılarak Hazırlanan Kolon Dolgu Maddesinin (PU-1) Karakterizasyonu

Silika grupları üzerinde bulunan aktif OH gruplarının poliüretan yapısına bağlı olduğu ağ yapılı poliüretan silika hibrit malzeme yapısında kolon dolgu maddesi hazırlanmıştır. Bu kolon dolgu maddelerinde silika yapısından kaynaklı hem mezo gözenekler hem de poliüretan grupları arasında makro gözenekler bulunmaktadır. Bu gözenekler arasında polar karakterli olan poliüretan yapıları analizlenen karışımdaki bileşenlerle farklı şekilde etkileşerek kolonun ayırım kapasitesini arttırmaktadır. Üç farklı diizosiyanat yapısında 4,4’-metilen(bisfenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan silika kolon maddesi öncelikle FTIR ile yapısal olarak karakterize edildi.

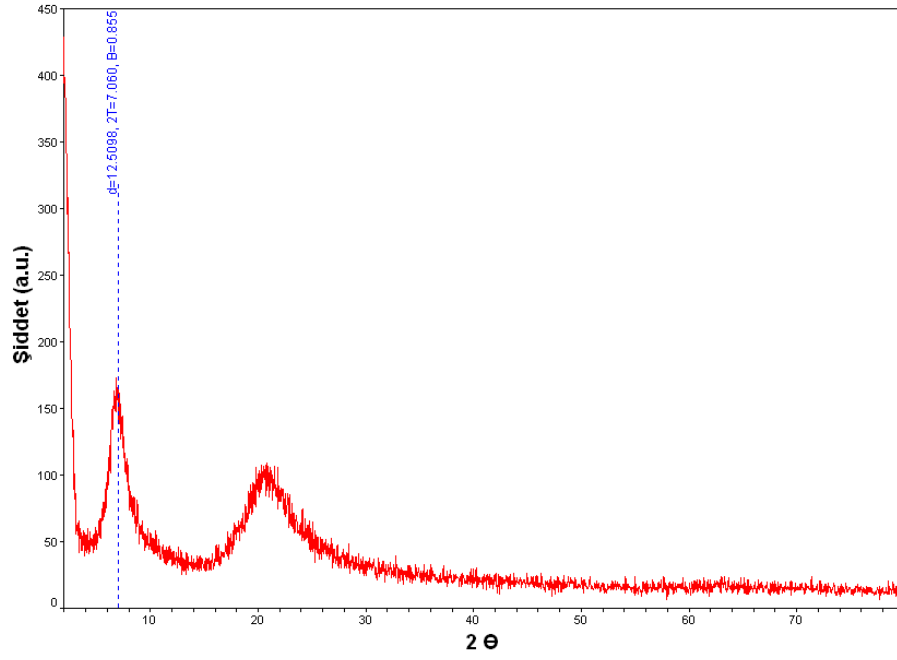
4,4’-Metilen(bisfenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin FTIR spektrumları 4.21’de gösterilmiştir. Bu spektrumlarda hem silika

hem de poliüretan yapılarına bağlı pikler görülmektedir. 1000-1100 cm^{-1} 'de Si-O-Si simetrik gerilme titreşimlerini açıkça görmekteyiz. 1650 cm^{-1} 'de karbonil gerilme titreşimleri 1560 cm^{-1} 'de C-N-O gerilme titreşimi, 1440 cm^{-1} 'de C-N gerilme titreşimi net bir şekilde görülmektedir. Ayrıca aromatik karakterden kaynaklı olarak 825 cm^{-1} 'de benzen halkasına bağlı C-H gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Metilen gruplarından kaynaklı olarak C-H gerilme titreşimi ise 2850-2950 cm^{-1} arasında üçlü bir pik olarak görülmektedir.

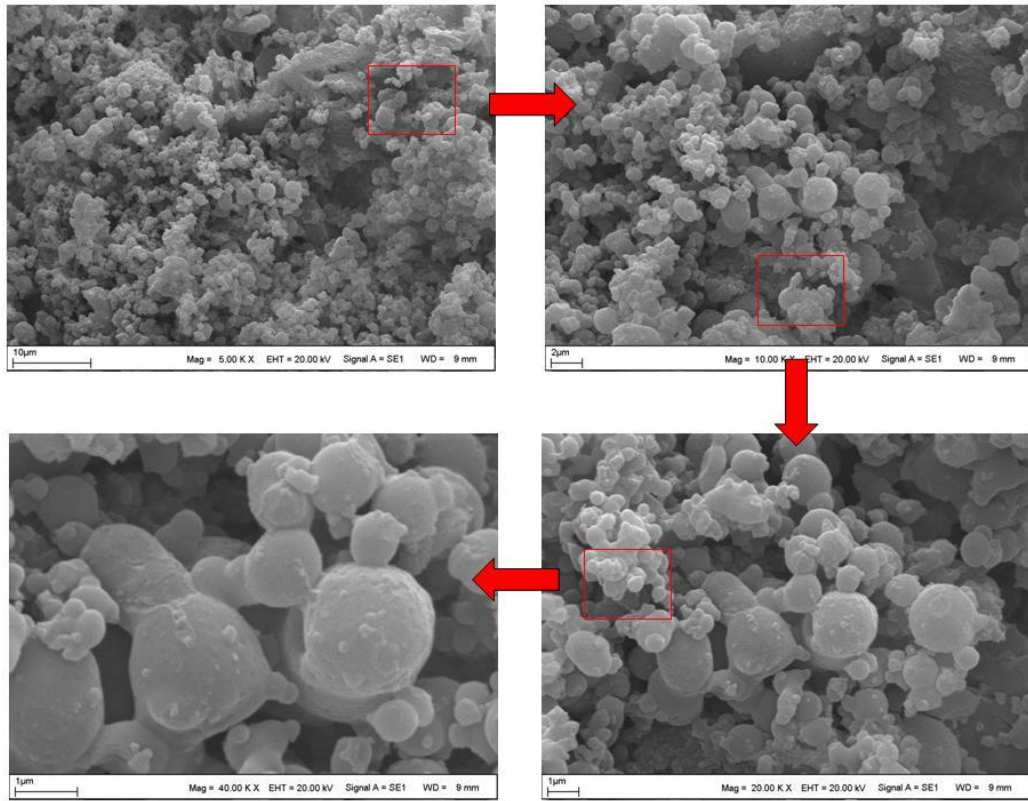


Şekil 4.21. 4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.

Şekil 4.22'de 4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda kolon dolgu maddesinin mezogözenekli olduğu ve standart amorf silika yapısı gösterdiği görülmektedir. Özellikle 7.06 θ 'da belirgin bir pik görülmektedir. Bu değer yapı içinde bulunan mezogözeneklerden kaynaklanmaktadır. Saf silika yapısına göre bu pik polimerik yapılardan etkilenerek daha düşük şiddetlidir.

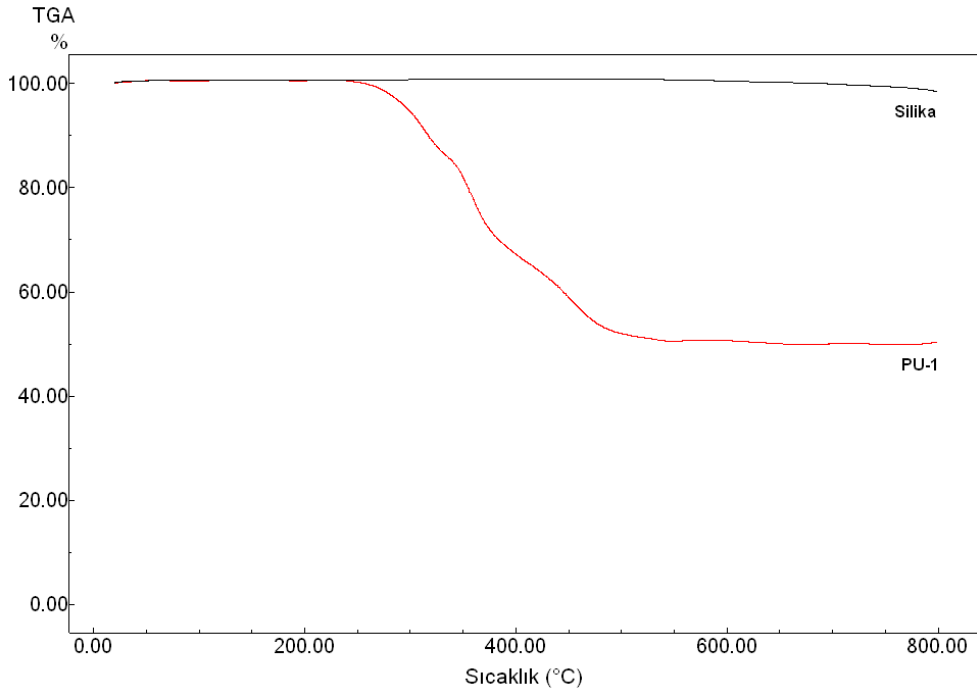


Şekil 4.22. 4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.



Şekil 4.23. 4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

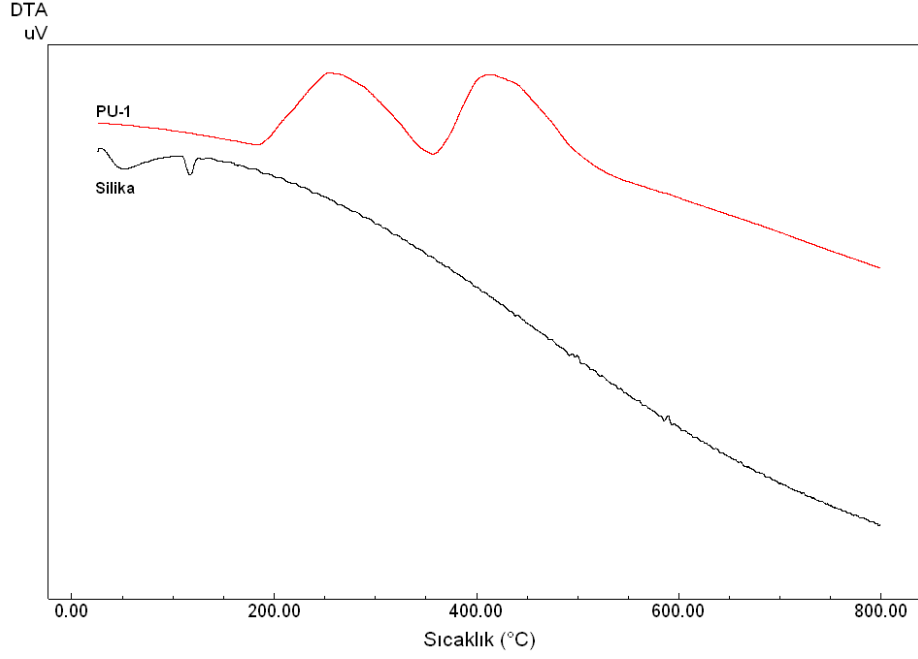
Kolon dolgu maddesi monolitik yapıdadır. Ancak küresel silika partikülleri polimer yapı içerisinde net bir şekilde görülmektedir. bu oluşum hem partiküler kolon dolgu maddesiyle hemde monolitik kolon dolgu maddesi özelliklerini birleştirmektedir. Ancak monolitik kolon dolgu maddesi özelliğindedir. Yapıda hem polimerden kaynaklı hem de silika yapısından kaynaklı pikler bulunduğundan dolayı istenilen hibrit yapısının elde edildiği görülmektedir. İlgili yapıya ait SEM görüntüleri Şekil 4.22’de verilmiş ve bu SEM yapılarında standart silika kolon dolgu maddelerine kıyasla daha parçalı bir yapı elde edilmiştir.



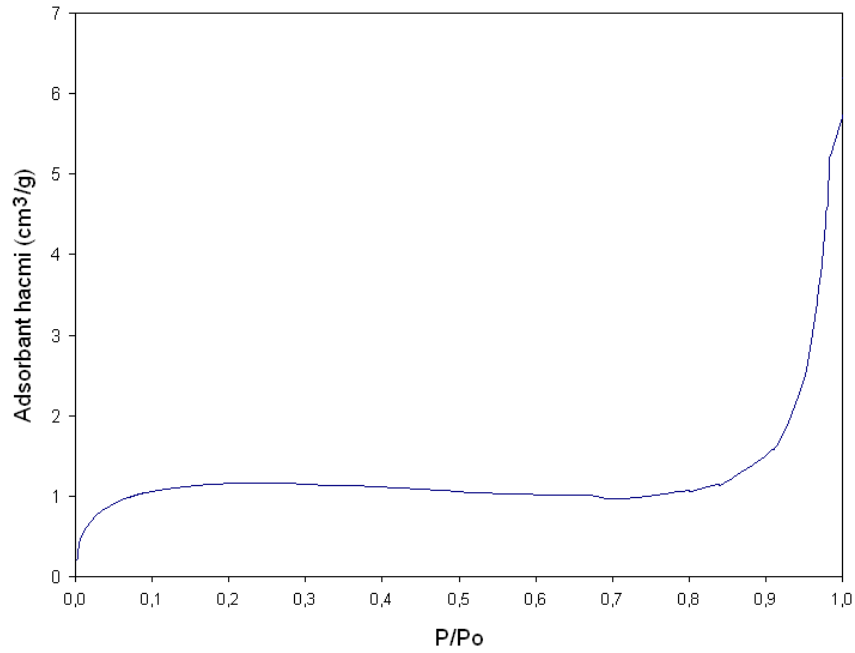
Şekil 4.24. 4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları.

