

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

168337

POLİ(ETER İMİD)'İN TERMODİNAMİK
ETKİLEŞİMLERİNİN VE İKİNCİ DERECEDEN
GEÇİŞLERİNİN TERS GAZ KROMATOĞRAFİSİ
METODU İLE BELİRLENMESİ VE POLİ(ETER İMİD)'İN
ELEKTRİK İLETKENLİĞİNİN İNCELENMESİ

Kimyager Fatih ÇAKAR

FBE Kimya Anabilim Dalı Fizikokimya Programında
Hazırlanan

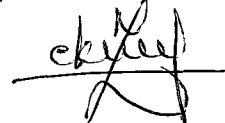
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanları : Doç. Dr. Özlem CANKURTARAN (YTÜ)
Yrd. Doç. Dr. Merih SERİN (YTÜ)

Dr. Özlem Cankurtaran



Prof. Dr. Zekye ÇINAR



İSTANBUL, 2004

Doç. Dr. Cemal ÖZERÖLÜ

İÇİNDEKİLER

SİMGE LİSTESİ.....	i
KISALTMA LİSTESİ.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
ÖNSÖZ.....	vii
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. TEMEL KAVRAMLAR.....	3
2.1 Giriş.....	3
2.2 Moleküller Arası Düzen.....	3
2.2.1 Amorf Yapı.....	3
2.2.2 Kristalin Yapı.....	4
2.3 Polimerlerdeki Isıl Geçişler.....	4
2.4 Polimerlerde İkinci Dereceden Geçişler.....	6
2.4.1 Schatzki Crankshaft Mekanizması.....	6
2.4.1.1 Ana Zincir Hareketleri.....	6
2.4.1.2 Yan Zincir Hareketleri.....	6
2.5 T_g, T_e ve Diğer Geçişler Arasındaki İlişki.....	6
2.6 Ters Gaz Kromatografisi.....	8
2.7 Flory Huggins Teorisi.....	10
2.8 Hal Denklemi Teorisi.....	10
2.9 Çözünürlük Parametreleri.....	12
2.9.1 δ 'nın Belirlenme Yöntemleri.....	13
2.9.1.1 Viskozite ve Şişme Deneyleri ile.....	13
2.9.1.2 Grup Katkıları Yoluyla.....	13
2.9.1.3 Gaz Kromatografisi ile.....	14
3. POLİMERLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİ.....	15
3.1 Polimerlerin Özellikleri.....	16
3.2 Elektriksel Bozulma.....	19
3.3 Direnç ve İletkenlik.....	19
3.4 Polimerlerde Elektriksel İletkenlik.....	21
4. DENEYSEL KISIM.....	22
4.1 Ultem'in Özellikleri.....	22

4.2	Geliştirilmiş Kompozitlerde Ultem.....	22
4.3	Ters Gaz Kromatografisi Ölçümleri.....	23
4.3.1	Kullanılan Maddeler.....	23
4.3.2	Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	23
4.3.2.1	Gaz Kromatografi Cihazı.....	23
4.3.2.1.1	Taşıyıcı Gaz.....	23
4.3.2.1.2	Örnek Giriş Kısmı.....	24
4.3.2.1.3	Destek Katısı.....	24
4.3.2.1.4	Kolon	25
4.3.2.1.4.1	Kolon Hazırlama.....	25
4.3.2.1.5	Dedektör.....	25
4.3.2.1.5.1	Isıl İletkenlik Dedektörü.....	26
4.3.2.1.6	Kaydedici.....	27
4.3.2.2	Kurutma Dolabı ve Yakma Fırını.....	27
4.3.3	Sıcaklık Kontrolü.....	27
4.4	Elektrik İletkenlik Ölçümleri.....	28
4.4.1	Ölçüm İçin Örneğin Hazırlanması.....	30
4.5	DSC Ölçümleri.....	31
4.6	SEM Ölçümleri.....	31
5.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	32
	Kaynaklar.....	75
	Özgeçmiş.....	77

SİMGE LİSTESİ

B_{11} ,	çözücünün ideallikten sapmasının buhar fazı düzeltmesi olarak kullanılan ikinci virial katsayı
d ,	polimerin yoğunluğu
E_a ,	aktivasyon enerjisi
E ,	polimerin tekrarlanan grubunda mevcut grupların molar çekim sabitleri,
ΔE_{buh} ,	molar buharlaşma enerjisi
$\Delta \bar{H}_1^\infty$,	çözücülerin sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısısı
$\Delta \bar{H}_V$,	karışma molar buharlaşma ısısı
$\Delta \bar{H}_S$,	çözücünün kısmi molar sorpsiyon ısısı
ΔG ,	serbest enerji
J ,	basınç düzeltme faktörü
k ,	Boltzman sabiti
M ,	yinelenen birimin molekül ağırlığını
M_1 ,	çözücünün molekül ağırlığı
P_1^0 ,	çözücünün buhar basıncı
P^* ,	karakteristik basınç
\tilde{P} ,	indirgenmiş basınç
R ,	ideal gaz sabiti
ΔS ,	entropi değişimi
T ,	K cinsinden sıcaklık
T^* ,	karakteristik sıcaklık
\tilde{T} ,	indirgenmiş sıcaklık
T_e ,	kristal erime noktası
T_g ,	camsı geçiş sıcaklığı
T_β ,	β geçişi
t_A ,	hava için alıkonma zamanı
t_R ,	çözücü için alıkonma zamanı
χ_{12}^∞ ,	Flory-Huggins etkileşim parametresi
\bar{X}_{12} ,	etkin değişim enerji parametresi
V_1 ,	sıvının molar hacmi
V^* ,	karakteristik hacim
\tilde{V} ,	indirgenmiş hacim
V_1^0 ,	çözücünün molar hacmi
V_g^0 ,	spesifik alıkonma hacmi
v_2 ,	polimer hacim fraksiyonu
w ,	kolona doldurulan polimerin toplam kütlesi
Q ,	bir dakikada geçen taşıyıcı gaz hacmi
α ,	termal genleşme katsayısı
β ,	izotermal bastırabilme katsayısı
Ω_1^∞ ,	sonsuz seyreltiklikteki aktivite katsayısı

δ_1 , çözücü molekülünün çözünürlük parametresi
 δ_2 , polimerin çözünürlük parametresi
 σ , iletkenlik
 σ_0 , iletkenlikteki ilk durum



KISALTIMA LİSTESİ

Utem	Poli(eter imid)
TGK	Ters Gaz Kromatografisi
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
H	n-Heptan
O	n-Oktan
N	n-Nonan
D	n-Dekan
B	Benzen
EB	Etil Benzen
nPB	n-Propil Benzen
KB	Klor Benzen
IPB	İzopropil Benzen
tBA	tert-Butil Asetat
nBA	n-Butil Asetat
IBA	İzobutil Asetat
IAA	İzoamil Asetat

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1	Kristallenebilir polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri. A sıvı bölgesi, B bir miktar esneklik gösteren sıvı, C kauçuksu bölge, D camsı bölge, E kauçuk, F camsı bir matris içindeki kristaller.....	5
Şekil 3.1	AsF ₅ ile iletkenliği artırılmış poliasetilen, poli(p-fenilen) ve poli(p-fenilen sülfid) ile bilinen materyallerin iletkenliklerinin karşılaştırılması.....	17
Şekil 3.2	Düzenli ve düzensiz yapılı malzemelerde geçiş (a) kovalent, düzenli, (b) kovalent, düzensiz (c) molekülleri düzenli ve (d) molekülleri düzensiz...	18
Şekil 3.3	Malzemelerin iletkenlikleri.....	20
Şekil 4.1	Ultem polimeri.....	22
Şekil 4.2	Gaz kromatografi cihazı.....	26
Şekil 4.3	Karanlık iletkenliği ve fotoiletkenlik ölçümlerinde kullanılan kriyostat sistemi.....	28
Şekil 4.4	Kriyostatın vakum bölgesinde numune ve platin direnç termometrenin bakır blok üstündeki yerleşimi.....	29
Şekil 4.5	Kriyostat sistemi.....	30
Şekil 4.6	Alüminyum – polimer – alüminyum örneğinin üstten ve yandan görüntüsü	31
Şekil 5.1	B, EB, nPB, KB, IPB'in 40-285 °C arasındaki sıcaklıklarda Ultem polimerindeki alıkonma diyagramı.....	61
Şekil 5.2	tBA, nBA, IAA, IBA'ın 40-285 °C arasındaki sıcaklıklarda Ultem polimerindeki alıkonma diyagramı.....	62
Şekil 5.3	H, O, N, D'ın 40-285 °C arasındaki sıcaklıklarda Ultem polimerindeki alıkonma diyagramı.....	63
Şekil 5.4	526-476 K sıcaklık aralığında Ultem filmlerin iletkenliklerinin Arrhenius eğrileri (1)0.25mol, (2)0.50mol, (3)0.75mol katkılı ve (4)katkılanmamış	64
Şekil 5.5	476-357 K sıcaklık aralığında Ultem filmlerin iletkenliklerinin Arrhenius eğrileri (1)0.25mol, (2)0.50mol, (3)0.75mol katkılı ve (4)katkılanmamış	65
Şekil 5.6	435-333 K sıcaklık aralığında Ultem filmlerin iletkenliklerinin Arrhenius eğrileri (1)0.25mol, (2)0.50mol, (3)0.75mol katkılı ve (4)katkılanmamış	66
Şekil 5.7	35-100 °C sıcaklık aralığında Ultem'in DSC termogramı.....	67
Şekil 5.8	100-180 °C sıcaklık aralığında Ultem'in DSC termogramı.....	68
Şekil 5.9	180-280 °C sıcaklık aralığında Ultem'in DSC termogramı.....	69
Şekil 5.10	Ultem'in 25 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 bulunması.....	70
Şekil 5.11	Ultem'in çözünürlük parametresinin, δ_2 Eşitlik (2.29)'a göre bulunması. 71	
Şekil 5.12	Ultem'in T_g 'nin BF_4^- ün 0.25, 0.50, 0.75 mol katılmasıyla değişimi.....	72
Şekil 5.13	Saf Ultem filminin SEM fotoğrafı.....	73
Şekil 5.14	0.25 mol dop/Ultem filminin SEM fotoğrafı.....	73
Şekil 5.15	0.50 mol dop/Ultem filminin SEM fotoğrafı.....	74
Şekil 5.16	0.75 mol dop/Ultem filminin SEM fotoğrafı.....	74

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 5.1	Ultem'de B'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	35
Çizelge 5.2	Ultem'de EB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	37
Çizelge 5.3	Ultem'de nPB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	39
Çizelge 5.4	Ultem'de IPB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	41
Çizelge 5.5	Ultem'de KB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	43
Çizelge 5.6	Ultem'de nBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	45
Çizelge 5.7	Ultem'de IBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	46
Çizelge 5.8	Ultem'de tBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	47
Çizelge 5.9	Ultem'de IAA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	48
Çizelge 5.10	Ultem'de H'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	49
Çizelge 5.11	Ultem'de O'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	51
Çizelge 5.12	Ultem'de N'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	53
Çizelge 5.13	Ultem'de D'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.....	55
Çizelge 5.14	TGK, elektriksel ölçümler, DSC ve literatür sonuçlarının karşılaştırılması.....	57
Çizelge 5.15	Çözücülerin çeşitli sıcaklıklarda sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesirli aktivite katsayıları (Ω_1^∞).....	58
Çizelge 5.16	Çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar buharlaşma, $\Delta\bar{H}_v$ ve literatür molar buharlaşma ısısı $\Delta\bar{H}_{vL}$ değerleri (kcal/mol).....	58

Çizelge 5.17	Ultem'in çeşitli çözücülerdeki Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞}	59
Çizelge 5.18	Ultem'in çeşitli çözücülerdeki hal denklemleri etkileşim parametreleri, χ_{12}^*	59
Çizelge 5.19	Ultem'in çeşitli çözücülerdeki etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{12} (j/cm ³)	60
Çizelge 5.20	Ultem'in, Eşitlik (2.29)'a göre çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından bulunan, çözünürlük parametreleri, δ_2	60



ÖNSÖZ

Bu tezin hazırlanmasındaki her aşamada desteklerini esirgemeyerek yol göstericim olan değerli hocalarım Doç. Dr. Özlem Cankurtaran ve Yrd. Doç. Dr. Merih Serin'e, gerek polimeri A.B.D.'den getirerek gerekse de her türlü karşılaştığımız problemlerde yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Ferdane Yılmaz'a, deneyleri yapmamda yardımlarını esirgemeyen Araş. Gör. Dolunay Şakar'a, SEM ölçümlerine izin veren Prof. Dr. Ahmet Topuz ve ölçümleri yapan uzman Polat Topuz'a ve çalışmama yardımları olan diğer adını hatırlayamadığım kişilere teşekkürü bir borç bilirim.