Elde edilen poliüretan yapı kolon dolgu maddesi polimerik yapıdan kaynaklı termal analizlerle karakterize edilmiştir. Bu karakterizasyonda DTA ve TGA analizleri bir arada kullanılmıştır. TGA termogramları Şekil 4.23’de verilmiş ve bu termogramlarda saf silikaya kıyasla belirgin bir kütle kaybı değeri görülmektedir. 350-400 °C arasında gözlenen bir kütle kaybı polimerik yapının termal dekompozisyonundan kaynaklanmaktadır. İlgili termogramda polimer yapısının % 50 civarında olduğu görülmektedir. Şekil 4.24’ de verilen DTA termogramlarında da

poliüretan yapısındaki kolon dolgu maddesinin 350-400 °C arasında bir ekzoterm verdiği görülmektedir. Bu sonuç TGA termogramları ile uyumludur.



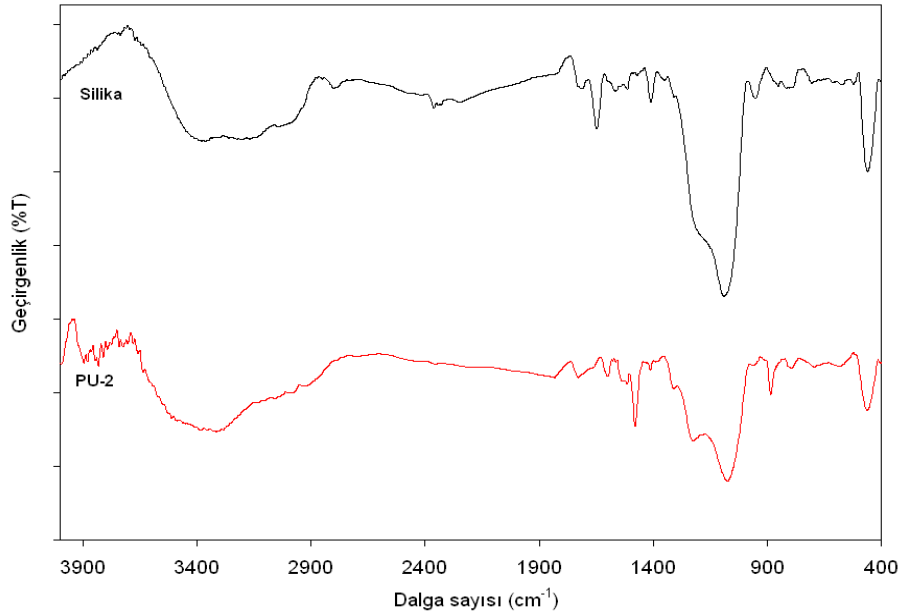
Şekil 4.25. 4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait DTA termogramları.



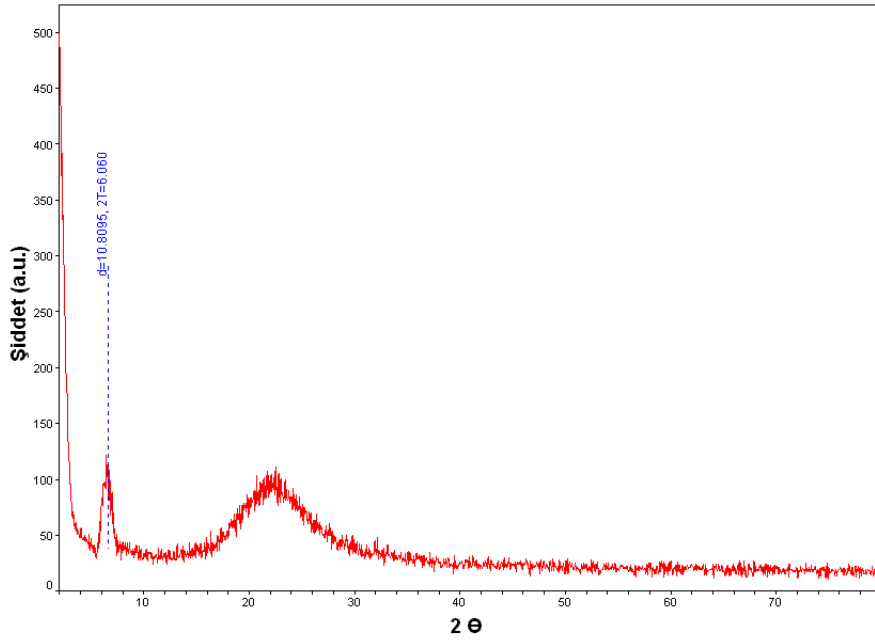
Şekil 4.26. 4,4'-Metilenbis(fenil izosiyanat) kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait N₂ adsorpsiyon izotermi.

4.5. 1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin (PU-2) karakterizasyonu

1,4-fenilen diizosiyanat kullanılarak hazırlanmış olan kolon dolgu maddesi monolitik bir kolon dolgu maddesidir. Yapısal olarak karakterizasyonunda FTIR spektroskopisi, SEM, BET ve termal analiz teknikleri kullanılmıştır. FTIR spektroskopisi Şekil 4.27 da verilmiştir. Bu spektrumda saf silika yapısı ile bu yapıdan elde edilmiş olan poliüretan yapılı kolon dolgu maddesi gösterilmiştir. Saf silika yapısında sadece 3500-3600 cm^{-1} de yüzey -OH larına ait gerilme titreşimleri ve Si-O-Si bağlarına ait gerilme titreşimleri görülmektedir. Silika yapısından kaynaklanan 1000-1100 cm^{-1} de Si-O-Si simetrik gerilme titreşimleri ve 565 cm^{-1} de Si-O gerilme titreşimlerini görmekteyiz. Ancak kolon dolgu maddesine ait spektrumda pek çok pik bir arada bulunmaktadır. Özellikle aromatik yapıdan kaynaklı 825 cm^{-1} aromatik C-H gerilme titreşimi ve 1103 cm^{-1} de aromatik C-C pikini görmekteyiz. Üretan bağından kaynaklı olarak ise 1566 cm^{-1} de C-N-C ve 1440 cm^{-1} de C-N gerilme titreşimleri üretan bağının oluşumunu ispatlar. Yine yapıda silika gruplarından kaynaklı keskin ve belirgin olarak 100-1100 cm^{-1} de Si-O-Si piki elde edilen kolon dolgu maddesinin bir hibrit malzeme olduğunun ispatıdır.



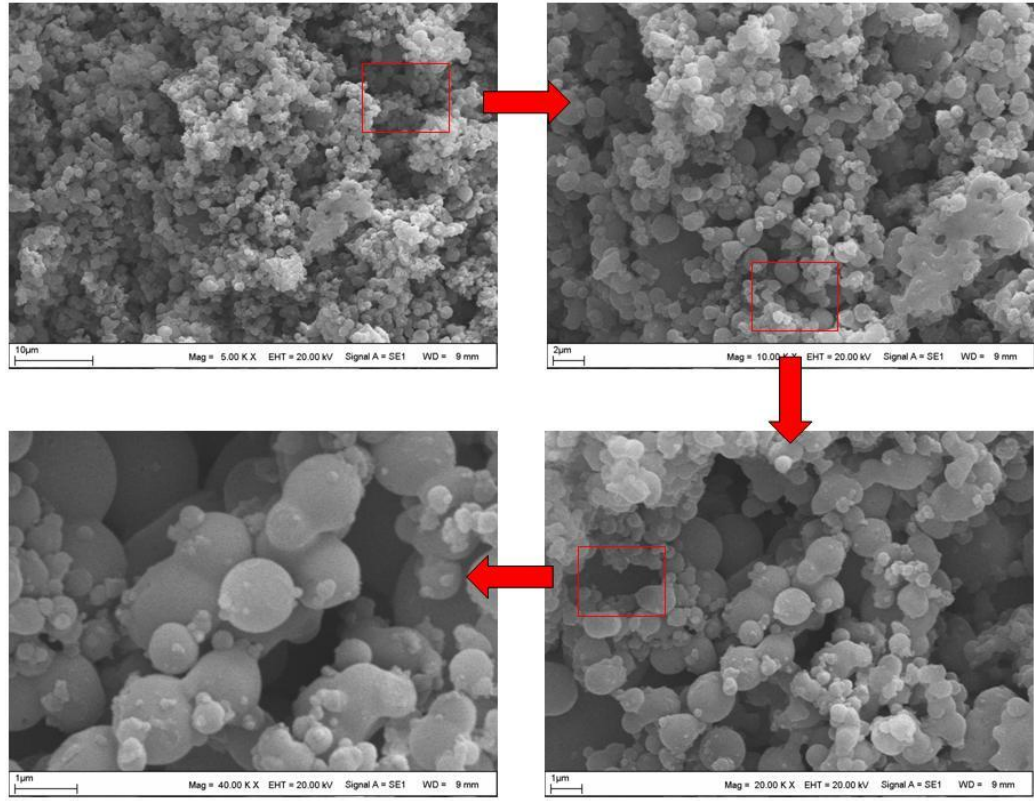
Şekil 4.27. 1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.



Şekil 4.28. 1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.

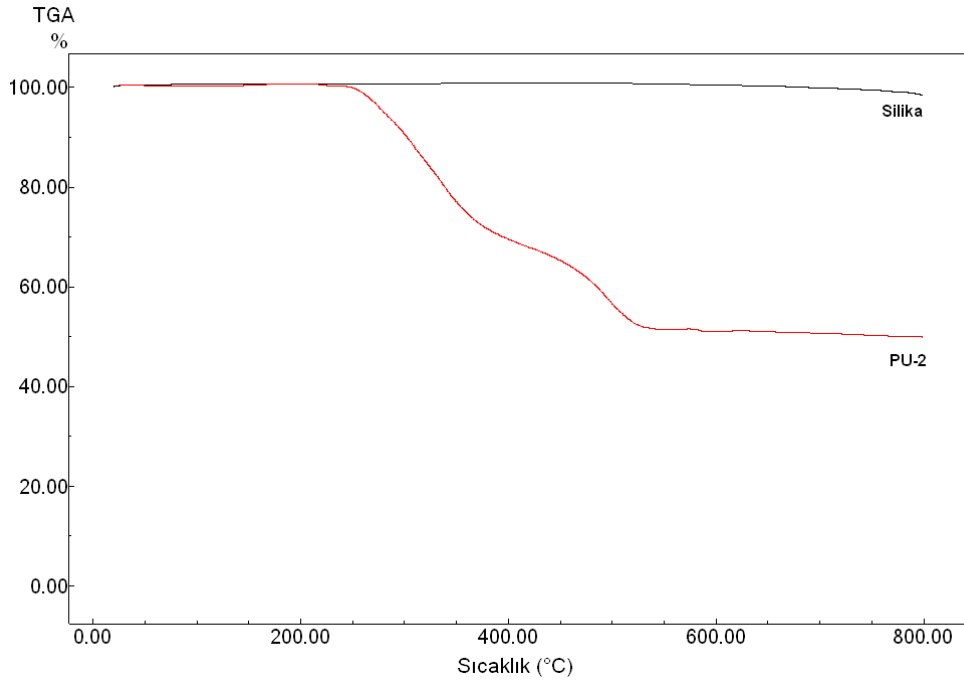
1,4-fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu Şekil 4.28’de verilmiştir. Bu spektrumdan yapının mezo gözenekli yapı görülmektedir. 6,060’da belirgin bir pik görülmektedir. Bu pikin saf silika yapısına göre kaymış olması polimerik bağlanmalardan kaynaklanmaktadır. 20-30 θ arasında geniş bir amorf band bulunmaktadır.

Yapıdaki silika grupları üzerinden birbirine bağlanmış ağ örgülü poliüretan yapısı hem mezo hem de mikro gözenekli monolitik bir kolon dolgu maddesi olduğuna işaret etmektedir. Bu temel morfoloji Şekil 4.29’daki SEM spektrumunda açıkça görülmektedir. Farklı büyütmelerdeki SEM görüntülerinde polimer ağı içerisinde silika partikülleri kısmi bölgelerde kümelenmişlerdir. Yapıda hem mezo gözenekli boşluklar hem de makroporoz boşluklar görülmektedir. Partiküllerin boyutları saf silika yapısındaki boyutları korumaktadır. Bu da partiküllerin üzerinde herhangi bir polimerik kaplama olmadığını göstermektedir.