Saygılarımla,
Fatih ÇAKAR



ÖZET

Ters gaz kromatografisi metodu ile 40-285 °C sıcaklık aralığında heptan, oktan, nonan, dekan, tert-butil asetat, n-butil asetat, izobutil asetat, izoamil asetat, benzen, etil benzen, propil benzen, klor benzen, izopropil benzen ile poli(eter imid) için alıkonma diyagramları incelendi. Diyagramdaki eğim değişimleri ikinci dereceden geçişler olarak kabul edildi. Sonra, poli(eter imid)'in karanlık elektrik iletkenliği çalışıldı. Elektrik iletkenliğindeki sıcaklığa bağlı gözlenen doğrusallıktan sapmalar ikinci dereceden geçişler olarak kabul edildi.

Sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları (Ω_1^∞), Flory-Huggins etkileşim parametreleri (χ_{12}^∞), hal denklemleri etkileşim parametreleri (χ_{12}^*), etkin değişim enerji parametreleri (\bar{X}_{12}), kısmi molar sorpsiyon ısısı ($\Delta\bar{H}_s$), çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar çözünme ısısı ($\Delta\bar{H}_1^\infty$), molar buharlaşma ısısı ($\Delta\bar{H}_v$) hesaplandı ve polimerin çözünürlük parametresi (δ_2) belirlendi.

Sonunda; Ultem filmlerinin elektriksel iletkenliği katkıyla artırıldı. Katkılı ve katkısız filmlerin dc iletkenlik-sıcaklık ölçümleri ile elektriksel karakterizasyonu belirlendi. Taramalı elektron mikroskobu ile katkılı ve katkısız filmlerin morfolojisi gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: İkinci derece geçiş, TGK, Ultem, elektrik iletkenliği, çözünürlük.

ABSTRACT

The retention diagrams of poly(ether imide) for heptane, octane, nonane, decane, tert-butyl acetate, n-butyl acetate, isobutyl acetate, isoamyl acetate, benzene, ethyl benzene, propyl benzene, chloro benzene, isopropyl benzene were obtained by inverse gas chromatography method in the temperature range 40-285 °C. The slope changes on the diagram were accepted as second order transitions. Then the dark electrical conductivity in poly(ether imide) was studied. Observed temperature dependent disorders from linearity in the electrical conductivity were accepted as second order transitions.

The weight fraction activity coefficients of the solvent at infinite dilution, Ω_1^∞ , polymer-solvent interaction parameters for Flory-Huggins theory, χ_{12}^∞ and equation of state theory χ_{12}^* , effective exchange energy parameters \bar{X}_{12} , the partial molar heat of sorption, $\Delta\bar{H}_s$, the partial molar heat of mixing at infinite dilution of the solvent, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar heat of vaporization $\Delta\bar{H}_v$, and solubility parameters, δ_2 were obtained.

Finally, the electrical conductivity of Ultem films were increased by doping. Electrical characterizations were determined the base on dc conductivity-temperature measurements both undoped and doped films. Morphologies of doped and undoped films were examined by scanning electron microscope.

Keywords: Second order transition, IGC, Ultem, electrical conductivity, solubility.

1.GİRİŞ

Polimerlerin ikinci dereceden geçişleri dinamik mekanik ve dielektrik analiz teknikleri gibi farklı teknikler kullanılarak belirlenebilir (Keinath vd., 1978; Wundejlich, 1990; Krevelen, 1997). Bu geçişlerin polimerde tam olarak belirlenmesi polimerin iyi tanınması açısından önemlidir. Bu geçişler polimere kendine özgü özellikler ve değişik kullanım alanları kazandırmaktadır.

Faz geçişlerinin ve polimer çözücü etkileşimlerinin incelenmesi için iyi bir yöntem olan ters gaz kromatografisinin (TGK), ikinci dereceden geçişlerin belirlenmesi için kullanılması çok yeni bir yöntemdir ve bu konuda literatürde sadece birkaç çalışma mevcuttur. Bu çalışmada ilk olarak ikinci dereceden geçişleri belirlemek amacıyla poli(eter imid) (Ultem)'in benzen(B), etil benzen(EB), n-propil benzen(nPB), izopropil benzen(IPB), klor benzen(KB), n-butil asetat(nBA), izobutil asetat(İBA), ter-butil asetat(tBA), izoamil asetat(İAA), n-heptan(H), n-oktan(O), n-nonan(N) ve n-dekan(D) ile etkileşimleri geniş bir sıcaklık bölgesinde(40-285 °C) incelendi. Çizilen alıkonma diyagramından ikinci dereceden geçişler belirlendi. İkinci olarak TGK metodu gibi ikinci dereceden geçişlerin belirlenmesinde yeni bir metod olan iletkenlik ölçümleri (Serin vd., 2003) ile aynı geçişler tayin edildi. Üçüncü olarakta DSC (diferansiyel taramalı kalorimetre) metoduyla ikinci dereceden geçişler belirlendi. Her üç yöntemle bulunan ikinci dereceden geçişler J.Belana (Belana vd., 1998) grubu tarafından farklı metodlarla bulunmuş sonuçlarla karşılaştırıldı.

Polimer-çözücü etkileşimlerini incelemek için birkaç metod vardır. Mebran osmometresi, buhar sorpsiyonu gibi metodları içeren bu teknikler zor ve zaman alan deneylerdir (Gareth ve Price, 1989). TGK'de kullanılan polimer miktarı diğer metodlara göre çok az, yaklaşık birkaç gram kadardır. Formüller eser miktarda çözücü için türetildiğinden dolayı kullanılan çözücü miktarında azdır. Bu nedenle çok az polimer ve çözücü kullanarak, kısa zamanda polimerlerin çözücü ile etkileşimlerini hakkında kantitatif sonuçlar elde edilebilir. Bu çalışmada polimer-çözücü etkileşimlerini incelemek (Smidsrod ve Guillet, 1969) amacıyla Ultem'in B, EB, nPB, IPB, KB, nBA, İBA, İAA, O, N, D ile etkileşimleri dengeye ulaşılmış bölge olan 260-285 °C arasında termodinamik açıdan incelendi. Bu sıcaklık aralığında sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayıları(Ω_1^∞), Flory-Huggins etkileşim parametreleri(χ_{12}^∞), hal denklemi etkileşim parametreleri (χ_{12}^*), etkin değişim enerji parametreleri (\bar{X}_{12}), kısmi molar sorpsiyon ısıları ($\Delta\bar{H}_s$), çözücünün sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları($\Delta\bar{H}_1^\infty$), molar buharlaşma ısıları ($\Delta\bar{H}_v$) hesaplandı. Ayrıca polimerin çözünlülük parametresi (δ_2) belirlendi.

Çalışmanın bir diğer bölümünde saf Ultem'in elektriksel iletkenliği belirlendi. Ultem'in elektriksel iletkenliğini artırmak amacıyla dop maddesi olarak kullanılan tetrabütülamonyum tetrafloroborat ile çeşitli oranlarda karışımları hazırlandı. Hazırlanan filmlerin morfolojisi SEM fotoğrafları ile incelendi. Oluşan polimer/dop filmlerinin katılan dop miktarıyla iletkenlik değişimleri incelendi. Ayrıca dop miktarının polimerin ikinci dereceden bir geçişi olan α geçişinin (camsı geçiş sıcaklığı) üzerindeki etkisi incelendi.



2. TEMEL KAVRAMLAR

2.1 Giriş

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce, bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak, gerek laboratuarda gerekse pratik uygulamalar için hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle, 5000 – 250000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur.

Yapay polimerik maddeler ilk kez geçen yüzyılın başlarında elde edilmişlerdir. İçinde bulunduğumuz yüzyılın başlarında, bu tür maddeler çeşitli amaçlarda kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde yapıldı. Ancak, sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925 – 1935 yıllarında bulunabildi (Baysal, 1994). Günümüzde nüfusun çok hızlı artışı ve buna cevap verebilmek için teknolojinin ilerlemesi sonucunda sentetik polimerik maddeler üretim ve kullanım alanı bakımından çok önem kazanmıştır.

Polimerler katı, sıvı veya çözelti halinde bulunabilirler. Bütün bu durumlarda farklı yapılar gösterirler. Yapı ile ısı, mekanik ve diğer fiziksel özellikleri yakından ilgilidir. Yapıda, polimerin yerel yapısını belirleyen kimyasal formülü yanı sıra, makro yapısını belirleyen morfolojisi de önemlidir. Morfoloji denilince polimerin katı halindeki yapısında kristalin veya amorf bölgelerin varlığı, bunların büyüklüğü, biçimi, yerleşme düzeni ve yapı içindeki dağılımı akla gelir.

2.2 Moleküller Arası Düzen

Katı haldeki bir polimer amorf, kristalin veya yarı kristalin halinde bulunabilirler.

2.2.1 Amorf Yapı

Amorf bir polimer bir spagetti demetine veya daha iyisi canlı bir solucan yığınına benzetilebilir. Yapı içinde polimer molekülleri veya segmentleri sürekli hareket halindedir. Zincirler bir konformasyondan öbürüne gelişigüzel dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Bu tür gelişigüzel sargılı polimerlerde segmental Brownian hareketler çok önemlidir. Sıcaklık arttıkça hareketlilik artar. Polimer türüne göre belli bir sıcaklığın altındaki bu sıcaklık camsı geçiş sıcaklığı (T_g) dır. Polimer segmentleri, biri diğerin geçecek yeterli enerjiye sahip değildir. Yapı donmuş gibi, camsı ve kırılmandır. Böyle bir madde gerilim altında tutulursa

çok az bir gerinim gösterir. Bu da atomlar arası bağların gerilmesi ve bağ açılarının değişmesi sonucudur. T_g sıcaklığının üzerinde ise Brownian hareketler artmış, yapı kauçuğumsu bir hal almıştır. Bu durumda dış kuvvetlerin etkisiyle tersinmez deformasyonlar da gözlenebilir (Pişkin, 1987).

2.2.2 Kristalin Yapı

Düşük moleküllü bileşiklerde olduğu gibi, polimerlerde de kristalin birimler (hücreler) vardır. Kristalin polimerlerde bu birimde atomlar belirli noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmişlerdir. Polimerin kristallenebilme özelliğine bağlı olarak bu birim elemanlar daha büyük, çeşitli biçimlerde yapısal şekiller oluşturmak üzere bir araya gelir ve sonuçta polimerin morfolojisini belirlerler.

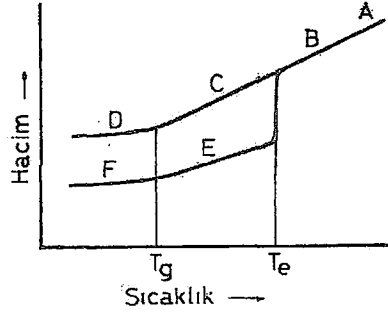
Polimerlerde makroskopik yapının tek bir birim hücreden oluştuğu kristalin yapılara 'tek kristal' adı verilir. Tek kristal polimerler bile %100 kristalin değildir. Polimerler katı halde iken, genellikle kristalin yapı yerine amorf ve kristalin karışımı bir yapı gösterir (Pişkin, 1987).

2.3 Polimerlerdeki Isıl Geçişler

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, öbürü ise camsılaşmadır. Bazı polimerlerde kristallenme önemli bir olay olduğu halde, bazılarında camsılaşma öne geçer. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca, T_e (kristal erime noktası) ve T_g ile belirlenir. Camsı geçiş sıcaklığındaki geçiş bir faz geçişi değildir. Bu geçiş ikinci dereceden (α geçişi) bir polimer geçişi olarak isimlendirilir.

Düzgün bir molekül yapısı gösteren bir organik polimerin hacim-sıcaklık davranışları Şekil 2.1'de verilmiştir. Erimiş halde bulunan sıcak bir polimer soğutulursa, T_e , sıcaklığının biraz altındaki sıcaklıklarda kristallenme başlar ve genellikle bir miktar amorf madde içeren polikristalin bir kütle elde edilir. Organik polimer hızla soğutulursa, polimerin çoğu kristallenmeksizin T_e sıcaklığının altına inilebilir. Bu durumda, termodinamik bakımından yarı kararlı (metastable) aşırı-soğumuş, amorf bir madde elde edilir. Moleküllerin dönüp bükülme hareketleri sürdürüldüğü için polimer sert değildir. Sıcaklık daha düşürülürse,

moleküllerin hareketleri gitgide yavaşlar ve (T_g)'nin altında durur. Şimdi polimer, sert, kırılğan, camsı bir katı durumunu alır.