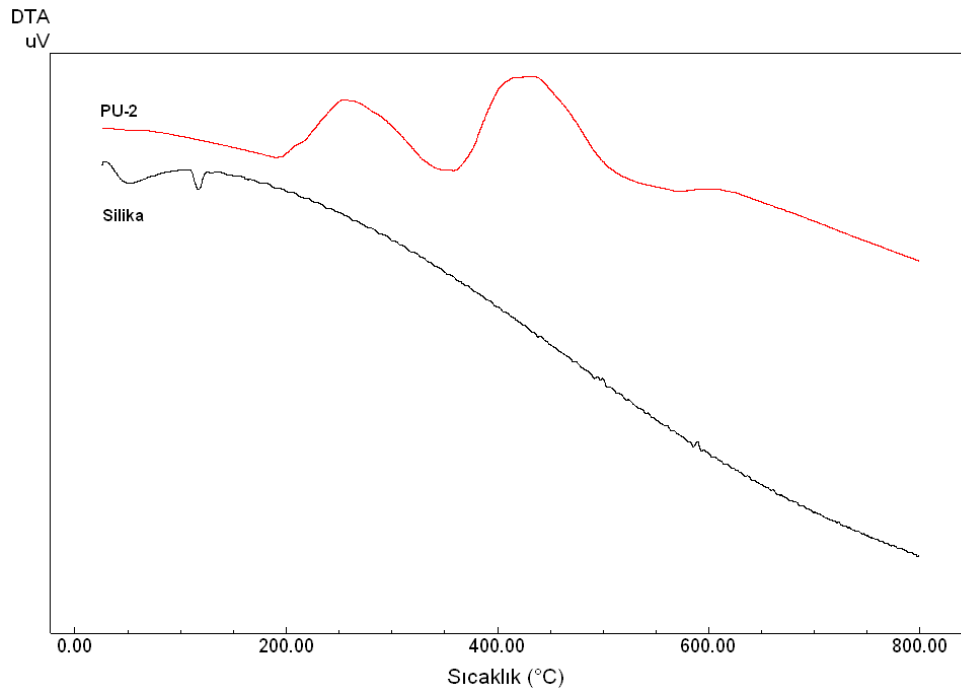


Şekil 4.29. 1,4-fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri.

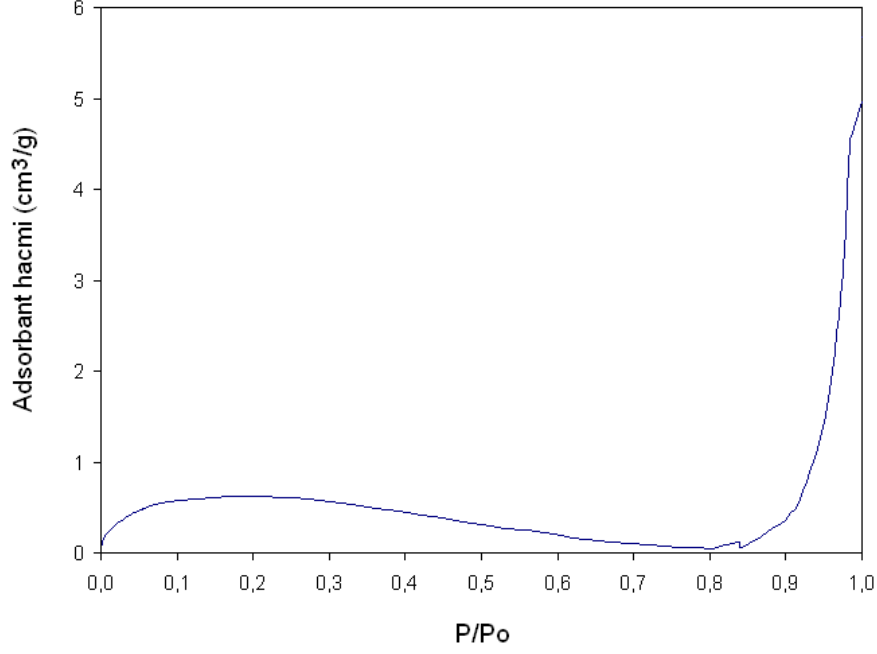
1,4-fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanmış olan monolitik yapıya kolon dolgu maddesinin analizini DTA ve TGA termogramları Şekil 4.29 da verilmiş olup bu termogramda saf Silika yapısına kıyasla 270-350 °C arasında belirgin bir kütle kaybı bulunmaktadır. Bu kütle kaybı iki kademeli bir kütle kaybı olup; 1. kütle kaybı 270-350 °C arasında gözlenmiştir. Poliüretan yapısındaki alifatik grupların termal dekompozisyonunu göstermektedir. 350-400 °C arasındaki 2.kütle kaybı ise poliüretan yapısındaki rijit bölgelerin degradasyanondan kaynaklanmaktadır. Şekil 4.30 daki DTA termogramında ise bu kütle kayıplarına ait ekzoterm verirken, 2.kütle kaybı TGA termogramı ile paralellik gösterecek şekilde 350-400 °C arasındadır. Termal analizlerde de görüldüğü üzere kolon dolgu maddesi yapısında %48 lik bir polimerik bölge görülmektedir. Bu sonuç istenilen hibrit materyal yapısının elde edilebildiğini bize ispatlamaktadır.



Şekil 4.30. 1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları.



Şekil 4.31. 1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait DTA termogramları.



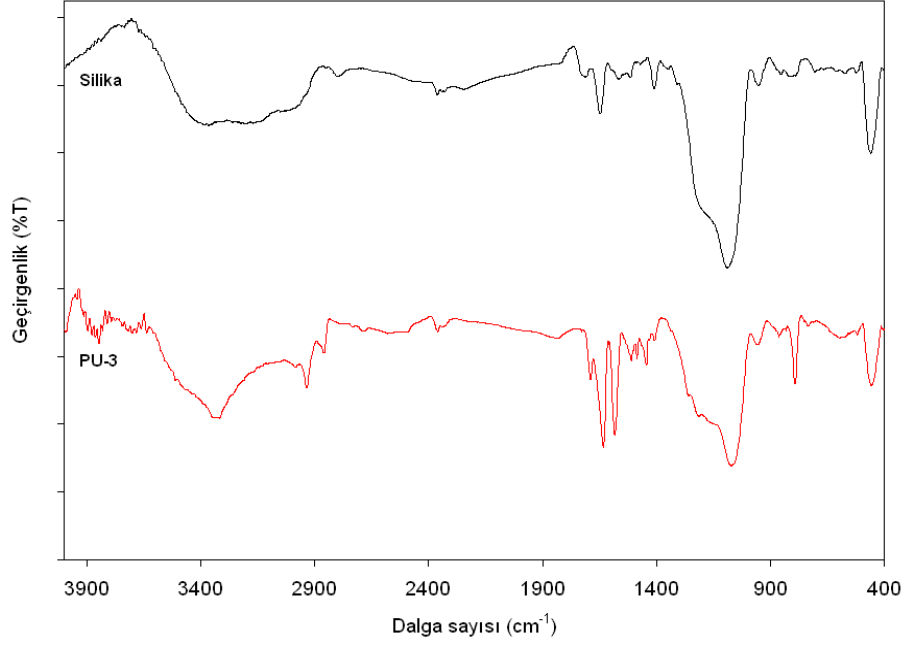
Şekil 4.32. 1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait N₂ adsorpsiyon izotermi.

1,4-Fenilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait N₂ adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı Şekil 4.32’de verilmiştir. Bu izotermde kolon dolgu maddesinin tip 4 bir adsorban olduğu ve adsorpsiyon kapasitesinin maksimum 5 cm³/g olduğu görülmektedir. Gözenek yapısı ise hem mezo hem de mikro gözenekli bir yapı vermektedir.

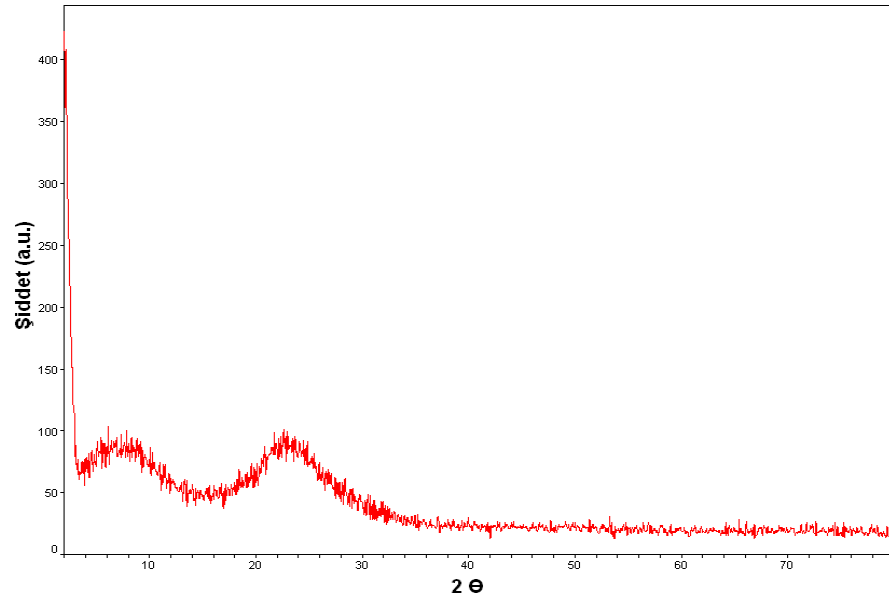
4.6. Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin (PU-3) karakterizasyonu

Hegzametilendiizosiyanat lineer bir izosiyanattır ve genellikle poliüretan sentezinde polimer yapısına yumuşaklık, kolay işlenebilirlik ve düşük T_g sağlamak için kullanılır. Ayrıca alifatik karakterinden dolayı elde edilen poliüretan yapısının biyoyumlu olmasını da sağlar. Hegzametilendiizosiyanat yapısının kolon dolgu maddesinin yapısına sağlayacağı bu tür etkileri gözlemlemek amacı ile yapılan çalışmada elde edilen kolon dolgu maddesinin yapısal karakterizasyonu FTIR, xray ve SEM ile gerçekleştirilmiştir. Termal özellikleri ise TGA ve DTA termogramları

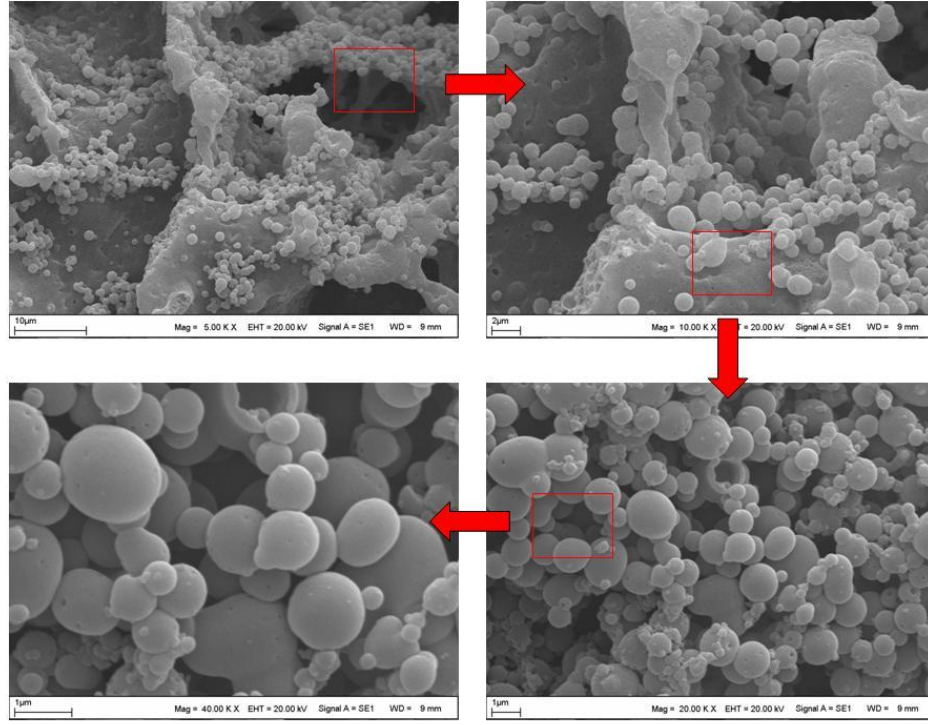
ile sağlanmıştır. Ayrıca kolon dolgu maddesinin yapısındaki bağlı olan organik grup yani polimer miktarı yine TGA termogramları ile belirlenmiştir. şekil 4.33’de Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu bu sentezde kullanılan saf silika yapısının FTIR spektrumu ile kıyaslamalı olarak verilmiştir.



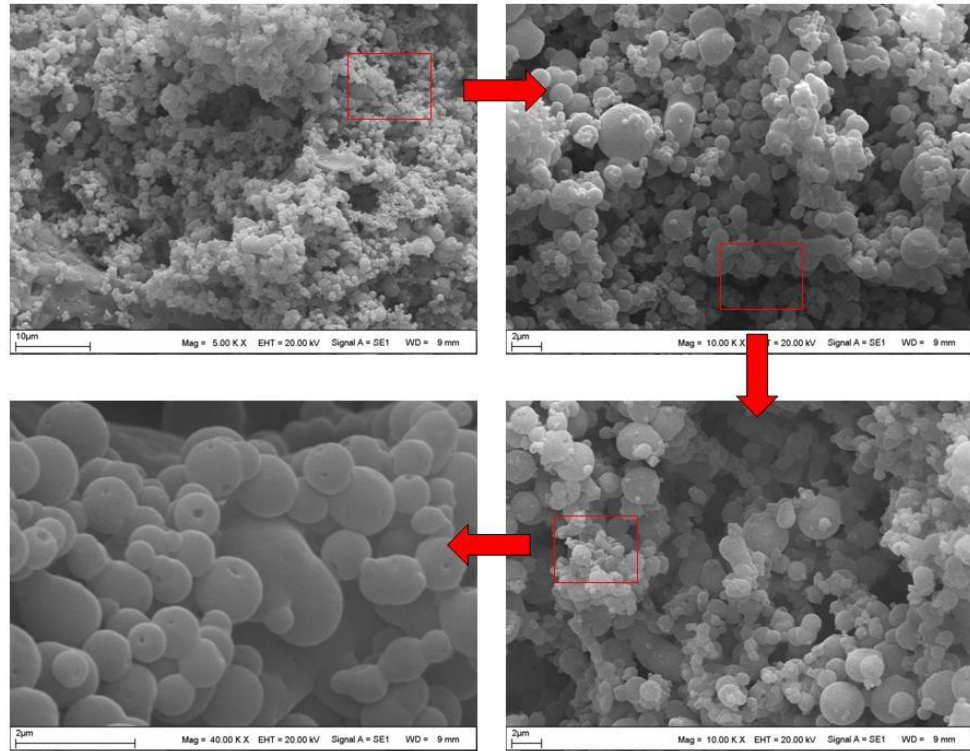
şekil 4.33. Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait FTIR spektrumu.



şekil 4.34. Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu.



Şekil 4.35. Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. (polimerik bölge)



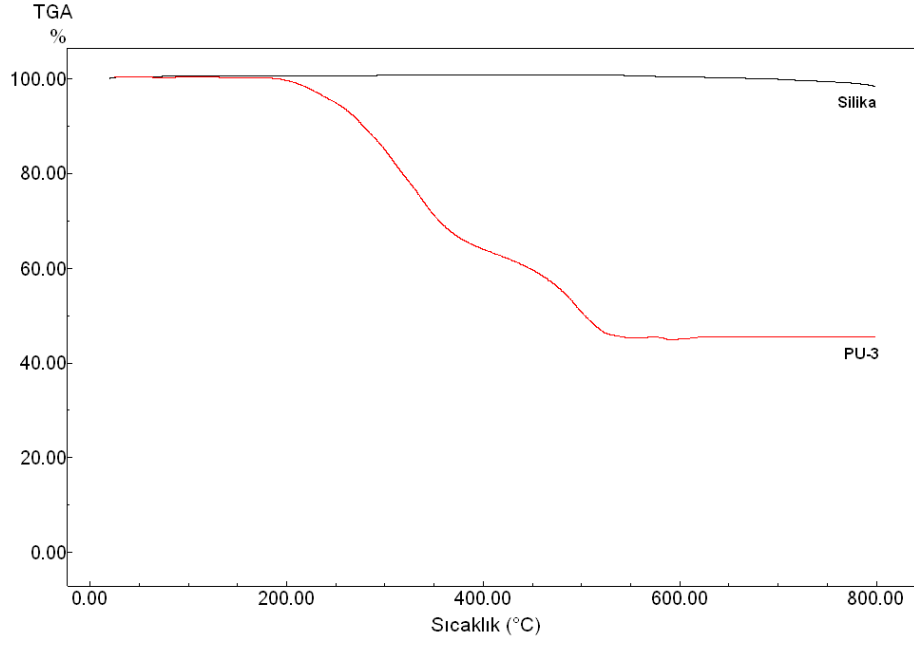
Şekil 4.36. Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri. (silika yığılma bölgesi)

Şekil 5,33'deki FTIR spektrumları incelendiğinde. Saf silika yapısında belirgin organik yapıları grupları bulunmadığı için sadece 1000-1100 cm^{-1} 'de Si-O-Si ve 656 cm^{-1} 'de Si-O pikleri görülmektedir. Bu piklerden Si-O-Si piki belirgin ve karakteristik olarak bant görünümünde şiddetli bir yapıdadır. Ancak hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine polimerik ağ yapısından kaynaklı olarak hem poliüretan hemde silika pikleri bir arada bulunmaktadır. 1650 cm^{-1} 'de üretan bağındaki karbonil gerilme titreşimi, 1560 cm^{-1} 'de N-C-O ve 1440 cm^{-1} 'de C-N gerilme piklerini görmekteyiz. Ayrıca hegzametil gruplarından kaynaklı olarak alifatik C-H gerilme piklerini görmekteyiz. Diğer bir önemli pik ise 1250 cm^{-1} 'de silika pikine bağlı bir omuz piki olarak, C-O-C pikidir. Silika yapısından kaynaklı olarak ise 1160 ve 565 cm^{-1} 'de karakteristik silika piklerini görmekteyiz.

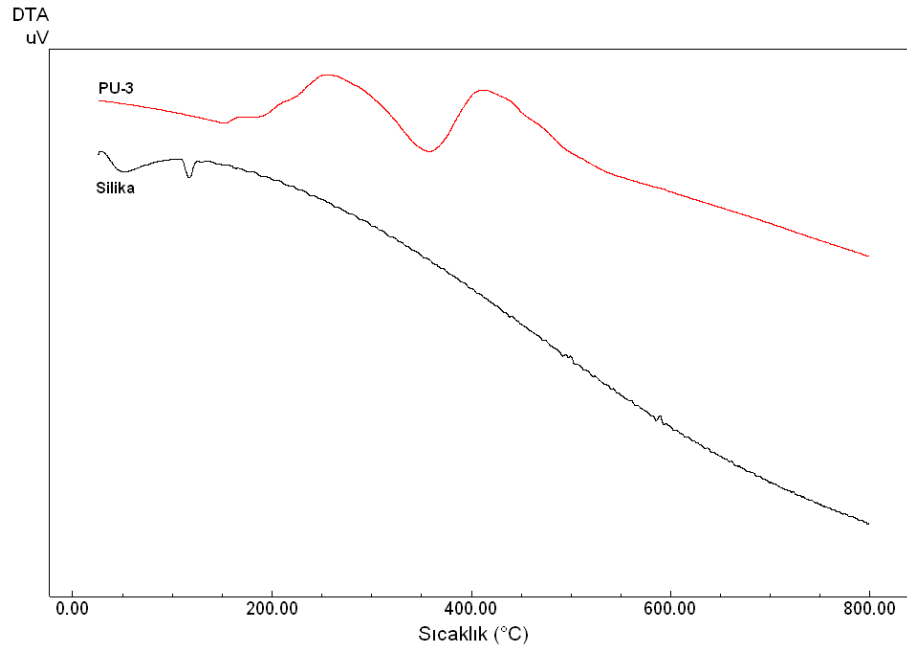
Şekil 4.34'de Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait X-ray spektrumu verilmiştir. Bu spektrumda diğer elde edilen kolon dolgu maddelerinden farklı olarak iki farklı amorf bant bulunmaktadır. Bunun nedeni hegzametilen yapısının polimerik yapıyı aşırı yumuşatarak kolon dolgu maddesinin amorf kalmasını sağlaması ve polimer yapısının mezopor yapıları sarmasıdır. Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesinin farklı bölgelerinden alınan SEM görüntüleri görülmektedir. Bu SEM görüntüleri incelendiğinde bazı bölgelerde polimer yapısının belirgin bazı bölgelerde ise silika yapısının belirgin kaldığı görülmektedir. Bu durum FTIR spektrumlarında desteklediği gibi, elde edilen kolon dolgu maddesinin hem polimerik grupları hemde silika yapısı taşıdığı ve her iki yapısında belirgin olduğu gibidir. Bu yapının yüzey görüntüsünde Şekil 4.35'de polimer ağ örgüsü net olarak görülmektedir. Ancak Şekil 4.36'da ise belirgin olarak silika kümelenmeleri görülmektedir. Her iki yapıda istenilen monolitik kolon dolgu maddesi yapısını desteklemektedir. Yüzeylerdeki gözeneklilik ve mikro boşluklar kolon dolgu maddesi için uygun yapıdadır.

Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları Şekil 4.37'de verilmiştir ve bu termogramda polimer yapısının yaklaşık olarak % 45 oranında bulunduğu görülmektedir. Ayrıca bu organik yapı iki kademeli bir termal bozulma ile bozulmaktadır. Birinci kütle kaybı 200-350 $^{\circ}\text{C}$ 'de ve ikinci kütle kaybı ise 350-500 $^{\circ}\text{C}$ 'de görülmektedir. Şekil 4.38'deki DTA

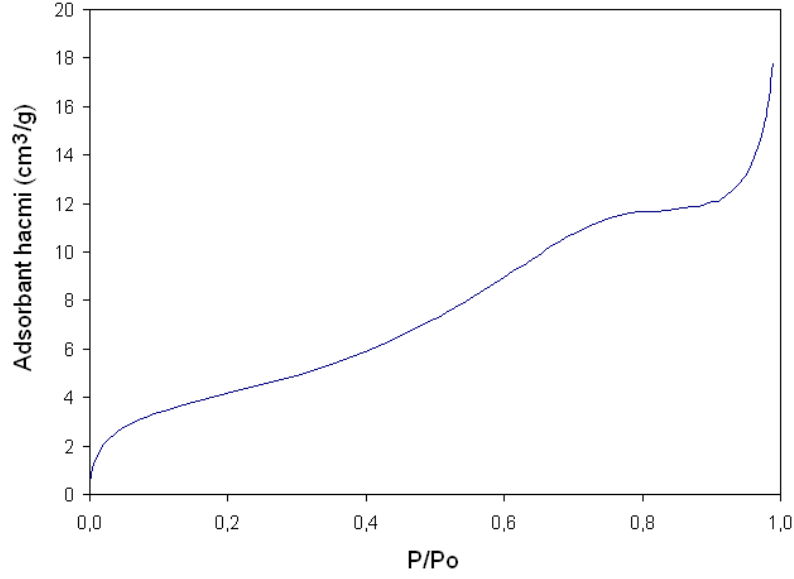
termogramlarında ise bu kütle kaybı değerlerine karşılık belirgin bir ekzotermik pik bulunmaktadır.



Şekil 4.37. Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait TGA termogramları.



Şekil 4.38. Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait DTA termogramları.



Şekil 4.39. Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait N₂ adsorpsiyon izotermi.

Hegzametilendiizosiyanat kullanılarak hazırlanan kolon dolgu maddesine ait N₂ adsorpsiyon izotermi ve gözenek boyut dağılımı Şekil 4.39’da verilmiştir. Şekilde sentezlenen kolon dolgu maddesinin yüzey alanının yaklaşık olarak 12 cm³/g ve mezo gözenek yapısında olduğu anlaşılmaktadır.

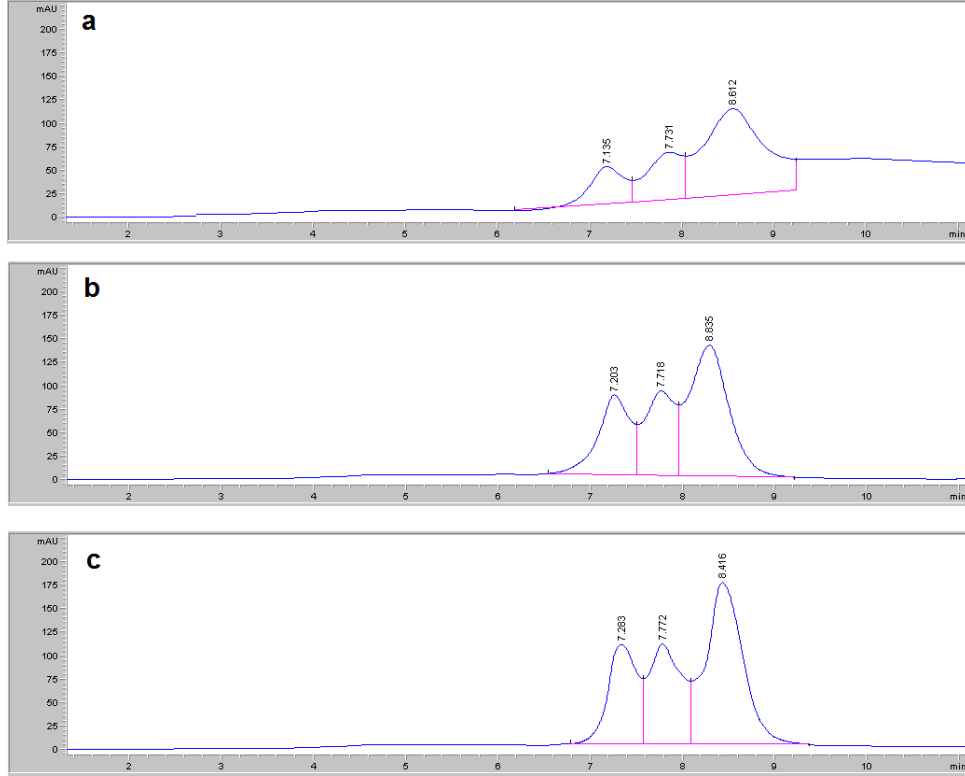
4.7. Kolon Dolgu Maddelerinin HPLC Uygulama Sonuçları.