Şekil 2.1 Kristallenebilir polimerlerde hacim-sıcaklık eğrileri. A sıvı bölgesi, B bir miktar esneklik gösteren sıvı, C kauçuksu bölge, D camsı bölge, E kauçuk, F camsı bir matris içindeki kristaller (Baysal, 1994).

Öte yandan, T_g sıcaklığının üstünde ve altında, kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır. T_g 'nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. T_g ve T_e sıcaklıkları arasında ise, kristaller yumuşak amorf bir ortam içinde bulunur. Amorf kütle kesri büyükse, bu sistem, yumuşak amorf bir matris içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde, kırılğan olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Polimer zinciri çeşitli yapı birimlerinden oluşursa (yinelenen birimleri farklı bir kopolimerde olduğu gibi), düzgün olmayan zincir parçalarının bir kristal örgüsüne yerleşmeleri olasılığı bulunmayabilir. Bu durumda sürekli amorf bir polimer söz konusudur. Böyle bir polimerin hacim-sıcaklık davranışı Şekil 2.1'deki ABCD eğrisini izler. T_g gözlenir, ancak kristallenme belirtisi yoktur.

Bir polimer örneğinin her iki termal geçişi (T_e ve T_g) ya da bunlardan sadece birini göstermesi bu polimerin morfolojisine bağlıdır. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümü ile kristal polimerler ise sadece T_e geçişi gösterir. Polimerlerin çoğu T_e sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde, T_e değerleri düşük ise, T_g değerlerinin de genellikle düşük olduğu; T_e yükseldikçe T_g 'nin de yükseldiği görülür (Baysal, 1994).

2.4 Polimerlerde İkinci Dereceden Geçişler

Bir polimerde sıcaklık azaltılmaya devam edilirse, örnek belki de birkaç tane ikinci geçiş gösterebilir bunlardan baskın olanlar tümüyle değişmeden kalan geçişlerdir. Genel olarak camsı geçiş α geçişi ve birbirini izleyen daha düşük sıcaklıklardaki geçişler ise β, γ, \dots geçişleri diye söylenir. Bunlardan belki de en az üç tanesi T_g altındaki; $0.5 T_g - 0.8 T_g$, $0.35 T_g - 0.5 T_g$ ve daha düşük sıcaklıklarda (4-40 K) görülür (Krevelen, 2000).

Bu geçişlere neden olan durum bir eksen etrafında kıyıdaki grupların dönmesi ya ana zincirde 3-5 metil grubunun ard arda sıralanması ya da ana zincirdeki heteroatomların hareketleridir. Schatzki eten kopolimerleri ve çeşitli homopolimerler için T_g hemen altında meydana gelen Crankshaft etkisini söylemiştir.

2.4.1 Schatzki Crankshaft Mekanizması

Bu polimerlerde baskın geçiştir ve sık sık T_g ile karıştırılır; ve ikinci camsı geçiş sıcaklığı olarak düşünülür. Ürünlerdeki bu geçişlerin alıkonma diyagramlarına etkileri henüz tam belli değildir (Keinath, 1987).

2.4.1.1 Ana Zincir Hareketleri

Burada camsı aşamalarındaki geçişler için iki önemli mekanizma ortaya çıkarılmıştır. Polietilen gibi karbon temelli polimerlerin ana zincir hareketlerinde Schatzki Crankshaft mekanizmasının önemli rol oynadığı düşünülmüştür. Bu mekanizmaya göre ana zincir üzerindeki 1., 2. ve 7.,8. karbon atomları aynı hizaya geldiğinde doğrusal bir eksen oluşturur. Yeterince serbest hacim varsa aradaki 4 karbon ünitesi bağımsız olarak bir dönme hareketi yapar. Bu hareketin olabilmesi için en az 4 karbon ünitesi olmalıdır. Bu dönme hareketine Schatzki Crankshaft hareketi denir.

2.4.1.2 Yan Zincir Hareketleri

Bazı polimerlerde yan zincirde önemli 'foliage' sahiptirler ve bu gruplarda tabii ki kendilerine ait hareketlere sahiptirler.

Ana zincir ile yan zincir arasındaki bir büyük fark polimere dayanıklılık vermesidir. Malzeme darbeye maruz kaldığında düşük sıcaklık ana zincir hareketleri, eşdeğer yan zincir hareketlerinden çok daha iyi enerji absorblar. Bu şartlar altında ana zincir hareketleri enerji absorbladığından, ana zincir kopmalarını engellerler (Sperling, 1986).

2.5 T_g, T_e ve Diğer Geçiş Sıcaklıkları Arasındaki İlişki

Boyer (1973-1985) diğer geçiş sıcaklıkları ile T_g ve T_e arasındaki ilişkiyi tartıştı. Biz burada Boyer'in kesin sonuçlarını vereceğiz.

1) Boyer'in yöntemine göre $T(< T_g)$

Bu sık sık β – geçişi diye söylenir ve genel kural

$$T(< T_g) \approx 0.75T_g \quad (\text{at } 100\text{Hz}). \quad (2.1)$$

Boyer'in ilişkilendirmesi yaklaşık olarak doğru fakat tümüyle amorf ve yüksek T_g 'li polimerler için başarısızdır. Açık olmayan yaklaşımlar belki de bazı temel şeyleri verebilir. Burada yarı-kristalik polimerler için aşağıdaki ilişkiler önerilmiştir.

$$T_\beta \approx 0.8T_g - 40 \approx 0.5T_e - 25 \quad (2.2)$$

Ayrıca;

$$T_\beta + T_g \approx 635 \quad (2.3)$$

Bu eşitlik hem camsı amorf hem de yarı kristal polimerler için kullanılabilir.

2) T_g üzerinde bir likid-likid geçişi T_ρ

3) Yarı kristal polimerlerdeki bir ikinci camsı geçiş

Benzer yarı kristalik polimerler iki camsı geçişe sahip olabilir. Biri daha düşük camsı geçiş ($T_g(L)$) ve biri ise daha yüksek camsı geçiş ($T_g(U)$)'dır. Bazı genel kurallar

$$T_g(U) \approx (1.2 \pm 0.1)T_g(L) \quad (2.4)$$

$$T_g(L) \approx (0.575 \pm 0.075)T_e \quad (2.5)$$

$$T_g(U) \approx (0.7 \pm 0.1)T_e \quad (2.6)$$

4) Bir erime noktası öncesi geçiş (T_{ac})

Bazı yarı kristal polimerler yalnızca T_e 'nin altında bir pik gösterirler. Bu T_{ac} sıcaklığıdır; bu sıcaklık polimer zincirleri içinde katlanmış kristalliklerin meydana gelmesini engeller. Genel olarak kural (Krevelen, 2000).

$$T_{ac} \approx 0.9T_e \quad (2.7)$$

2.6 Ters Gaz Kromatografisi

Normal gaz kromatografi tekniğinde, enjekte edilmiş bilinmeyen bir maddenin özellikleri bilinen sabit fazla etkileşmesinden ortaya çıkarılır. Polimerler, uçucu olmayan özellikleri dikkate alındığında gaz kromatografi ile analiz edilemezler. Ters gaz kromatografisinde ise bilinmeyen sabit fazın özellikleri bilinen enjekte edilmiş maddeyle etkileşmesinden ortaya çıkarılır. (Guillet, 1973; Gray,1977). Normal gaz ve ters gaz kromatografisi arasında teknik açıdan bir fark yoktur. TGK deneyinde polimer durgun faz olarak kromatografik kolona doldurulur. Düşük molekül ağırlıklı çözücü, kolon boyunca akan He gibi bir taşıyıcı gaz içine enjekte edilir. Çözücü, polimer tarafından absorblanma eğilimindedir ve polimere olan ilgilerine göre kolonu farklı zamanlarda terkederler. Çözücülerin kolonda alıkonma zamanlarından, 0°C 'ye düzeltilmiş alıkonma hacmi (spesifik alıkonma hacmi), V_g^0 hesaplanabilir (Bolvari vd., 1989).

$$V_g^0 = Q(t_R - t_A)J273.2/(Tw) \quad (2.8)$$

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

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

Gaz-sıvı kromatografisinde, enjekte edilen mikromoleküler maddeler polimerik sabit faz içinde sonsuz seyreltiklikte çözünürler. Bu yüzden polimer hacim fraksiyonu (v_2) 1'e yaklaşır ve bu konsantrasyonda, çözünmeye ait termodinamik özelliklerin eldesi mümkündür.

Böylece karışmadan hem önceki hem de sonraki çözücü-çözücü etkileşiminin etkisi ortadan kalkmıştır.

Çözücünün sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesri aktivite katsayısı, (Ω_1^∞) ile V_g^0 arasında aşağıdaki eşitlik vardır.

$$\ln \Omega_1^\infty = \ln(273.2R/V_g^0 P_1^0 M_1) - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (2.9)$$

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

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

$$\Delta \bar{H}_s = -R \frac{\partial(\ln V_g^0)}{\partial(1/T)} \quad (2.10)$$

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

$$\Delta \bar{H}_1^\infty = R \frac{\partial(\ln \Omega_1^\infty)}{\partial(1/T)} \quad (2.11)$$

bağıntısıyla bulunabilir.

Çözücülerin molar buharlaşma ısıları $(\Delta \bar{H}_v)$ bu sıcaklık aralığında

$$\Delta \bar{H}_v = \Delta \bar{H}_1^\infty - \Delta \bar{H}_s \quad (2.12)$$

bağıntısı bulunabilir.

2.7 Flory Huggins Teorisi

Polimerlerin çözücülere karşı davranışları karakteristiktir ve düşük molekül ağırlıklı maddelerinkinden farklıdır. Sistemin termodinamik davranışı bazı modellerle tarif edildiğinde, TGK verileri modelin parametrelerini hesaplamak için kullanılabilir.

$v_2 \rightarrow 1$ limit durumunda Flory-Huggins teorisine göre Flory-Huggins etkileşim parametresi χ ve V_g^0 arasındaki ilişki aşağıdaki şekilde formüle edilebilir.

$$\lim_{v_2 \rightarrow 1} \chi = \chi_{12}^{\infty} = \ln(273.2Rv_2/V_g^0 P_1^0 V_1^0) - 1 - P_1^0 (B_{11} - V_1^0)/RT \quad (2.13)$$

Burada v_2 polimerin spesifik hacmidir.

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

2.8 Hal Denklemi Teorisi

Basit Flory-Huggins teorisi zincir moleküllerinin karışmasına bağlı olarak χ 'ın konsantrasyon bağımlılığını, karışımdaki negatif hacim değişikliklerini, düşük kritik çözünme sıcaklıklarının oluşumunu açıklayamaz (Gray, 1977).

Prigogine grubunun çalışmalarına dayanan yeni çözelti teorileri, Flory ve Patterson tarafından polimer çözeltilerine başarıyla uygulanmıştır. Bu teoriler, bütün moleküllerin likid durumda bir serbest hacimleri olduğu ve polimer zincirleri ile çözücü moleküllerinin serbest hacimleri arasında büyük bir fark olduğunu varsayar. Daha küçük çözücü molekülleri polimer moleküllerinden çok daha genleşmiş durumdadırlar. Bu yüzden çözücülerin daha büyük serbest hacimleri vardır. Serbest hacim teorilerinin temel varsayımı, bütün likidlerin, amorf polimerlerin ve bunların karışımlarının, sadece indirgenmiş basınç, hacim ve sıcaklığın bir fonksiyonu olan indirgenmiş haller eşitliğine uymasındır. Bu indirgenmiş parametreler, gerçek P , V , T 'nin, P^* , V^* , T^* karakteristik parametrelere oranlarıdır.

$$\tilde{P} = \frac{P}{P^*} ; \quad \tilde{V} = \frac{V}{V^*} ; \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad (2.14)$$

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

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial V}{V} \left(\frac{1}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_p \quad (2.15)$$

$$\beta = - \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T \quad (2.16)$$

Bu indirgenmiş parametreler ile α arasında şu bağıntılar verilmektedir;

$$(\tilde{V}^{1/3} - 1) = (\alpha T/3)/(1 + \alpha T) \quad (2.17)$$

$$\tilde{T} = T/T^* = (\tilde{V}^{1/3} - 1)/(\tilde{V}^{4/3}) \quad (2.18)$$

$v_2 \rightarrow 1$ limit durumunda serbest hacim teorisine göre etkileşim parametresi χ ve V_g^0 arasındaki ilişki ise (2.19) eşitliği ile verilir.

$$\lim_{v_2 \rightarrow 1} \chi = \chi_{12}^* = \ln \left(\frac{273.2 R V_2^*}{V_g^0 V_1^* P_1^0} \right) - 1 - \frac{P_1^0}{RT} (B_{11} - V_1) \quad (2.19)$$

Burada, V_1^* çözücünün karakteristik hacmi, V_2^* ise polimerin karakteristik hacmidir. Eğer (2.13) ve (2.19) eşitliklerindeki gerekli ihmaller yapılırsa χ_{12}^* ile χ_{12}^∞ arasında

$$\chi_{12}^* - \chi_{12}^\infty \cong \ln(\tilde{V}_1/\tilde{V}_2) \quad (2.20)$$

kadar bir fark vardır. Etkin değişim enerji parametresi \bar{X}_{12} ile χ_{12}^* arasında ise aşağıdaki eşitlik mevcuttur.

$$RT\chi_{12}^* = P_1^* V_1^* \left[\left(3\tilde{T}_1 \ln \frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}_2^{1/3} - 1} + \tilde{V}_1^{-1} - \tilde{V}_2^{-1} \right) + \tilde{V}_2^{-1} (\bar{X}_{12}/P_1^*) \right] \quad (2.21)$$

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

$$P_1^* = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_v T \tilde{V}_1^2 \quad (2.22)$$

$$\gamma = \frac{\alpha}{\beta} \quad ; \quad \gamma = \left(\frac{\partial P_1}{\partial T} \right)_v \quad (2.23)$$

ise (2.22) eşitliği

$$P_1^* = \gamma T \tilde{V}_1^2 \quad (2.24)$$

şeklini alır.