Çalışma kapsamında hazırlanan silika temelli kolon dolgu maddeleri benzen, toluen ve ksilen karışımının ayrılmasında test edilmiştir. Elde edilen sonuçlar ticari olarak temin edilen C18 kolonuna ait sonuçlar ile kıyaslanmıştır. Çalışma kapsamında her bir kolon dolgu maddesi, bileşenleri aynı ancak benzen oranları farklı üç farklı karışımın ayırımında denenmiştir. karışımların analizi, kolon çıkışında UV detektör kullanılarak 280 nm dalga boyunda yapılmıştır. Bu karışımlar;

1. karışım (benzen: 1 mL, toluen: 1 mL, ksilen: 1 mL),
2. karışım (benzen: 1 mL, toluen: 1 mL, ksilen: 2 mL),

3. karışım (benzen: 1 mL, toluen: 1 mL, ksilen: 3 mL) şeklinde hazırlanmıştır.

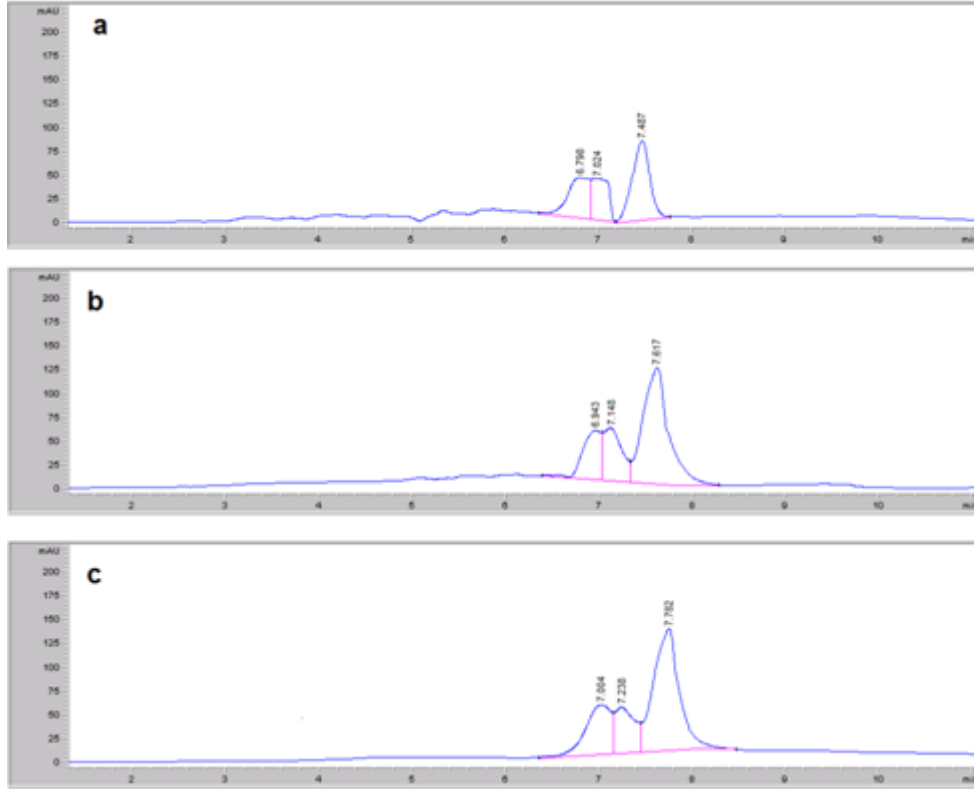
Şekil 4.40'ta ticari kolon dolgu maddesinin kromatogramları verilmiştir. Bu kromatogramlar da üç bileşene ait piklerin çakıştığı ve etkin bir ayrımın söz konusu olmadığı görülmektedir.



Şekil 4.40. Ticari C18 kolon için kolon ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen. (örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL).

Tez kapsamında sentezi gerçekleştirilen, mezogözenekli partiküler silika yapılı kolon dolgu maddesine ait kromatogramlar şekil 4.41'de verilmiştir. Bu kromatogramlarda üçlü karışım için etkin ve net bir ayrım elde edilememiştir. Ancak pikler belirgin ve net olarak gözlenmiştir. Kolonun ayrım kapasitesinin artırılması için analat türleri ile sabit fazın etkileşimlerinin değiştirilmesi ve etkinleştirilmesi

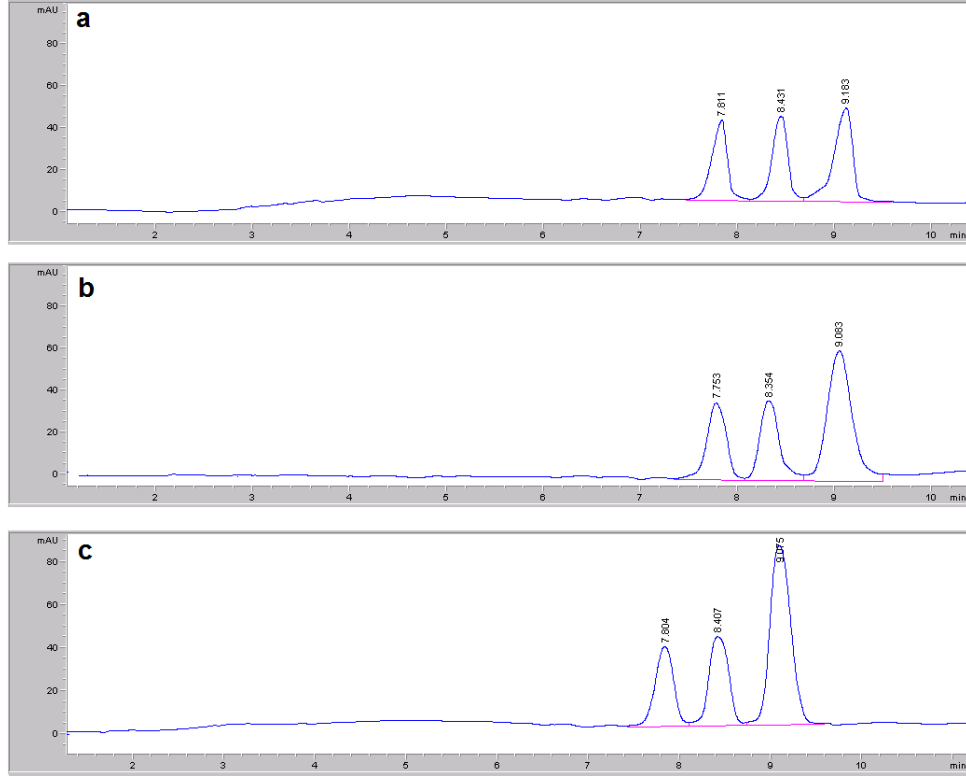
gerekmektedir. Bu amaçla tez kapsamında kumarin ve vanilik alkol grupları silika yüzeyine ara bir bağlayıcı ajan kullanılarak bağlanmıştır. Kumarin ve vanilik alkol modifiye silika kolon dolgu maddelerine ait kromatogramlar şekil 4.42 ve şekil 4.43’de verilmiştir. Bu kromatogramlarda her üç tür de net bir şekilde ayrılmıştır. Bu kolon dolgu maddeleri ile elde edilen kolonların ayırım kapasiteleri ve piklerin çözünürlük değerleri (R) oldukça yüksektir.



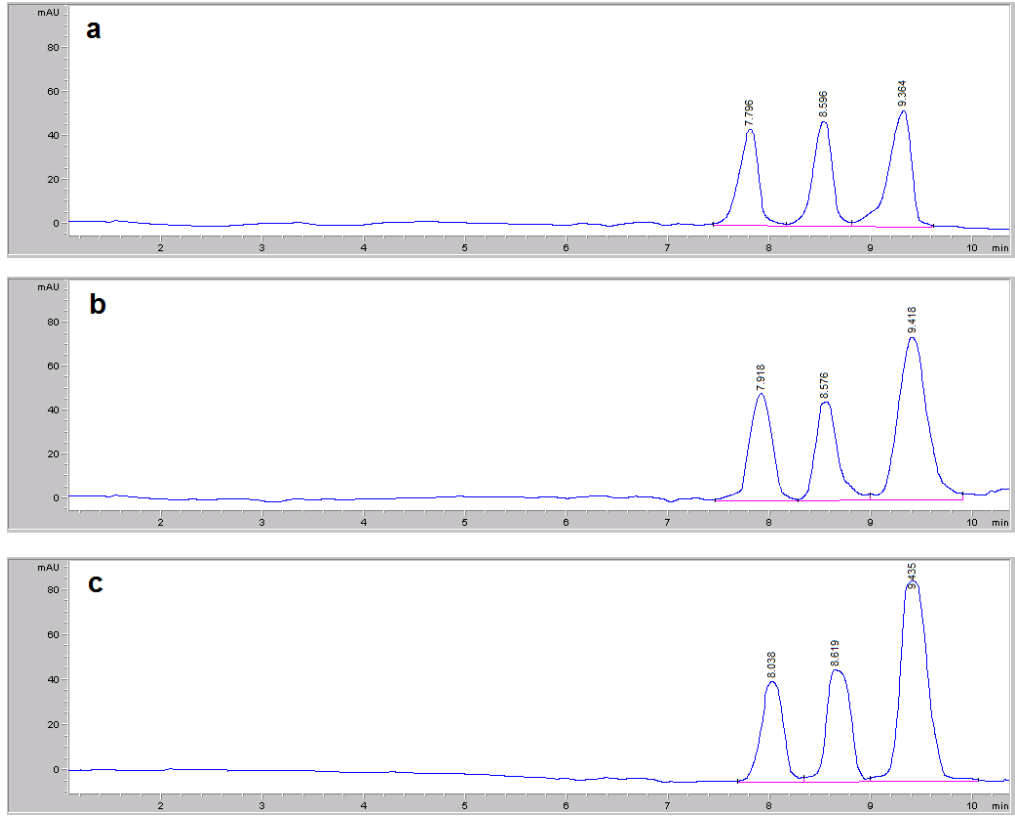
Şekil 4.41. Mezogözenekli partiküler silika yapıları kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen. (örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL)

Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen partikül temelli kolon dolgu maddelerinin yanında yine silika yapıları olarak monolitik kolon dolgu maddelerine hazırlanmıştır. Bu kolon dolgu maddelerinde temel yapı poliüretan-silika hibrit materyali temelli olup. SEM analizlerindende görüldüğü gibi hem mezo hemde makro boşluklar içermektedirler. Bu kolon dolgu maddelerine ait kromatogramlar

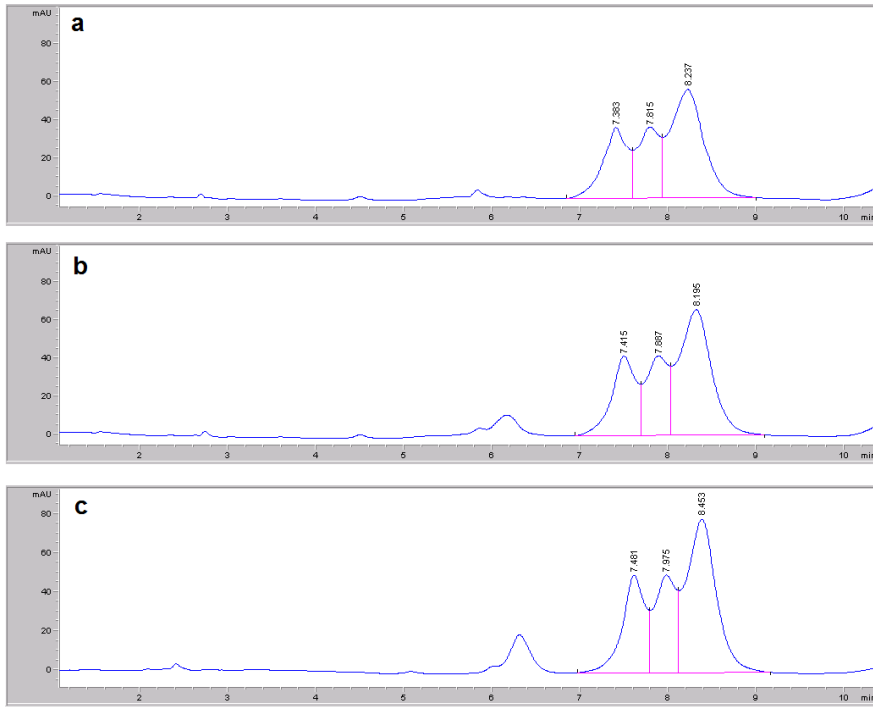
Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’da verilmiştir. Bu kromatogramlar incelendiğinde aromatik yapılu diizosiyanat gruplarından elde edilen kolon dolgu maddelerinde ayırımın gerçekleşmesine rağmen pik çözünürlüğü değerleri yüksek değildir. Ancak alifatik yapılu bir izosiyanat olan hegzametilen diizosiyanat ile elde edilen kolon dolgu maddesinde net ve belirgin bir ayırım sağlanmıştır. Bunun nedeni aromatik yapılu türler olan benzen, toluen ve ksilenin kolon dolgu maddesi ile benzer etkileşim yapmalarıdır.



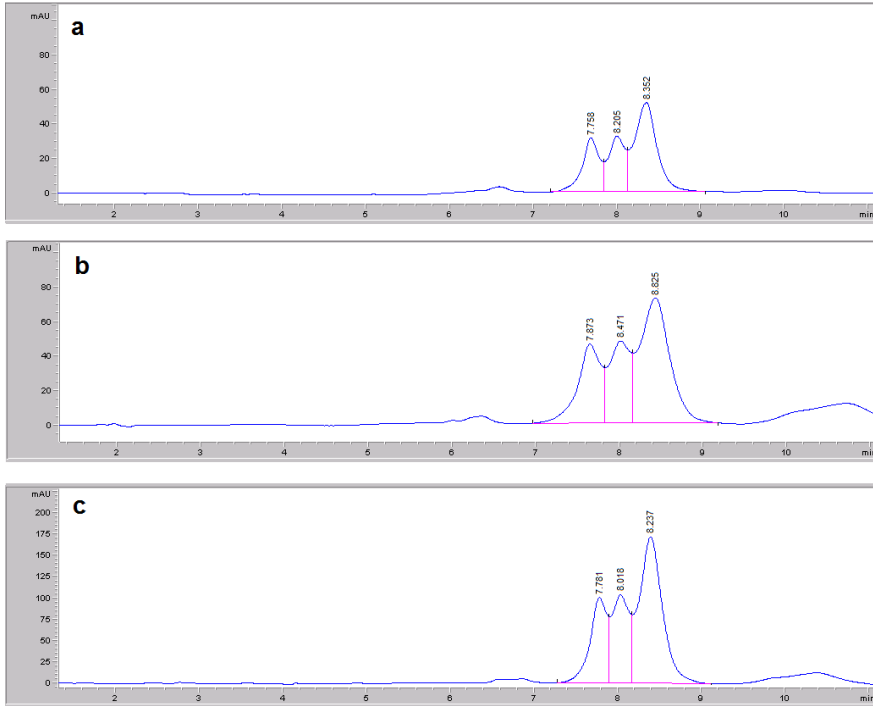
Şekil 4.42. Kumarin fonksiyonel silika yapılu kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen. (örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL)



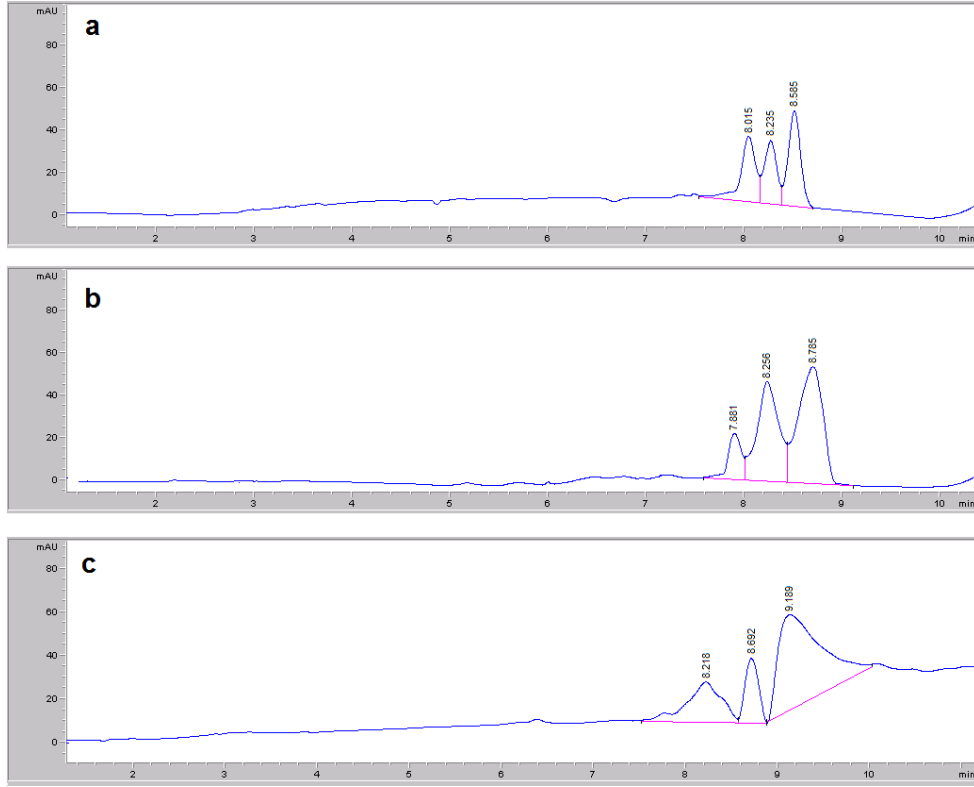
Şekil 4.43. Vanilik alkol fonksiyonel silika yapıllı kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) tolüen, (3) ksilen. (örnek içeriği; benzen:tolüen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL)



Şekil 4.44. PÜ-1 modifiyeli silika kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen. (örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL)



Şekil 4.45 PÜ-2 modifiyeli silika kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) toluen, (3) ksilen. (örnek içeriği; benzen:toluen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL)



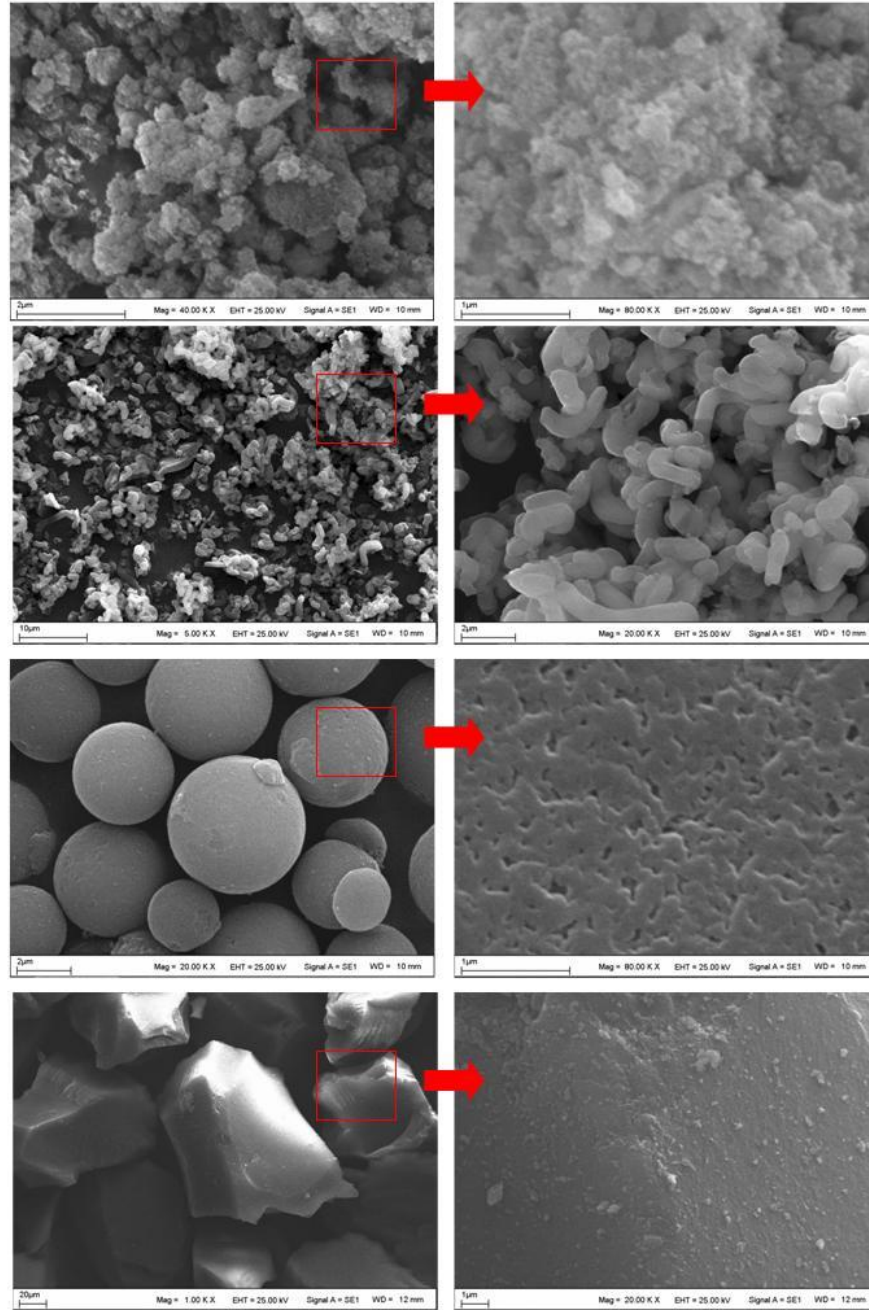
Şekil 4.46. PÜ-3 modifiyeli silika kolon dolgu maddesi ile elde edilen kromatogramlar, Koşullar: Kolon 240x 4.6 mm, Akış Hızı: 1 mL/dak, UV detektör: 280 nm, Elüsyon Sırası: (1) benzen, (2) tolüen, (3) ksilen. (örnek içeriği; benzen:tolüen:ksilen = a; 1:1:1, b; 1:1:2 ve c; 1:1:3 mL)

5. SONUÇLAR

Yapılan çalışmada yapısal olarak iki farklı grupta partiküler kolon dolgu maddeleri hazırlanmıştır. Bu kolon dolgu maddelerinde öncelikle amaçlanan yapısal özellikler, HPLC kolonlarında kullanılan kolon dolgu maddelerinde bulunması gereken özellikler olan mezogözeneklilik, mikrobeyutlu partiküler yapı ve kimyasal kararlılıktır. Bu temel özelliklerin yanında çoklu araomatik bileşen içeren karışımlar için, yüksek ayırım kapasitesi ve tekrarlanan ölçümlerde tekrarlanabilirliğin yüksek olması gibi yenilikçi özelliklerde amaçlanmıştır. Amaçlanan bu özelliklerin sağlanabilmesi için tez kapsamında, sentezlenen kolon dolgu maddelerinde temel bileşen olarak, silika tercih edilmiştir.

Günümüz literatürün de ve tüm HPLC uygulamalarında kullanılan kolon dolgu materyalleri, 1 ile 10 µm arasında, değişen ortalama boyuta ve farklı gözenek yapısına sahip partiküllerdir. Ancak kromatografik performans açısından henüz istenilen seviyeye ulaşamamıştır. Bu çalışma kapsamında saf silika yapısından başlayarak, HPLC kolonlarında kullanılabilecek ayırma performansı yüksek kolon dolgu maddeleri sentezlenmiştir. Öncelikle morfoloji kontrollü bir sol-gel reaksiyonu kullanılarak saf mezogözenekli silika yapıları sentezlenmiştir. Silika morfolojik olarak reaksiyon şartlarının değiştirilmesi ile farklı yapısal formasyonlarda hazırlanabilir. Literatürde, makropartikül, nanopartikül, tübüler (MCM41), ve mikropartiküler yapılar bulunmaktadır (Şekil 5.1). HPLC uygulamalarındaki ayırma, yüzey etkileşimlerinden yararlanılarak yapılır ve bu nedenle HPLC kolon dolgu maddeleri bu etkileşimleri maksimum yapacak şekilde yüksek bir yüzey alanına sahip olmalıdır. Bu yüksek yüzey alanı partikül boyutunun düşürülmesi ile sağlanabilir. Ancak, kolondaki basıncın yükselmemesi için partiküllerin aşırı küçülmesi de istenmez. Bu nedenle ideal bir kolon dolgu maddesi 2-10 µm partikül boyutuna sahip olmalıdır. Ayrıca mümkün olabildiğince eş boyutlu yada eş gözenek yapısında olmalıdır. Aksi takdirde kromatogram üzerindeki piklerde yayılmalar yada şekilsel deformasyonlar oluşmaktadır. Tüm bu parametreleri düşündüğümüzde kolon dolgu maddesi olarak kullanılabilecek bir silika yapısı ancak mikro boyutlu 70-300 Å gözenek yapısına sahip ve 20-250 m²/g yüzey alanında olmalıdır. Çalışma kapsamında sentezi gerçekleştirilen silika dolgu maddeleri küresel yapılı ve mezo

gözenekli olarak tespit edilmiştir. Partikül boyutları yaklaşık olarak 2,0-3,5 μm boyutlu olup HPLC kolonlarında kullanım için uygundur.