2.9 Çözünürlük Parametreleri

Termokimyasal olarak, karışma serbest enerjisi sıfırdan küçük ise çözünme olur. Serbest enerji;

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.25)$$

eşitliğiyle verilir. Burada

ΔH = Entalpi değişimi,

ΔS = Entropi değişimi

T = Deney sıcaklığı (K) dir.

Sıvı halde, küçük molekül ağırlıklı bir çok organik madde çiftleri oda sıcaklığında her oranda birbirleri ile karışabilir. Polar olmayan sıvıların çözünürlükleri, bileşenlerin, kohezif enerji yoğunluklarının (K.E.Y) karşılaştırılması ile incelenebilir (Baysal, 1994). K.E.Y değeri, bir birim hacimdeki sıvının buharlaşma enerjisi olarak tanımlanır.

$$\delta^2 = K.E.Y = \frac{\Delta E_{buh}}{V_1} = \frac{\Delta \bar{H}_v - RT}{V_1} \quad (2.26)$$

ΔE_{buh} = Molar buharlaşma enerjisi,

$\Delta \bar{H}_v$ = Molar buharlaşma entalpisi,

V_1 = Sıvının molar hacmidir.

K.E.Y sıvı moleküllerini birbirinden ayırmak için aşılması gereken moleküller arası çekim kuvvetlerinin bir ölçüsüdür.

K.E.Y değerleri birbirine eşit, polar olmayan iki sıvı karıştırıldığında, genellikle karışma ısısı sıfır olur; elde edilen çözelti Raoult kanununa uyar. K.E.Y'i yüksek olan bir sıvı, K.E.Y'i düşük bir sıvı ile karıştırılırsa, genellikle karışma ısısı endotermik olup, Raoult kanunundan pozitif sapmalar gözlenir.

Polar sıvıların çözünürlük davranışlarını sadece K.E.Y kavramı ile açıklama olanağı yoktur. Polar sıvı çiftlerinin karışması genellikle ekzotermik bir olay olup, Raoult kanunundan negatif bir sapma söz konusudur.

2.9.1 δ 'nın Belirlenme Yöntemleri

2.9.1.1 Viskozite ve Şişme Deneyleri ile

Bir polimer molekülü küçük molekülü bir likidde çözüldüğü zaman katı ve amorf halde işgal ettiği hacimden genellikle daha geniş bir hacim kaplar, dolayısıyla çözeltinin viskozitesi de artar. Polimer ile çözücü aynı δ değerine sahip olduğu zaman polimer molekülü maksimum hacme ulaşacak dolayısıyla çözeltinin viskozitesi de maksimum olacaktır (Rodrigues, 1970).

Bir polimerin çeşitli çözücülerdeki aynı konsantrasyonlu çözeltilerinin viskoziteleri ölçülerek polimerin δ_2 çözünürlük parametresi tayin edilebilir. Yani viskozitesi en yüksek olan çözeltinin çözücüsünün çözünürlük parametresi, polimerin çözünürlük parametresi olarak alınır.

Polimer çapraz bağlı ise, maksimum şişmenin olduğu çözücünün δ değeri, polimerin δ değeri olarak kabul edilerek çözünürlük parametresi tayin edilebilir.

2.9.1.2 Grup Katkıları Yoluyla

Bu yöntem sadece güçlü polimer-çözücü etkileşimleri olmadığı zaman yararlıdır. Bu metoda göre δ_2

$$\delta_2 = \frac{d \cdot \sum E}{M} \quad (2.27)$$

ifadesiyle verilir. Burada,

E = Polimerin tekrarlanan grubunda mevcut grupların molar çekim sabitlerini,

M = Yinelenen birimin molekül ağırlığını,

d = Polimerin yoğunluğunu gösterir

2.9.1.3 Gaz Kromatografisi ile

Hildebrand - Scatchard ve Flory teorisinin birleştirilmesi ile,

$$\chi_{12}^{\infty} = \frac{V_1}{R \cdot T} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (2.28)$$

elde edilir. Burada,

χ_{12}^{∞} = Flory Huggins termodinamik etkileşim parametresi

V_1 = Çözücü molekülünün molar hacmi,

δ_1 = Çözücü molekülünün çözünürlük parametresi,

δ_2 = Polimerin çözünürlük parametresidir.

Parantez içindeki terim tekrar açılıp yeniden düzenlenirse,

$$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^{\infty}}{V_1} \right) = \left(\frac{2\delta_2}{RT} \right) \delta_1 - \left(\frac{\delta_2^2}{RT} \right) \quad (2.29)$$

Eşitliği elde edilir.

$\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi_{12}^{\infty}}{V_1} \right)$ ile δ_1 arasında çizilen grafiğin eğim ve kesim noktasından polimerin çözünürlük parametresi δ_2 , bulunabilir.

3. POLİMERLERİN ELEKTRİKSEL İLETKENLİKLERİ

Polimerler sahip oldukları π elektronlarından dolayı alçak enerjili optik geçiş, alçak iyonlaşma potansiyelleri ve yüksek elektron eğilimleri gibi alışılmamış elektronik özellikler gösterirler. Yük-transfer ajanları (katkılar) polimerin oksitlenmesini ve indirgenmesini etkiler ve bu şekilde yalıtkan bir polimer, pek çok durumda, metalik iletkenliğe yakın olacak şekilde iletken bir polimere dönüştürür. İletken polimerler, farklı bilimsel problemleriyle önemli bir araştırma alanı ve ticari uygulamalar için iyi bir potansiyel taşıdığını ortaya koymuştur.

İletken polimer araştırmalarının ilk aşamalarında iki anahtar gelişme yüksek kaliteli poliasetilenin (PA) filmlerin keşfydi ve bu filmlerin donör veya akseptör elektronlarıyla katkılanabilmesi sonucunda iletkenlik seviyelerinin (~ 1000 S/cm), bazı metallerin iletkenlik seviyelerine yaklaştığının keşfedilmesiydi. Katkılanmış poliasetilenin iletkenliği, organik bir sistemin yani oldukça düzenli organik yük-transfer kristallerinin sahip olduğu yüksek iletkenlik değerleriyle karşılaştırılabilecek düzeydedir. Bu karşılaştırma, yüksek derecede düzensizlik içeren poliasetilen ve diğer bir çok polimer için yüksek iletkenliğin imkansız olmadığını göstermesi nedeniyle önemlidir. Bu çalışmaların önemli hedefi, yarı iletkenler veya metallerin elektronik özellikleri ile polimerlerin işlenebilirliği ve diğer çekici özelliklerinin bir araya getirilebilmesidir.

Poliasetilen üzerine yapılan hem teorik hem de deneysel çalışmalar çok yararlı bilgiler elde edilmesini sağlamıştır. Poliasetilenin elektrokimyasal olarak katkılanabilirliği 1979'da kanıtlandı. Böylece bu çalışmalar, şarj edilebilir bataryalarda elektrot olarak iletken polimerlerin kullanımına önemli derecede büyük ticari ilgi nedeniyle genişletilmiştir. Poliasetilen üzerine teorik ve deneysel çalışmalar büyümektedir. Geçen yirmi otuz yıllık sürede pek çok yararlı teorik çalışmalar polienler (poliasetilendeki oligomerler) üzerinde gerçekleştirilmiştir. Özellikle ilk zamanlarda yapılmış çalışmalarda bu bilgiler göz önünde tutulmuştu. Bu çalışmalarda bir çok önemli ve tarafsız görüşler elde edilmiştir.

1979'daki bir keşifle önemli bir ilerleme kaydedildi. Bu keşif poli(p-fenilen)'in de katkılamayla yüksek iletkenliğe sahip olabilmeydi. Bu da gösterdi ki poliasetilen tek değildi ve bu poli(p-fenilen sülfid), polipirol içeren poliaromatik temelli yeni iletken sistemlere götürdü. Şekil 3.1'de poliasetilen, poli(p-fenilen) ve poli(p-fenilen sülfid) ile diğer materyallerin iletkenlikleri karşılaştırılmıştır. Katkılanmış poli(p-fenilen) ve katkılanmış poliasetilenin deneysel davranışı arasındaki benzerlik katkılama ve transport teorilerinin geliştirilmesi gerekliliğini ortaya koymuştur.

Diğer önemli bir gelişme de iletken polimer çözeltilerinin keşfedilmesiydi. İlk sistem AsF_5 (kuvvetli bir oksitleyici) ile katılanmış ve AsF_3 çözeltilisinde çözünmüş poli(p-fenilen sülfid) idi. Gelecekteki ürünler için iletken polimerlerin üretilmesi ve şekillendirilmesi gerektiğinden kompozit ve blendler de araştırılmaya başlandı.

Poliasetilen için hala anlaşılmamış pek çok konu olmasına rağmen, katılanmamış polimerlerin elektronik yapılarının teorik olarak anlaşılmasında çok önemli aşamalar kaydedilmiştir. Çeşitli konjuge polimerlerin, iyonizasyon potansiyeli, optik spektra ve fotoemisyon spektrası gibi çeşitli özelliklerini tahmin edebilmek için farklı teorik tekniklere başvurulmaktadır. İyonizasyon potansiyeli özellikle önemlidir, çünkü bu belli bir akseptör elektronun polimer zincirini iyonize edip etmediğini belirler. Katılanmış polimerler üzerine yapılan teorik çalışmaların çoğu, polimer zincirlerindeki yüklü kusurlar üzerine yoğunlaşmıştır. Bu kusurlar elektronik yapıda ve ana zincir geometrisinde son derece önemli değişiklikler yaratırlar. Teorik çalışmaların çoğunun poliasetilen üzerine yoğunlaşmış olmasına rağmen, diğer polimer bileşiklerindeki yüklü kusurlarla ilgili çalışmalar artmaya başlamıştır (Kroschwitz, 1988).