Şekil 5.1. Farklı silika yapıları için düşük ve yüksek büyütmelelerdeki SEM görüntüleri.

Çalışma kapsamında monolitik yapıda kolon dolgu maddeleride sentezlenmiştir. Bu sentezlerde silika yüzey hidroksil gruplarını kullanarak mikro ve makro gözenek yapılarını bir arada bulunduran poliüretan kompozit yapılar hazırlanmıştır. Monolitik kolon dolgu maddeleri üç farklı izosiyanat kullanılarak çeşitlendirilmiş ve ayırım performansları bir birleri ile kıyaslanarak yorumlanmıştır. Sonuç olarak toluen, ksilen ve benzen karışımlarının ayrılmasında uygun sonuç vermişlerdir.

118

yardımıyla ortalama gözenek boyutu 33.3 nm, gözenek hacmi 0.18 mL/g ve özgül yüzey alanı' da 21.1 m²/g olarak belirlenmiştir. BET analizinde elde edilen sonuçlar altı farklı dolgu maddesi için Çizelge 5.1 ve Çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Kolon dolgu maddelerine ait BET yüzey alanı sonuçları

Dolgu maddesi	S _{BET} (m ² /g)	S _{dış} (m ² /g)	S _{meso}	S _{mikro}	%S _{meso}
Silika	135,70	112,64	22,49	0,57	16,57
Kumarin-silika	118,81	98,22	19,44	1,15	16,36
Vanilik alkol-silika	121,72	102,09	17,41	2,22	14,30
PU-1	65,92	54,07	5,21	6,64	7,91
PU-2	19,91	15,72	2,33	1,86	11,70
PU-3	125,68	96,67	15,96	13,05	12,69

Çizelge 5.2. Kolon dolgu maddelerine ait gözenek hacmi sonuçları

Dolgu maddesi	V _{Toplam} (cm ³ /g)	V _{mikro} (cm ³ /g)	D _{p[BET]} (nm)	D _{p[BJH]} (nm)
Silika	0,263	0,026	19,062	17,119
Kumarin-silika	0,190	0,019	18,204	12,621
Vanilik alkol-silika	0,183	0,021	14,179	16,543
PU-1	0,285	0,024	19,293	17,994
PU-2	0,261	0,024	16,094	15,960
PU-3	0,448	0,029	14,652	14,591

Sentezi gerçekleştirilen kolon dolgu maddelerinin HPLC uygulamalarında genel olarak kıyaslanması yapılacak olursa benzen, toluen ve ksilen gibi benzer yapılı aromatik yapılı bileşenlerden oluşan karışımların ayırımı için uygun oldukları görülmektedir. Ticari kolonlara göre ayırım kapasiteleri ve pik çözünürlükleri

oldukça iyidir. Kolon dolgu maddeleri kendi içinde kıyaslandığında en iyi ayrımı kumarin fonksiyonel kolon dolgu maddesinin yaptığı görülmüştür.

Elde edilen kolon dolgu maddelerinin kolon karametreleri ticari kolon dolgu maddeleri ile kıyaslamalı olarak ayrıca bilirlenmiştir. Kolon dolgu parametresi olarak pik çözünürlükleri (R) ve elde edilen her bir pik için alıkonulma faktörleri (k) tespit edilmiştir. Bu sonuçlar Çizelge 5.3’ verilmiştir.

Çizelge 5.3. Kolon dolgu maddelerine ait kolon parametreleri.

Dolgu maddesi	k ₁	k ₂	k ₃	R ₂₁	R ₃₂
Ticari Kolon	28,72	31,21	34,88	1,53	1,51
Silika	27,32	28,26	30,11	0,56	1,02
Kumarin-silika	31,54	34,12	40,59	2,35	2,28
Vanilik alkol-silika	31,48	34,81	38,01	2,67	2,55
PU-1	29,76	31,56	33,32	1,65	1,78
PU-2	31,31	33,18	33,80	1,72	1,68
PU-3	32,39	33,31	34,77	1,82	1,85

Tez kapsamında hazırlanan tüm kolon dolgu maddelerinin üçlü aromatik karışım için alıkonulma değerleri ticari kolona benzer olarak gözlenmiştir.

Çözünürlük (R) değeri kromatografide iki pikin bir birinden ayrılma derecesine denilir. İki pikin birbirinden ayrıldığını kabul etmek için R=1 olması gerekir ve bu çözünürlük değeri iki bandın bir biri ile % 2 oranında ayrıldığı anlamına gelmektedir. Bu değer 1,5’den büyük ise pikler tamamen ayrılmış ve iyi bir çözünürlük elde edilmiş demektir. Bu verilere göre saf silika yapısı etkin bir ayırım sağlamaz iken, tez kapsamında hazırlanan diğer tüm kolon dolgu maddeleri ticari kolon dolgu maddesine göre daha üstün bir ayırım sağlamıştır. En etkili ayırım ise kumarin fonksiyonel kolon dolgu maddesi ve vanilik alkol modifiyeli silika kolon dolgu maddesinde gözlenmiştir.

KAYNAKLAR

- [1] L.R. Snyder and J.J. Kirkland, *Introduction to Modern Liquid Chromatography*. 2nd ed John Wiley & Sons, New York, USA, 1979.
- [2] M.J.E. Golay, V.J. Coates, H.J. Noebels and I.S. Fagerson (1958). *Gas Chromatography (Lansing symposium1957)*. Academic Press, New York, USA
- [3] C.F.V. Hohenesche, V. Ehwald and K.K. Unger, *Development of standard operation procedures for the manufacture of n-octadecyl bonded silicas as packing material in certified reference columns for reversed-phase liquid chromatography*. **J. Chromatogr. A.** 1025 (2004) 177–187.
- [4] Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu and H. Cheng, *Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC*. **Colloids and Surfaces A.** 229 (2003),1-8
- [5] D. A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Enstrümental Analiz*, Bilim Yayınevi, Ankara,2013.
- [6] I. Ali, D. V. Gaitonde and H.Y. Aboul-Enein, *Monolithic Silica Stationary Phases in Liquid Chromatography*. **J. Chromatogr. Sci.** 46 (2009) , 217-268.
- [7] DiCesare, J.L. Dong, M.W. and L.S. Ettre, *Introduction to High-Speed Chromatography*, Perkin-Elmer, Norwalk CT, USA,1981.
- [8] F.D. Hileman, R.E. Seivers, G.G. Hess and W.D. Ross, *Improvements in gas chromatographic columns formed by in situ polymerization*. **Anal. Chem.** 45 1973 – 1126.
- [9] P. Hemstrom and K. Irgum, *Hydrophilic interaction chromatography*. **J. Sep. Sci.** 29 (2006) 1784-1821.
- [10] K.K. Chawla, *Composite Materials: Science and Engineering* (Materials Research and Engineering), Shipringer Science, Birmingham, 1998.
- [11] M. Kubin, P. Spacek and R. Chromecek, *Gel permeation chromatography on porous poly (ethylene glycol methacrylate)*. **Coll. Czechosl. Chem. Commun.** 32 (1967) 3881–3887.
- [12] H. Zou, X. Huang, M. Ye and Q. Luo, *Monolith-based immobilized enzyme reactors: Recent developments and applications for proteome analysis* **J. Chromatogr. A.** 5 (2002) 954.
- [13] C. Ericson, J-L. Liao, K. Nakazato and S. Hjerten, *Preparation of continuous beds for electrochromatography and reversed-phase liquid chromatography of low-molecular-mass compounds*. **J. Chromatogr. A.** 33 (1997) 767.

- [14] C.K. Ratnayake, C.S. Oh and M.P. Henry, *Preparation of stationary phases for open-tubular capillary electrochromatography using the sol-gel method.* **J. Chromatogr. A.** 47 (2000) 887-277.
- [15] J.J. Pesek, M. T. Matyska and S. Takhar, *Synthesis and characterization of long chain alkyl stationary phases on a silica hydride surface.* **Chromatographia.** 48 (1998) 631-636.
- [16] S.F. Xie, F. Svec and J.M.J. Freched, *Separation of structural isomers by "in-situ" modified monolithic columns with b-cyclodextrin.* **J. Chromatogr. A.** 65 (2006)1997- 775.
- [17] K. Unger, R. Skudas and M.M. Schulte, *Particle packed columns and monolithic columns in highperformance liquid chromatography-comparison and critical appraisal.* **J. Chromatogr. A.** 1184 (2008) 393–415.
- [18] A.I. Cooper and A.B. Holmes, *Synthesis of molded monolithic porous polymers using supercritical carbon dioxide as the porogenic solvent.* **Adv. Mat.** 11 (1999) 1270–1274.
- [19] P. Hemstrom and K. Irgum, *Hydrophilic interaction chromatography.* **J. Sep. Sci.** 29 (2006) 1784-1821.
- [20] J. J. Pesek, M. T. Matyska, S. M. Fischer and T. R. Sana, *Analysis of hydrophilic metabolites by high-performance liquid chromatography-mass spectrometry using a silica hydride-based stationary phase.* **J. Chromatogr. A.** 48 (2008) 1204 -55.
- [21] F. Svek and C. Huber, *Monolithic materials: Promises, challenges, achievements.* **Anal. Chem.** (2006) 2101–2107.
- [22] N.A. Parris, *Instrumental Liquid Chromatography, Journal of Chromatography Library*, Elsevier B.V. NY, USA, 1985.
- [23] A. Weston and P. Brown, *Introduction to High Performance Liquid Chromatography*, Chapman & Hall, London, NY, 1982.
- [24] R. P. W. Scott, *Principles and Practice of Chromatography*, Chrom-Ed Book Series, Library for Science, 2003.
- [25] N.B. Afeyan, N.F. Gordon, I. Mazsaroff, L. Varady, S.P. Fulton, Y.B. Yang and F.E. Regnier, *Flow-through particles for the high-performance liquid chromatographic separation of biomolecules: perfusion chromatography.* **J. Chromatogr.** 519 (1990) 1–29.
- [26] G. Guiochon, *Monolithic columns in high performance liquid chromatography.* **J. Chromatogr. A.** 1168 (2007) 101–168.
- [27] F. Svec and J.M.J. Frechet, *Continuous rods of macroporous polymer as high-performance liquid chromatography separation media.* **Anal. Chem.** 64 (1992) 820–822.

- [28] E.G. Vlakh and T.B. Tennikova, *Applications of polymethacrylate-based monoliths in high-performance liquid chromatography*. **J. Chromatogr. A** 1216 (2009) 2637–2650.
- [29] J. J. Pesek and M. T. Matyska, *Adsorption and its Applications in Industry and Environmental Protection, Studies in Surface Science and Catalysis* A.Dabrowski, 1998.
- [30] M. Kubin, P. Spacek and R. Chromeczek, *Gel permeation chromatography on porous poly(Ethylene Glycol Methacrylate)* **Collect. Czech. Chem. Commun.** 32 (2003) 1967-3881.
- [31] W.D. Ross and R.T. Jefferson, *Rigid Macroporous Polymer Monoliths*. **J. Chromatogr. Sci.** 8 (1999) 1976-386.
- [32] V. Pretorius, J.C. Davidtz and D.H. J Desty, *High Resol. Chromatogr. Commun.* 2 (2005) 1979- 583.
- [33] S. Hijerten, J.L. Liao and R. Zhang, *High-performance liquid chromatography on continuous polymer beds*. **J. Chromatogr.** 473 (1989) 273–275.
- [34] F. Svec and J.M. Frechet, *New designs of macroporous polymers and supports: from separation to biocatalysis*. **Science.** (1996) 205-11.
- [35] K. Nakanishi and N. J. Soga, *Phase separation in silica sol-gel system containing polyacrylic acid. III. Effect of catalytic condition*. **Am. Ceram. Soc.** 74 (1992) 1991-2518.
- [36] J.E. McNair, K.C. Lewis, and J.W. Jorgenson, *Ultra-high pressure reversed-phase liquid chromatography in packed capillary columns*. **Anal. Chem.** 69 (1997) 983–89.
- [37] K. Nakanishi, H. Minakuchi, N. Soga, N. Ishizuka and N. Tanaka, *Octadecylsilylated porous silica rods as separation media for reversed-phase liquid chromatography*. **Anal. Chem.** 68 (1996) 3498–3501.
- [38] R. Zhang, G. Yang, P. Xin, L. Qi and Y. Chen, *Preparation of poly(N-isopropylacrylamide)-grafted polymer monolith for hydrophobic interaction chromatography of proteins*. **J.Chromatog. A.** 1216 (2009) 2404–2411.
- [39] M. Ide, E. Wallaert, I.V. Driessche, F. Lynen, P. Sandra and P.V.D. Voort, *Spherical mesoporous silica particles by spray drying: Doubling the retention factor of HPLC columns*, **Microporous and Mesoporous Materials.** 142 (2011) 282–291.
- [40] Y. Li, D. Tolley and M.L. Lee, *Preparation of polymer monoliths that exhibit size exclusion properties for proteins and peptides*. **Anal. Chem.** 81 (2009) 4406–4413.
- [41] K. Cabrera, *Applications of silica-based monolithic HPLC columns*. **J. Sep. Sci.** 27(2004) 843–852.