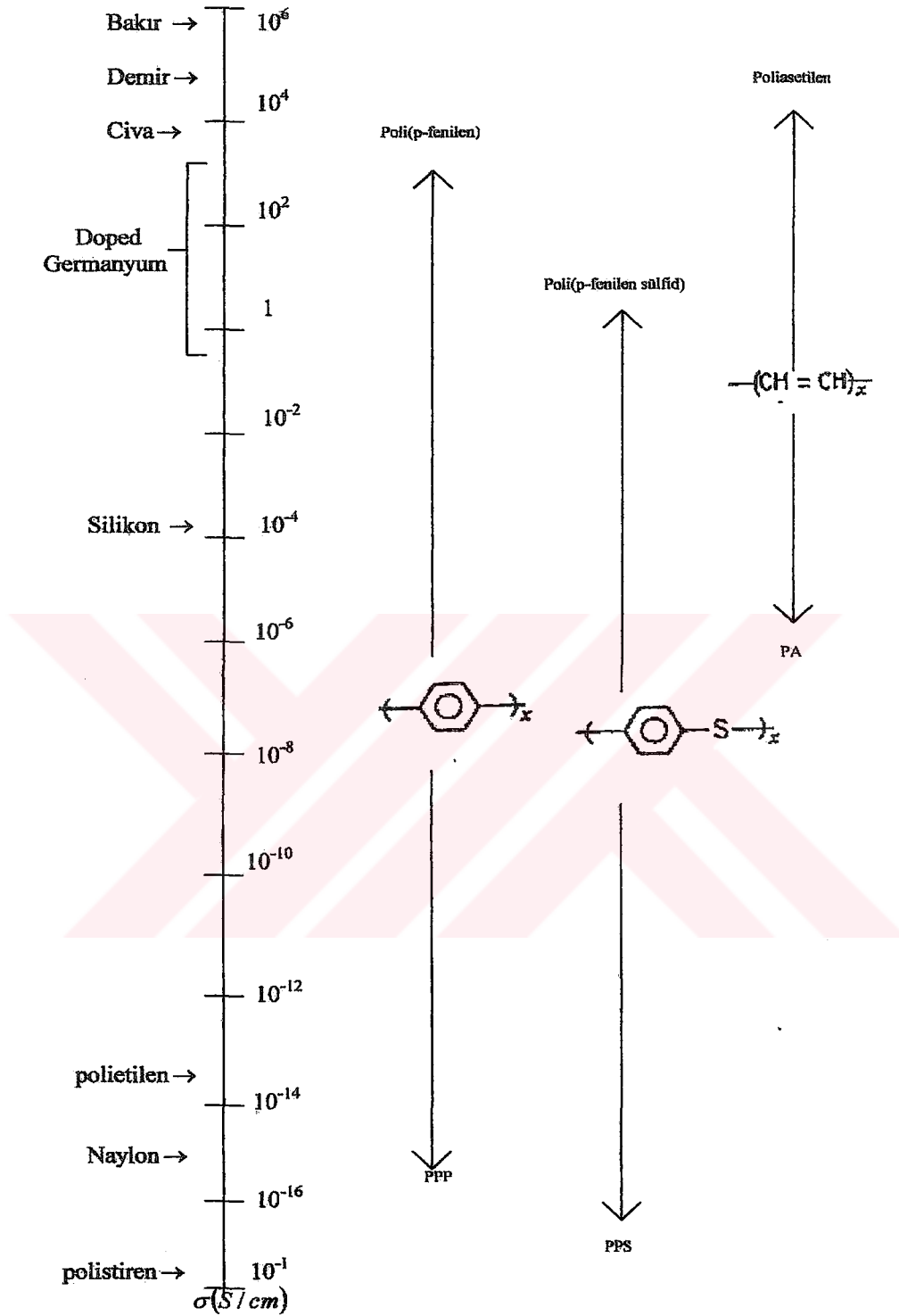
3.1 Polimerlerin Özellikleri

Polimer malzemeler, bölgesel yapılarında değişikliklerin yapılabilmesi ve sentezlenebilmesi nedeniyle tektir. Bu malzemeler, amorf, kristal veya kristal ve amorf yapıda bulunabilirler.

Polimer zincirleri arasındaki etkileşim zayıftır. Polimer zincirleri farklı şekillerde yer alabilir ve mekanik olarak zincirlerin şekilleri değiştirilebilir. Yalnız, polimer zincirleri ile kimyasal birimler tek bir uzaysal düzene sahip değildir. Polimerler, bir çok malzeme gibi bir tek molekül ağırlığına da sahip değildirler. Dağılım fonksiyonu yerine ortalama molekül ağırlığı ile tanımlanırlar.

Düzenli yapıya sahip, kovalent ve iyonik bağ yapısına sahip organik olmayan malzemelere karşın polimerler, zayıf bağlara ve düzensiz yapıya sahip malzemelerdir. Düzenli, güçlü bağlara sahip malzemelerden (silisyum ve elmastaki karbon); zayıf, düzensiz yapıya sahip malzemelere ve zayıf bağlara sahip uzun zincirli polimerlere kadar olan bütün malzemelerin elektriksel özellikleri araştırılabilir.

Kovalent bağa ve hareketli atomlara sahip silisyumun bant yapısı, izinli elektron enerji seviyesi ile tanımlanır. Enerji seviyeleri geniştir, çünkü atomlar arası etkileşimler güçlüdür ve atomlar düzenli bir aralığa sahiptirler (Şekil 3.2 (a)).



Şekil 3.1 AsF_5 ile iletkenliği artırılmış poliasetilen, poli(p-fenilen) ve poli(p-fenilen sülfid) ile bilinen materyallerin iletkenliklerinin karşılaştırılması (Kroschwitz, 1988).

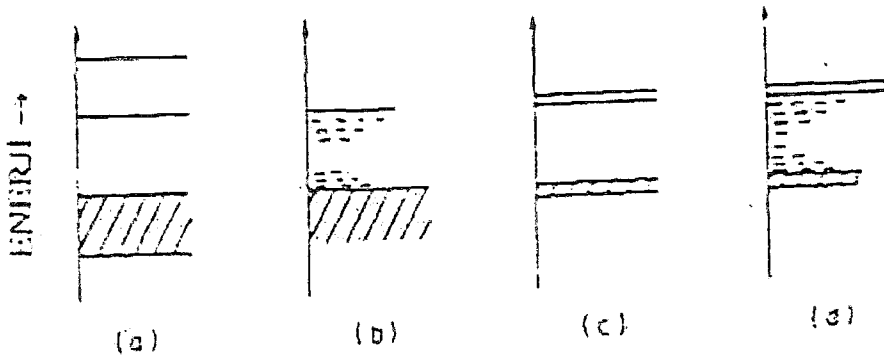
Düzensiz yapıdaki kovalent bağlı malzemelerin iletkenlik bandında, izinli enerji seviyeleri vardır ve yük taşınımı izinli enerji seviyelerinde oluşmaktadır (Şekil 3.2(b)) (Mott, 1979).

Moleküler kristallerde, örneğin antrasinde, moleküller arası etkileşimler güçlüdür. Gerçekte orbitallerin karışık bir durumda olduğu ve bağların oluşumu düşünüldüğünde yeni bir bant yapısı tanımlanmıştır. Bu bant yapısında moleküller arası uzaklıklar büyük ve kristalin enerji bantları birbirine yakındır (Şekil 3.2(c)).

Son olarak (Şekil 3.2(d))'de, düzensiz yapıdaki moleküler malzemeler veya polimerler bir bant yapısına sahip olmayabilirler. Birçok izinli dipol seviyelerinin düzensizce birleşmesiyle moleküler seviyeler ve moleküler iyon seviyeleri oluşabilir. Böylelikle birçok geçiş özellikleri düzensiz moleküler malzemeler için tektir. Polimerler için bazı özelliklerin tanımlanması, moleküler iyon seviyelerinin ve farklı polarizasyon bölgelerinin varlığı nedeniyle zordur.

Serbest yükler, moleküler iyon olarak kalabilir, polar bölgede kalabilir veya enerji seviyelerinin ortasındaki bölgenin polarizasyonu nedeniyle bu bölgede de kalabilirler.

Polimerlerin yapısı üç bölümden oluşmaktadır (Seanor,1976). Birinci bölüm, temel kimyasal bileşimin olduğu bölümdür. Polimerlerin değişmeyen ve tekrar olmayan kısmı olan monomerler, polimerlerin hareketlerine karar verir. Polimer yapısının ikinci bölümü, monomer birimlerinden başlayarak dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümü polimerleşme olarak adlandırılır. Polimer yapısının üçüncü ve son bölümü, büyük boyutlu, uzun polimer zincirleri çok sayıda aynı atom veya gruplardan oluşan tekrarlanan birimlerden meydana gelir. Makromoleküllerin içinde bulunan böyle tekrarlanan gruplara monomerik birimler denir.



Şekil 3.2 Düzenli ve düzensiz yapıdaki malzemelerde geçiş (a) kovalent, düzenli, (b) kovalent, düzensiz (c) molekülleri düzenli ve (d) molekülleri düzensiz (Seanor,1982).

Bütün bu bilgilere ek olarak sayısal bilgi de verilebiliriz; 10^6 moleküler ağırlıklı bir polimer 1cm^3 ' de $12 \cdot 10^{18}$ sonlu gruba sahiptir. $10^{-17} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ iletkenlikte ve $10^{-5} \text{cm}^2/\text{V.s}$ mobiliteye sahip bir polimer 1cm^3 ' de yalnızca 10^8 hareket eden serbest yüke sahip olur (Seanor,1982).

3.2 Elektriksel Bozulma

Malzemede fiziksel çatlama veya kırılma ve akımın aşırı akmasının dışında; denge durumunda, uygulanan gerilim malzemede korunamadığı müddetçe elektriksel bozulma meydana gelir. Malzemenin bozulmasında uygulanan gerilim stresi “gerilim bozulması” olarak bilinmektedir. Bozulmadaki gerilimin gradienti, dielektrik güç veya elektriksel güç olarak bilinir ve birimi kV/mm 'dir

Malzemenin bulunduğu koşullar ve malzemenin karakteristikleri çeşitli bozulma yöntemlerini belirler. Bunlar; özden bozulma, ısıl bozulma, yapısal bozulma, yükün boşalmasına bağlı bozulma ve elektrokimyasal bozulmalardır. Malzemenin bazı koşullar altında kullanımı, malzemenin özelliklerini tayin etmek için gereklidir. Çünkü, bu koşullar plastiğin gerilim performansını etkileyebilir. Bu faktörler şunlardır; malzemenin geometrisi ve kalınlığı, zaman, elektriksel yükün bozulması, dallanma, sıcaklık, frekans, nemlilik ve termal yaşlanma.

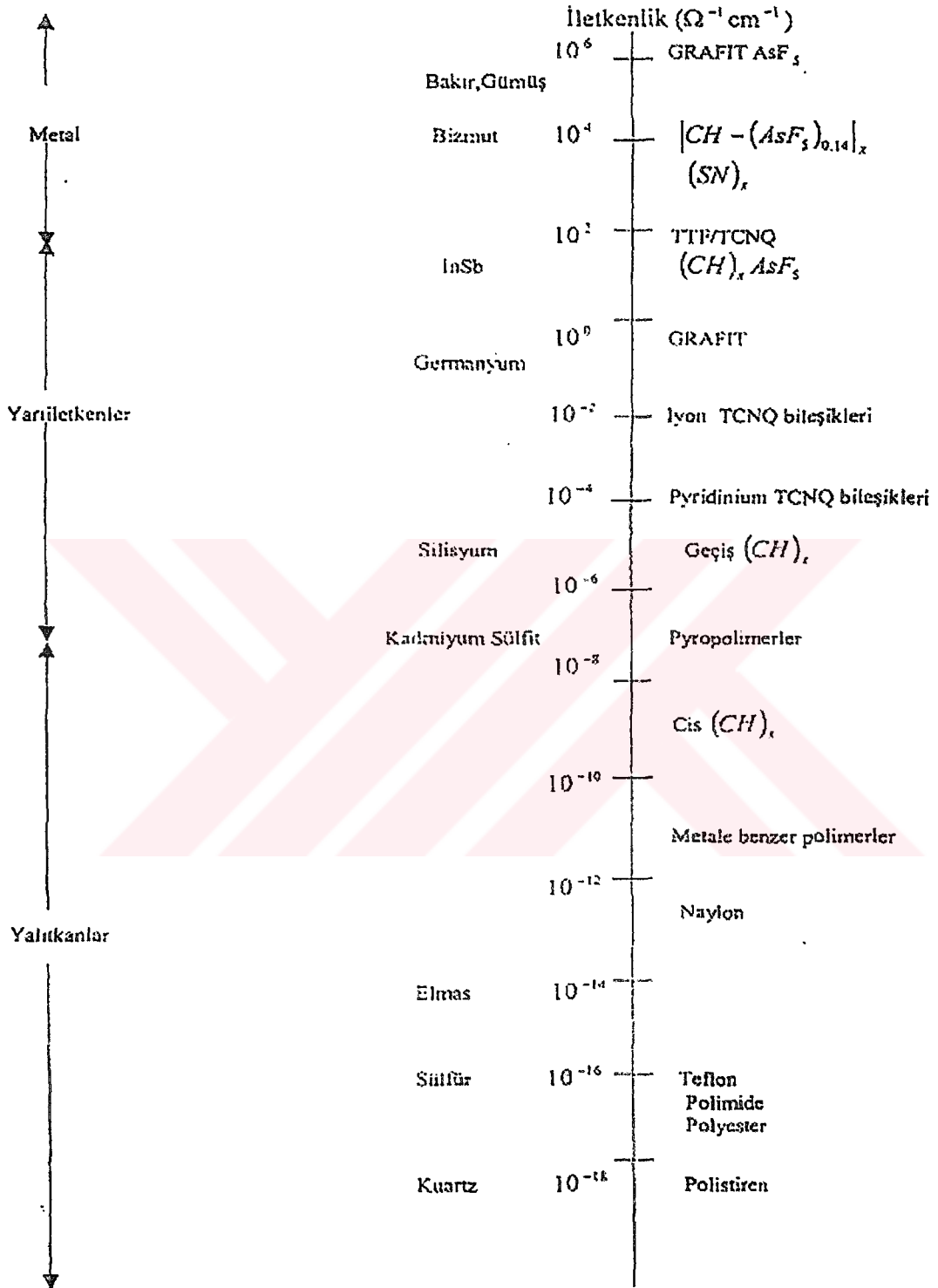
3.3 Direnç ve İletkenlik

Elektriksel dayanımı etkileyen faktörlere direnç ölçümleri ile karar verilir. Ayrıca direnç ölçümleri, polimer malzemelerinin temel karakteristiklerinin araştırılmasında yararlıdır. Şekil 3.3'de bazı malzemelerin iletkenlikleri gösterilmiştir.

Yalıtkanlık direnci; iletkenlerin geometrisi dikkate alınmaksızın veya elektrotlar arasında, malzemenin ölçülen d-c direnci olarak tanımlanır. Yalıtkanlık direnci, yüzey ve hacim direncinin birleşimidir.

Bir yalıtkana gerilim uygulandığında, akım akışı üç şekilde meydana gelebilir. 1) küçük numunelerde birkaç saniye devam eden kapasitans yükleme akımı, 2) uzun sürede yavaşça yok olan fakat birkaç saat için pratikte önemli olan soğurma akımı, 3) teoride önemli olan, pratikte ise az önemli olan elektron akımı veya zamanla düzenli olarak sabit olan iyon akımı. Gerilimin etkisi ortadan kaldırılırsa, kapasitans yükleme akımı düşer buna karşın soğurma akımı uzun süre etkin kalabilir. Elektriksel olarak zayıf veya nemli plastiklerde, düzenli, büyük ve sabit iyonik akım akışı görülür fakat düzenli küçük soğurma akımı görülmeyecek kadar ufak bir değerdedir.

Direnç ölçümlerinde, diğer önemli faktörler gerilim, sıcaklık, ısıl yaşlanma ve nemdir.



Şekil 3.3 Malzemelerin iletkenlikleri (Seanor, 1982)

3.4 Polimerlerde Elektriksel İletkenlik

Elektriksel iletkenlik ölçümleri; basit ölçümler olan akımın zamana, sıcaklığa, basınca ve gerilime bağlı ölçümlerini içermektedir. Elektriksel iletkenlik, fiziksel olarak polimerlerde de gerçekleşebilmektedir. Elektriksel iletkenlik, sıcaklıkla eksponensiyel olarak değişmektedir. Elektriksel iletkenlik, zamanın ve elektriksel alanın fonksiyonudur.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = f(\text{zaman, elektrik alan}) \quad (3.1)$$

Burada; σ , iletkenlik; σ_0 , iletkenlikteki ilk durum; E_a , aktivasyon enerjisi; k , Boltzman sabiti ve T , sıcaklıktır. Aktivasyon enerjisindeki değişikliğe camsı geçiş sıcaklığı ile karar verilebilir. Bu durumda, katkı maddesi olmadan oluşan yük taşıyıcılarının meydana gelmesini göstermek için katı hal fiziğinde tanımlanan klasik yarı iletkenlikler teorisinden yararlanılabilir.

Bu açıklama şunun içindir; yük taşıyıcıları ve oluşum mekanizması polimerler için özendir. Ayrıntılı pek çok çalışma, bu açıklamanın çok detaylı soruları için yol gösterici olmuştur. Bu çalışmalar sonunda doğrusal olmayan akım-gerilim karakteristikleri gözlenmiştir, elektrotların etkileri ve bazen de zamanla tersinir olmayan değişkenlikler görülmüştür (Seanor,1982).

Kristalin polimerlerde önemli düzen vardır ve bant teorisi düzenli maddelerde geçerli olduğu için kristalin polimerlerde de uygulanabilir. Fakat, deneyler sonucunda amorf polimerlerde bant teorisinin geçerli olmadığı görülmüştür. Klasik bant teorisinde geçerli olan iletkenliğin hoplama (sıçrayış) mekanizması amorf polimerlerde gözlemlenememiştir. Bundan dolayı, bu tür polimerlerde, hem örgü bozukluklarının hem de katkıların yasak bant içerisinde safsızlık seviyeleri oluşturduğu düşünülmektedir. Bu durumda klasik bant teorisi Mott ve Davis'in teorisi ile uygunluk göstermektedir. Sonuç olarak, amorf polimerlerde safsızlık seviyeleri birleşik daha dar bir bant oluşturabilir ve geçişler bu seviyelerden olabilir (Mamedov, 2001).

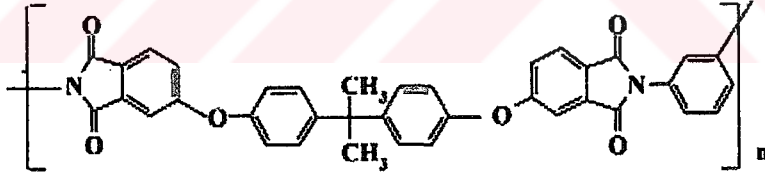
4. DENEYSEL KISIM

4.1 Ultem'in Özellikleri

1982 yılında, General Electric CO.'nin Pittsfield, Mass. Laboratuvarlarında Ultem adı verilen poli(eter imid)'ler üretildi. Bu polimer bisfenol-A ile 4-nitrafthalimid ve m-fenilendiamin'den hazırlanır. Bu polimer molekülünde yinelenen aromatik imid birimleri, aromatik eter birimleri ile bağlanmıştır. Elde edilen polimerin oynak bağları nedeni ile ısı akışkanlığı karakteristikleri uygun olduğu gibi, mühendislik plastiklerinin özelliklerini gösterecek sertlikte bir materyal sağladığı söylenebilir. Ana zincirdeki aromatik yapı eter ve imid grupları ile bağlanmıştır. Bu nedenle, ısı ve alevlenmeye karşı dayanıklıdır. Son derece kuvvetli olan polimerin çekme kuvveti 15.000 psi, bükülme (flexural) kuvveti ise 21.000 psi'dir. Bükülme modülü 480.000 psi olarak ölçülmüştür. Bu sonuçlar, dolgunsuz amorf bir termoplastik reçine için olağanüstü özellikleri belirtir.

Termal kararlılığı çok yüksek olan poli(eter imid)'ler 170 °C'nin üstündeki sıcaklıklarda sürekli olarak kullanılabilir. Yüksek sıcaklıklarda üstün elektriksel özelliklerini de korurlar.

Ultem erimiş halde kolayca işlenebildiği gibi enjeksiyonla kalıplama ve ekstrüzyon işlemlerine de yatkındır (Baysal 1994).



Şekil 4.1 Ultem polimeri

4.2 Geliştirilmiş Kompozitlerde Ultem

İlerletilmiş organik-matrix kompozitlerin pek çoğunda Ultem'den yararlanılmaktadır. Spesifik dayanıklılığı ve spesifik modilite yoğunluğu oranları; örneğin karbon-fiber güçlendirilmiş kompozitleri gibi yapıların bükülmezliği alüminyum alaşımlarına benzer. Alüminyumun yoğunluğa 2,7 Ultem'in ise 1,5 olmasına rağmen bu performansı başarır. Bu yüzden yüksek performanslı bu ürünler için bir çok dinamik üründe (uçak kanadı, helikopterler, füzeler, uzay taşıtları ve uydularda) yüksek-hızlı endüstriyel ürünler örneğin robot, dokuma tezgahları, spor ürünleri, otomobil performans ürünleri ve bir çok diğer ürünler için kullanım alanları bulundu. Genellikle hiçbir nedeni olmamasına karşın geliştirilmiş kompozitlerin orta sınıf ürünlerine

prepreg denir. Bu prepreg kıvrılmış ya da çoklu yönlendirilmiş şekildedir (Vallance ve Kruglov).

4.3 Ters Gaz Kromatografisi Ölçümleri

4.3.1 Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada çözücü olarak analitik saflıkta Merck malı B, EB, nPB, KB, IPB, IAA, nBA, IBA, tBA, H, O, N, D kullanıldı. Ayrıca polimer olarak General Electric CO. malı poli(eterimid) kullanıldı. Destek katısı olarak Merck malı, asitle yıkanmış ve dimetilchlorosilan ile silanize edilmiş AW-DMCS Chromosorb W kullanıldı. Kolon uçlarını kapatmak için ise Alltech malı silanize cam yünü kullanıldı.

4.3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

4.3.2.1 Gaz Kromatografi Cihazı

Bir gaz kromatografi cihazı genel olarak beş kısımdan oluşur. Bu çalışmada Hewlett-Packard 5890 Model,Seri II gaz kromatografi cihazı kullanılmıştır.

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

4.3.2.1.1 Taşıyıcı Gaz

Taşıyıcı gaz olarak genellikle azot, hidrojen, argon, helyum veya karbondioksit kullanılır. Taşıyıcı gazın kolon dolgusu ile ve sabit sıvı faz ile reaksiyona girmemesi ve ayrıca hidrojenasyon gibi özel amaçlı uygulamalar haricinde analiz edilecek karışım veya çözücü ile de reaksiyona girmemesi gerekir.

Kullanılacak taşıyıcı gaz, dedektörün türüne göre seçilir. Isıl iletkenlik dedektöründe hidrojen ya da helyum gibi ısıl iletkenliği yüksek gazlar, alev iyonizasyon dedektöründe molekül ağırlığı yüksek bir taşıyıcı gaz kullanılır.

Taşıyıcı gaz, regülatörler yardımıyla basıncı düşürülerek içinde bulunduğu silindirde sabit akış hızında (yaklaşık 10-100 mL/dak.) kolon sistemine gönderilir. Isı programlaması

yapılan çalışmalarda sıcaklık arttıkça gaz viskozitesi ve kolon direnci artacağından taşıyıcı gaz akış hızı azalır.

Taşıyıcı gaz içinde bulunabilecek çok az miktardaki istenmeyen su, içinde moleküler elek bulunan bir filtreden geçirilmek suretiyle tutulur. Gazın hızı alttan gaz girişi olan bir büret (flow metre) içine sabun çözeltisi koyup bir kronometre ile sabun kabarcıklarının hızı ölçülerek saptanır.

4.3.2.1.2 Örnek Giriş Kısım

Örneğin sisteme verilmiş yöntemi, örneğin gaz, sıvı veya katı oluşuna göre farklılık gösterir. Gaz örneklerinin verilmesinde özel vana sistemleri veya özel şırıngalar kullanılır. Sıvı örnekler genelde enjektörle verilir. 0,1 mikrolitre kadar küçük miktarları sisteme hassasiyetle verebilen enjektörler vardır. Katı örnekler erime noktalan düşükse ısıtılmış bir enjektörle veya uygun bir çözücüde çözüldükten sonra enjekte edilirler. Katı madde çözünmüyorsa temel olarak bozundurulup bozunma ürünlerine bakılır.

Septum, örnek giriş kısmının en önemli parçalarından biridir. Görevi, örneğin enjektörle cihaza girmesini sağlamak ve kendi kendine kapanarak örneğin dışarı çıkmasını engellemektir. Giriş kısmının tümü özel olarak ısıtılmış olup, verilen örneğin kendi kendine çabucak buharlaşmasını sağlayacak şekilde çalışır. Buharlaşan örnek taşıyıcı gaz tarafından kolona taşınır.

4.3.2.1.3 Destek Katısı

Durucu faz, bir film tabakası halinde destek katısı üzerinde taşınır. Destek katısı şu özelliklere sahip olmalıdır.

- Tanecik şekli ve büyüklüğü düzgün olmalıdır.
- Mekanik dayanıklılığı olmalı, kolona doldurulurken parçalanmamalıdır.
- Ayrılacak bileşiklerle hiçbir reaksiyon vermemeli ve absorblanmamalıdır.
- Geniş bir yüzey alanı olmalıdır.
- Gözenekli yapıda, gözeneklerin çapı homojen ve 10 mikron veya daha küçük olmalıdır.

Gaz kromatografisinde kullanılan destek katılarının çoğu sularda yaşayan ve diatome adı verilen algin (yosun) silis kabuklarında yapılır ve diatome toprağı ya da 'kiselgur' denir. Amorf silika yapısında olup çok gözenekli yüzeyi geniştir. Çok az safsızlık içerir; ve ticari adı, Chromosorb (John Momrille şirketinin patentli adı) A,G,P,W ve T'dir.