- [42] K. Nakanishi, H. Shikata, N. Ishizuka, N. Koheiya, and N. Soga, *Tailoring mesopores in monolithic macroporous silica for HPLC*. **J. High Resolut. Chromatogr.** 23 (2000) 106–110.
- [43] M. Motokawa, H. Kobayashi, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, H. Jinnai, K. Hosoya, T. Ikegami, and N. Tanaka, *Monolithic silica columns with various skeleton sizes and through-pore sizes for capillary liquid chromatography*. **J. Chromatogr. A.** 961 (2002) 53–63.
- [44] N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, N. Soga, H. Nagayama, K. Hosoya and N. Tanaka, *Effect of skeleton size on the performance of octadecylsilylated continuous porous silica columns in reversed-phase liquid chromatography*. **Anal. Chem.** (2000) 72- 1275.
- [45] C. Viklund, F. Svec and J.M.J. Frechet, *Porous polymer monolithic column with surface-bound gold nanoparticles for the capture and separation of cysteine-containing peptides*. **Biotech. Prog.** 13 (2010) 1997-597.
- [46] S. Sakka, *Sol-gel Science and Technology: Topics in Fundamental Research and Applications*, Kluwer Academic Publisher, Massachusetts, 2003.
- [47] E. F. Vansant, P. Van Der Voort and K. C. Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of Silica*; Elsevier: Amsterdam, New York, 1995.
- [48] J.H. Kim and Y.M. Lee, *Gas permeation properties of poly (amide-6-bethyleneoxide)–silica hybrid membranes*. **J. Membr. Sci.**, 193:1 (2001) 209–25.
- [49] J. E. Gomez and J. E. Sandoval, *New Approaches to Prepare Hydride Silica*. **Anal. Chem.** 82 (2010) 7444-7451.
- [50] R.M. Silverstein, G.L. Bassler and T.C. Morrill, *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, New York, USA, 1963.
- [51] J.K. Klabunde, *Nanoscale Materials In Chemistry*, A. John Wiley & Sons, Inc., Publication, New York, 2001.
- [52] D. Hull and T.W. Clyne, *An Introduction to Composite Materials*, (Cambridge Solid State Science Series), Cambridge University Press; 2 edition, New York, USA, 1996.
- [53] C.J. Brinker., G.W. Szeherer, *Sol-gel Science the Physics and Chemistry of sol-gel Projessing*, Academic Press. Inc.1990.
- [54] P. Judeinstein and C. Sanchez, *Hybrid organic–inorganic materials: a land of multidisciplinary*, **J. Mater. Chem.** 6:4 (1996) 511-525.
- [55] L.L. Hench, *Sol-Gel Silica: Properties, Processing and Technology Transfer*. Noyes Publications, Westwood, NJ, USA, 1998.
- [56] N. Y. Turova, *The Chemistry of Metal Alkoxides*, Publisher: Kluwer Academic Publishers, Massachusetts, 2002.

- [57] A. Nabok, *Organic and Inorganic Nanostructures*, Artech House, INC. London, 2005, 19-20.
- [58] S. Kartaca. “*Silan türevli işlevsel gruplar kullanılarak metal-polimer malzemelerinin sentezi ve uygulamalarının araştırılması*” Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, 2001.
- [59] A. Gültek. “*Kil-polimer sol-jel hibrit materyallerinin sentezi ve fizikokimyasal özelliklerinin incelenmesi*” Doktora tezi, İnönü Üniversitesi, 1998.
- [60] B. Arkles, R.E. Kirk and D.E. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol 20, Wiley, New York, 1982, 912-913.
- [61] H. Schmidt and B. Seiferling, in *Better Ceramics Through Chemistry*, **Mat. Res. Soc.** 15 (1986) 739-750.
- [62] F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell and M. Fröba, *Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials*, **Angew. Chem. Int. Ed.** 45 (2006) 3216 – 3251.
- [63] M. Krihak, M.T. Murtagh and M.R. Shahriari, A Spectroscopic Study of the Effects of Various Solvents and Sol-Gel Hosts on the Chemical and Photochemical Properties of Thionin and Nile Blue A, **J. Sol-Gel Sci. Tech.** 10 (1997) 153-163.
- [64] N. Vervoort, P. Gzil, G.V. Baron, and G. Desmet, *A correlation for the pressure drop in monolithic silica columns*. **Anal. Chem.** 75 (2003) 843–50.
- [65] B. Florian, M. Canva, A. Brun, *Optical alignment of organic dopants in a solid gel matrix: dispersed and grafted rhodamine b molecules*, **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, 9 (1997) 33-39.
- [66] N.L.D. Filho, L. Caetano, D.R. do Carmo and A.H. Rosa, *Preparation of a Silica Gel Modified with 2-Amino-1, 3, 4-thiadiazole for Adsorption of Metal Ions and Electroanalytical Application*, J. Braz. Chem. Soc. Vol. 17. No. 3, 2006, 473-481,
- [67] K. Niknam, A. Jamali, M. Tajaddod and A. Deris, *Synthesis of 2-Amino-4,6-diarylnicotinonitriles Using Silica-Bound N-Propyl Triethylenetetramine Sulfamic Acid as a Recyclable Solid Acid Catalyst*, **Chinese Journal of Catalysis**. 33:8 (2012), 1312–1317.
- [68] J. Kron and S.A. Scwab, *Functional coatings on glass using ORMOCER-systems*, **J. Sol-Gel Sci. Tech.**, 2 (1994) 189-192.
- [69] D. Pal, K. Chakraborty, S. Sen and S.K. Sen, *The Synthesis, Characterization and Sintering of Sol-Gel Derived Cordierite Ceramics for Electronic Applications*, **J. Mater. Sci.** 31 (1996) 3995-4005.
- [70] A.Y. Kardys, D.J. Bharali and S.A. Mousa, *Amino-Functionalized Silica Nanoparticles: In Vitro Evaluation for Targeted Delivery and Therapy of*

Pancreatic Cancer, **Journal of Nanotechnology**, 768724 (2013) 1-8.

- [71] I. Javni, D.P. Hong and Z.S. Petrovic, *Polyurethanes from Soybean Oil, Aromatic, and Cycloaliphatic Diamines by NonIsocyanate Route*. **J. Appl. Polym. Sci.** (2013) 566–571.
- [72] Seymour, B. Raymond Kauffman and B. George, *Polyurethanes: A Class of Modern Versatile Materials*. J. Chem. Ed., 1992, 69: 909.
- [73] Woods, George The ICI Polyurethanes Book. New York: John Wiley & Sons, Inc. (1990).
- [74] C.R. Newman and D. Forciniti, *Modeling the Ultraviolet Photodegradation of Rigid Polyurethane Foams*. **Ind. Eng. Chem. Res.** 40:15 (2001) 3336–3352.
- [75] D.K. Chattopadhyay and K.V.S.N. Raju, *Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications*. **Progress in Polymer Science.** 32 (2007) 352–418.
- [76] M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol and B. Boutevin, *From Vegetable Oils to Polyurethanes: Synthetic Routes to Polyols and Main Industrial Products*. **Polymer Reviews.** 52 (1)(2012) 38–79.
- [77] G. Lligadas, J.C. Ronda, M. Galia and V. Cadiz, *Plant Oils as Platform Chemicals for Polyurethane Synthesis Current State-of-the-Art*. **Biomacromolecules.** 11 (2010) 2825–2835.
- [78] P. Nylen and E. Sunderland, *Modern Surface Coatings*. London: John Wiley & Sons; 1965.
- [79] D.P. Pfister, Y. Xia and R.C. Larock, *Recent Advances in Vegetable Oil-based Polyurethanes*. **Chem Sus Chem.** 4(6) (2011) 703–17.
- [80] Z. S. Petrovic, *Polyurethanes from Vegetable Oils*. **Polymer Reviews.** 48 (2008) 109–155.
- [81] K J. Saunders, *Organic Polymer Chemistry. 2nd Edn*, New York, Chapman & Hall, 1981.
- [82] P.S. Malcolm, *Polymer Chemistry An Introduction. 3rd Edn*, New York, Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [83] A. Yıldız, Ö. Genç ve S. Bektaş, *Enstrümantal Analiz Yöntemleri*, Hacettepe Üniversitesi Yayınları, Ankara, 2007.
- [84] T. Gündüz, *İnstrümantal Analiz*, Gazi Kitabevi, Ankara, 2001.
- [85] E. Erdik, *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*. Gazi Büro Kitapevi, Ankara, 1993.
- [86] D.W. Kim, Y. Kang, M.Y. Jin, S. Seok, J.C. Won, C. Lee, J. Yi, J. Kim, J. Kang and J.S. Shin, *Porous Polyimide Films Prepared by Thermolysis of Porogens with Hyperbranched Structure*, **J. Appl. Polym. Sci.**, 1:93 (2004)

1711–1718.

- [87] T. Seçkin, A. Gültek and S. Kartaca, *The grafting of Rhodamine B onto sol-gel derived mesoporous silicas*, **Dyes and Pigments**, 56:1 (2003) 51-57.
- [88] T. Takeichi, Y. Yamazaki, M. Zuo, A. Ito, A. Matsumoto and M. Inagaki, *Preparation of porous carbon films by the pyrolysis of poly(urethane-imide) films and their pore characteristics*, **Carbon**, 39 (2001) 257–265.
- [89] J.W. Dodd, K.H. Tonge and B.R. Currell, *Thermal Methods*. John Willey and Sons, Great Britain, 1987, 337-338.
- [90] M.I. Pope and M.D. Judd, *Differential Thermal Analysis*. Heyden-Son Ltd. Great Britain, 1980.
- [91] C.J. Keattch and D. Dollimore, *An Introduction To Thermogravimetry* 2nd Ed. Whitefriars Press Ltd. U.K, 1975,102-103.
- [92] C. J. Keattch, D. Dollimore, *An Introduction to Thermogravimetry*, Heyden, London, 1975.
- [93] C.W. Oatley, W.C. Nixon and R.F.W. Pease, *Scanning electron microscopy*. **Adv Electronics Electron Phys**, 21 (1965) 181–247.
- [94] G. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori and E. Lifshin, *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*, Plenum Press, New York, 1981.
- [95] D. Gay, S.V. Hoa and S.W. Tsai, *Composite Materials*, CRC pres. Florida, 2003.
- [96] Bipin Kumar Agarwal, *X-ray spectroscopy: an introduction*, Springer-Verlag, California, 1991.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Emine Sūra KAZMAZ MENDEŞ

Doğum Yeri ve Tarihi: Samsun, 10 Ekim 1989

Adres: Kayaşehir 16.Bölge C85/38 Başakşehir/İSTANBUL

E-Posta: esurakazmaz@gmail.com

Lisans: İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü (2008-2012)

Mesleki Deneyim:

Serhat Kozmetik/Bella Forme/Latude Ostim/ANKARA

Yayın Listesi:

1. Emine Sūra Kazmaz, Mert Olgun Karataş, Ali Erdogan, Süleyman Köytepe, Burhan Ateş, Turgay Seçkin, Synthesis of the column packing materials based on coumarin containing- porous silica, Journal of Material Science and Technology, 2015 (in pres)

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- 1 Emine Sūra Kazmaz, Mert Olgun Karataş, Ali Erdogan, Süleyman Köytepe, Burhan Ateş, Turgay Seçkin, Synthesis of the column packing materials based on coumarin containing- porous silica, Journal of Material Science and Technology, 2015 (in pres)
- 2 Kazmaz ES, Köytepe S, Seçkin T . Synthesis of high porous silica-based column packing materials for rapid chromatographic analysis,EPF 2013 Congress, Pisa, 2013.
- 3 Köytepe S, Kazmaz ES, Karataş MO, Erdoğan A, Ateş B, Alıcı B, Seçkin T. Synthesis of the column packing materials based on coumarin containing-silica, 44 th World Chemistry Congress, Istanbul, 2013.
- 4 Kazmaz ES, Ateş B,Köytepe S,Seçkin T. 4-Hydroxy-3-methoxyphenyl Functionalized Silica as a column packing material for Liquid Chromatography, Nano TR 10, İstanbul, 2014.
- 5 Süleyman Köytepe, Emine Sūra Kazmaz, Ali Erdoğan, Burhan Ateş, Turgay Seçkin. Kolon Dolgu Maddeleri Olarak Polimerik Kompozitlerin Sentezlenmesi ve Karakterizasyonu, 3. Ar-Ge Proje Pazarı İstanbul, 2013