4.3.2.1.4 Kolon

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

Kolon, kromatografi cihazında, içinde hava sirkülasyonu olan termostatlı bir etüv içinde bulunur. Bunun sebebi kolonun çabuk ısınmasını sağlamaktır. Kolon iç çapı ve uzunluğu amaca göre değişmektedir. Kolonun iç çapı 0.025 cm'den 5 cm'e kadar olabilmektedir. Kolon çapı ne kadar küçükse analiz o kadar etkin olur. Fakat bazı durumlarda kapasiteyi arttırabilmek amacıyla büyük çaplı kolonlar kullanılır. Normal analitik kolonlar 18 m, kapiler kolonlar ise en fazla 300 m kadar uzunlukta olabilirler. Kapiler kolonlarda destek katısı kullanılmayıp durucu faz kolonun iç yüzeyine ince bir film halinde kaplıdır. En çok seçilen kolon camdır. Ama camın kırılabilirliği yüzünden en kullanışlı olan çelik kolondur. Gaz kromatografisinde çelik kolon kullanıldığından sıcaklığı düşürmek kolonun ayırma gücünü artırır. Ancak süreyi uzatır. Gaz kromatografisi kolonu, destek katısı ve durucu faz olmak üzere iki farklı madde grubu içerir. Bu çalışmada 1 m uzunluğunda 1/8"lik çelik kolon kullanıldı.

4.3.2.1.4.1 Kolon Hazırlama

Fazla miktardaki durucu faz, destek katısının tanecikleri arasında toplanarak kolonun verimli çalışmasını engeller. Bu nedenle durucu fazın miktarı, destek katısı üzerinde bir film tabakası oluşturacak kadar olmalıdır. Durucu fazın miktarı ağırlıkça destek katısının %30'unu geçtiği zaman verimlilik hızla düşer. Durucu faz bir çözücü ile çözüldükten sonra destek katısı ile açık bir kaptaki karıştırılır. Bu karışımın çözücüsü açık bir kaptaki ve hafifçe ısıtılarak uçurulur ve destek katısı üzerine kaplanmış olur. Kolon aseton ve metilen klorür gibi çözücülerle yıkandıktan sonra vakumda kurutulur. Kolonun bir ucu silanize cam pamuğu ile kapatılır, diğer ucundan huni ile durucu faz kaplanmış destek katısı titreşim uygulayarak doldurulur. Ağız tekrar cam pamuğu ile kapatılır.

4.3.2.1.5 Dedektör

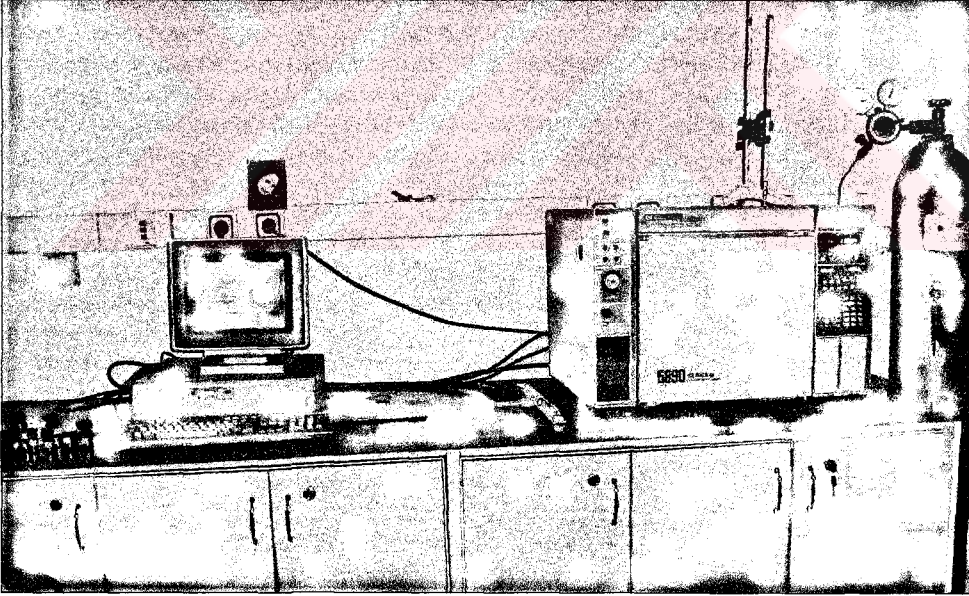
Dedektörün görevi kolondan taşıyıcı gazla birlikte çıkan maddeleri tespit etmek ve miktarları hakkında bilgi sağlamaktır. Kolondan gelen taşıyıcı gaz içinde bulunan binde birkaç oranındaki yabancı bir gazı tespit eder. Bir gazın pikinin dedektörden geçme süresi en fazla bir saniyedir. Dedektör başlıca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

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

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

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

Bu çalışmada ısıl iletkenlik dedektörü kullanılmıştır.



Şekil 4.2 Gaz kromatografi cihazı

4.3.2.1.5.1 Isıl İletkenlik Dedektörü

En fazla kullanılan dedektörlerden olup çeşitli gazların ısıyı değişik oranlarda iletmesi esasına dayanmaktadır.

Saf taşıyıcı gaz, bir elektrik akımı geçirilerek ısıtılmıştır ve bu gaz yoğunlukla tungsten olan filamentlerin üzerinden geçerek, filamentleri belli bir hızda soğutmaktadır. Kolonda

taşıyıcı gazla beraber farklı bir buhar, ölçüm hücresine girdiğinde gazın ısı iletkenliği değişmekte ve bu hücredeki filamentin soğutulma hızı değişmektedir. Ölçüm ve referans hücresindeki filamentler Wheatstone köprüsünün kısımlarını oluşturduklarından dengenin bozulması sonucu köprünün ortasından bir akım geçmektedir. Bu akım bir elektrik yükseltici ile büyütülerek kaydediciye gönderilir. Böylece değişiklik kaydedilmiş, bunun sonucunda da sinyal elde edilmiş olmaktadır.

Çalışma prensibi kısaca anlatılan dedektörün duyarlılığı filamentten geçen akımla doğru, dedektör bloğunun sıcaklığı ile ters orantılıdır. Çünkü akım arttıkça filament daha çok ısınmakta, blok sıcaklığı düştükçe filament ile çevresi arasında sıcaklık farkı dolayısıyla ısı iletme hızı artmaktadır. Dedektör bloğunun sıcaklığını düşürmek, dedektörden geçen gazın akış hızını en düşük düzeyde tutmak, ısı iletkenliği fazla olan taşıyıcı gazlar (H_2 , He) kullanmak ve filament akımını yükseltmek dedektörün duyarlılığını artırır. Kolondan çıkan gazlar sıcak filamentlerle direkt temas ettiği için oksijen gibi filamentlerin oksidasyonuna neden olabilecek maddeler bu tür dedektörlerle incelenmezler.

4.3.2.1.6 Kaydedici

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

4.3.2.2 Kurutma Dolabı ve Yakma Fırını

Polimerlerin kurutulması Nüve marka EV 018 Model vakum etüvünde yapıldı. Vakum basıncını ayarlamak amacıyla Vacuubrand marka bir vakum pompası kullanıldı. Kolon dolgusunun bileşimini bulmak için yapılan yakma işlemi $800\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Nüve MF 120 marka bir fırında yapıldı.

4.3.3 Sıcaklık Kontrolü

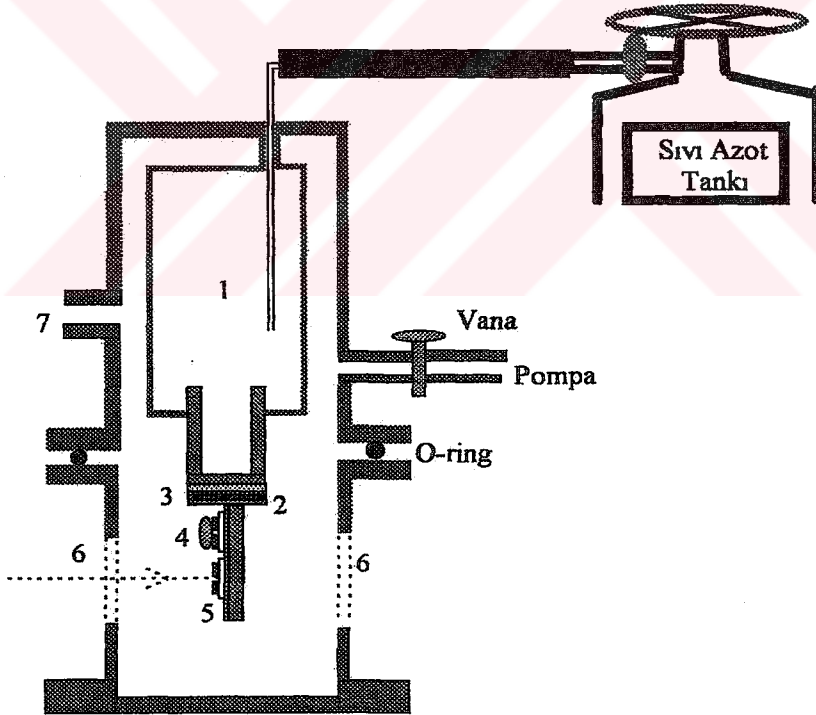
Enjeksiyon, kolon ve dedektör kısımlarının sıcaklıkları cihaz tarafından kontrol edilecek şekilde cihazda ayrı ayrı ayarlanarak ayırmanın kesin bir şekilde gerçekleşmesi sağlanır. Enjeksiyon bölümünün sıcaklığı, sisteme verilecek analiz karışımının tüm bileşiklerini yeteri kadar kısa sürede buharlaştıracak kadar yüksek ancak bunları termik olarak ayırtırmayacak ve molekülleri bozmayacak kadar düşük olmalıdır.

Kolonun sıcaklığı dağılma katsayısını doğrudan etkilediğinden her 30 derecelik sıcaklık yükselmesi dağılma katsayısını yarıya düşürür. Bunun sonucunda ayrılacak bileşiğin kolonda alıkonma zamanı yarıya iner ve ayrılma daha kısa sürede gerçekleşir. Kısa zamanda yeterli bir ayırma için kolon sıcaklığı uygun şekilde seçilmelidir. Kullanılan dedektörün cinsine

bağlı olarak dedektör sıcaklığı değişir. Bu bölümün sıcaklığı kolondan çıkan gaz halindeki bileşiklerin sıvı hale dönüşmeyeceği kadar yüksek olmalıdır. Isıl iletkenlik dedektörünün kararlılık ve duyarlılığı dedektör kısmının sıcaklığının iyi kontrol edilmesine bağlıdır.

4.4 Elektrik İletkenlik Ölçümleri

Polimer örneklerin elektriksel ölçümleri 10^{-5} Torr vakum altında, yüksek sıcaklıklardan sıvı azot sıcaklığına kadar geniş bir aralıkta ölçülebilmeye olanak veren kriyostat kullanılarak yapılmıştır. Kriyostat, karanlık akımın yanı sıra fotoakımı da okuyabilmek amacıyla, sistem, bu bakır bloğun dışarıdan görülebileceği şekilde, önünde ve arkasında olmak üzere iki penceresi bulunan bir sistemdir (Şekil 4.3 ve Şekil 4.5). Bu sistemi, numunenin bakır bloğun üzerine konulduğu kısımda, gelen ışığın numune kontaklarının arasından geçebilmesini sağlayacak bir delik açarak, optik geçirgenlik deneylerini yapabilmek için uygun hale de getirmek mümkündür.



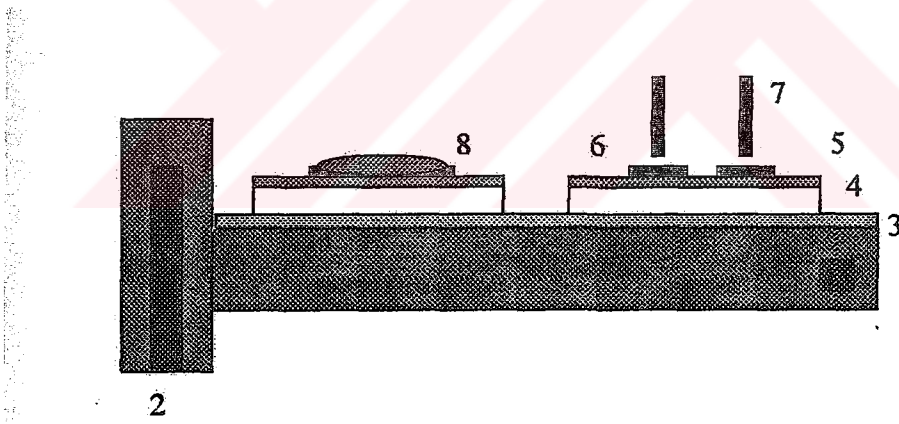
- | | |
|-------------------------------|----------------------------|
| 1. Sıvı azot hanesi | 5. Ultem numunesi |
| 2. Kalem ısıtıcı | 6. Ön ve arka pencereler |
| 3. Isıl-iletim sıvısı (Ga-In) | 7. Elektriksel bağlantılar |
| 4. Isıl çift (thermocouple) | |

Şekil 4.3 Karanlık iletkenliği ve fotoiletkenlik ölçümlerinde kullanılan kriyostat sistemi

Sistem rotary pompa ve turbomoleküler pompa ile vakuma alınıp, kriyostat ve pompa arasına konulan valf kapatılarak ölçümler yapılmaktadır. Böylece, düşük sıcaklıklara inildiğinde kriyostatın içi pompaya göre daha düşük basınçlarda olduğundan, pompadan numune yüzeyine doğru gelebilecek herhangi bir kirliliğe (yağ buharı gibi) engel olunabilmektedir.

Numune kriyostat içerisindeki bakır bloğun üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 4.4). Bakır blok 100 Watt gücünde, 220 V'luk bir kalem ısıtıcıyla, maksimum 100 V gerilim uygulayarak, ısıtılmaktadır. Numune ile bakır blok arasına ısı transferini en iyi şekilde sağlayabilmek amacıyla iyi bir ısıl iletim maddesi olan Ga-In alaşımı (Massalski, 1990) sürülmüştür.

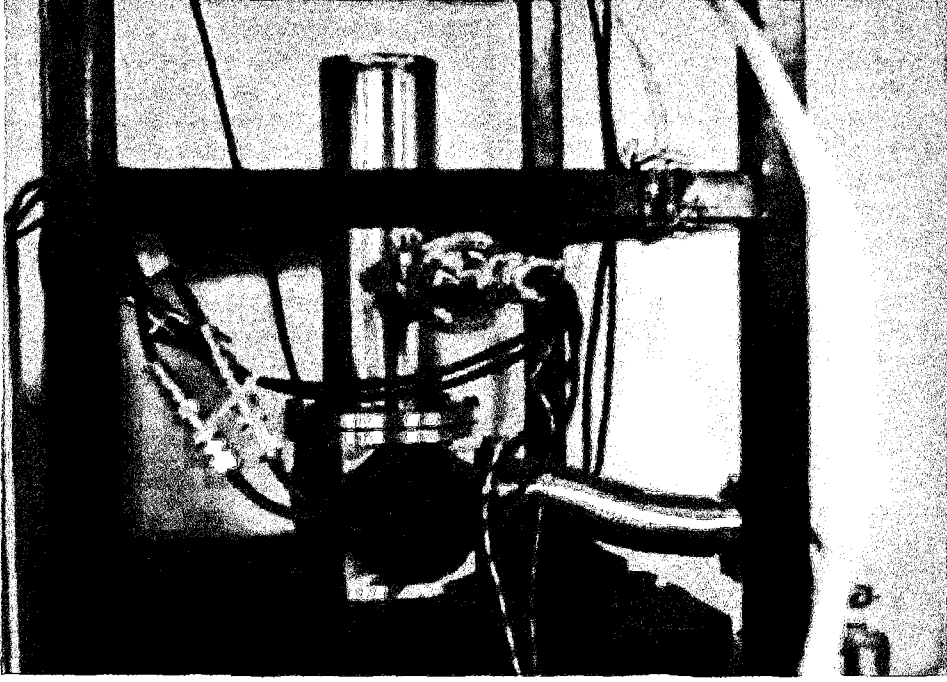
Sandviç geometri kullanılarak yapılan elektriksel ölçümlerde uygulanan gerilim altında numuneden geçen akımı okumaya yarayan düzende, içlerindeki yay mekanizması sayesinde kontaklara ve ince filme zarar vermeyecek şekilde yumuşakça temas edebilen pogo kontaklarla akımın okunması sağlanmaktadır. Bu pogo kontakların yine mekanik atölyesinde yapılmış olan vidalı yaylı bir sistemle numune üzerine değmeleri kontrol edilmiş olmaktadır.



- | | |
|--------------------------------|-----------------------------|
| 1. Bakır blok | 5. Utem numunesi |
| 2. Isıtıcı | 6. Alüminyum kontaklar |
| 3. Isıl iletim maddesi (Ga-In) | 7. Pogo kontaklar |
| 4. Cam taşıyıcı | 8. Isıl çift (thermocouple) |

Şekil4.4 Kriyostatın vakum bölgesinde numune ve ısıl çift (thermocouple)'in bakır blok üstündeki yerleşimi

Numuneden geçen akım Keithley 617 model dijital elektrometre, ısıl çift (thermocouple)'in sıcaklığa bağlı değişen değerleri ise Keithley 196 model dijital multimetre kullanılarak ölçülmüştür. Elektrometre ve DMM bir bilgisayara bağlanarak, numunenin iletkenliğinin ($G = I/V$, conductance) sıcaklığa bağlı olarak değişimi deney süresince ekranda gözlenmiştir. Akım, pogo kontaklar arasına 24 V gerilim uygulanarak okunmuştur.

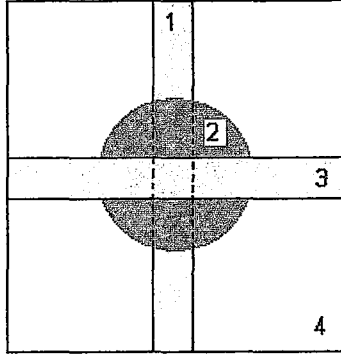


Şekil 4.5 Kriyostat sistemi

4.1.1 Ölçüm İçin Örneğin Hazırlanması

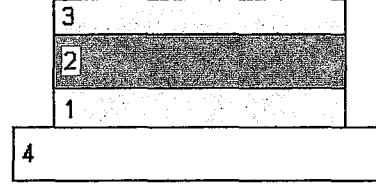
Öncelikle yüksek sıcaklığa dayanıklı Corning-7059 cam 2.5 cm x 2.5 cm boyutlarında kesilir. Daha sonra, sandviç yapıda örnek hazırlamak üzere, cam üzerine ortasından geçecek şekilde 3 mm kalınlığında bir Al (veya Ag) elektrot bant, 10^{-5} Torr vakumda kaplanmaktadır. Bandın ortasına ölçüm yapılacak polimer damlatılır. En üste, alt Al elektrota çapraz şekilde ikinci bir Al bant kaplanır ve böylece örnek ölçüme hazırlanmış olur (Şekil 4.6).

Bu ölçümler 10^{-5} Torr vakum ve karanlıkta yapılmıştır. Yukarıda bahsedildiği gibi elektrik iletkenliği Al / Ultem / Al yapısında 173-520 K sıcaklık aralığında ölçüldü. Bu örnekler katkılanmış (doplanmış) ve katkılanmamış (doplanmamış) durumdaydılar. Doplama kloroform çözeltisi içinde BF_4^- ile mol başına 0.25, 0.50 ve 0.75 mol katılmasıyla hazırlandı. Bu ölçümler için hepsi 6.0 μm kalınlığında olan örnekler kullanıldı. Ölçümler sırasında elektrik alan 40 kVcm^{-1} ve sıcaklık artırımı ise 3 Kmin^{-1} olarak ayarlanmıştır.



(a)

1. Alüminyum alt elektrot
2. Örnek



(b)

3. Alüminyum üst elektrot
4. Cam altlık

Şekil 4.6 Alüminyum – polimer – alüminyum örneğinin üstten ve yandan görüntüsü

4.5 DSC Ölçümleri

Ölçümler Grant marka soğutuculu Derkin Elmer DSC6 ile yapılmıştır.

4.6 SEM Ölçümleri

Ölçümler JEOL marka JSM-5410 LV taramalı elektron mikroskopuyla yapıldı.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Ultem'in 40-280 °C arasındaki sıcaklık bölgesinde B, EB, nPB, IPB, KB, nBA, IBA, tBA, IAA, H, O, N, D ile yapılan deneyler sonucu bulunan değerler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış spesifik alıkonma hacimleri Çizelge 5.1'den Çizelge 5.13'e kadar verildi. LnV_g^0 değerlerinin mutlak sıcaklığın tersi ile değişimi Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3'de grafik olarak gösterildi.

J. Belena ve grubunun dinamik mekanik spektroskopisi ve dielektrik relaksasyon spektroskopisi ile yapmış olduğu ölçümlerde, dielektrik kaybı ve sıcaklık arasında çizilen grafikte (-150) – (-50) °C aralığında, (-50) – (170) °C aralığında ve (170) – (240) °C aralığında maksimum vermek üzere toplam üç pik görülmektedir. J. Belena ve grubu bu geçişleri sırasıyla γ, β, α geçişleri olarak belirledi ve β bölgesi aralığında kalan birden fazla geçiş $\beta_1, \beta_2, \beta_3$ olarak isimlendirdi. Termal olarak uyarılmış depolarizasyon akımı (TSCD) tekniği kullanarak $1\gamma, 3\beta, 1\alpha$ ve α 'nın üzerinde ρ olarak isimlendirdiği geçişleri tespit etti.

Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3'e bakıldığında şeklin TGK deneylerine göre çizilen klasik Z tipi alıkonma diyagramından çok farklı olduğu görülmektedir. Bu grafikte doğrusallıktan sapan ilk noktalar ikinci dereceden geçişlere karşılık gelmektedir (Çakar ve Kurtaran, 2004). İkinci olarak, iletkenlik deneyleriyle yapılan çalışmalarda, iletkenlik-sıcaklık grafiklerinde, iletkenlik değerlerinin aynı geçiş yerlerinde saptığı gözlemlendi (Serin vd., 2004). Sıcaklık aralığının geniş olması açısından iletkenlik-sıcaklık grafikleri Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6 olmak üzere üçe bölünerek verildi. Burada da eğimin değiştiği yerlere teğetler çizilerek ikinci dereceden geçişler belirlendi. Üçüncü olarak, DSC termogramı da Şekil 5.7, Şekil 5.8, Şekil 5.9 olmak üzere üç bölgeye bölündü ikinci dereceden geçişler belirlendi. DSC termogramından diğer iki yöntem gibi kesin geçişler gözlenemedi. Üç metodun ve literatürün karşılaştırılması Çizelge 5.14'de verildi. Çizelgeye bakıldığında ikinci dereceden geçişlerin belirlenmesinde TGK, iletkenlik ölçümleri ve DSC'nin geçerli yöntemler olabileceği görülmektedir. Bu üç metod birbiriyle karşılaştırıldığında ise TGK ve iletkenlik ölçümlerinde geçişlerin DSC'ye göre daha belirgin olduğu görülmektedir.

Termodinamik dengenin camsı geçiş sıcaklığının (T_g) yaklaşık 30-40 °C üzerinde olduğu bilinmektedir. Yine aynı şekillere bakıldığında 260-285 °C arasında termodinamik dengenin olduğu görüldü. Şekil 5.1, Şekil 5.2, Şekil 5.3'e göre TGK deneylerinden $T_g=220$ °C olarak belirlendi. Bu nedenle termodinamik parametreler 260-285 °C aralığında hesaplandı. Çizelge

5.15'de çeşitli çözücülerin Eşitlik (2.9)'a göre hesaplanmış Ω_1^∞ değerleri verilmiştir. Eğer $\Omega_1^\infty < 5$ çözücü o polimer için iyi çözücü $5 < \Omega_1^\infty < 10$ ise çözücü orta derecede iyi çözücü, $\Omega_1^\infty > 10$ ise kötü çözücü olarak isimlendirilir. Benzen serisine bakıldığında KB'nin iyi çözücü, B'nin orta derecede iyi çözücü, EB, nPB ve IPB'nin kötü çözücü olduğu gözlemlendi. Alkan serisinde ise O ve N'in orta derecede iyi D'in ise kötü çözücü olduğu fakat artan sıcaklıkla orta derecede iyi çözücü olduğu görüldü. Asetat serisinden IAA ve IBA'nın orta derecede iyi çözücü olduğu fakat IBA'nın artan sıcaklıkla kötü çözücüye doğru gittiği, nBA ise kötü çözücü olduğu görüldü. H ve tBA'nın ise kritik sıcaklığı aşıldığından hesaplama yapılamadı.

Çözücülerin kısmi molar sorpsiyon ısıları $\Delta\bar{H}_s$, Eşitlik (2.10)'dan, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma ısıları $\Delta\bar{H}_1^\infty$, Eşitlik (2.11)'den, molar buharlaşma ısıları $\Delta\bar{H}_v$, Eşitlik (2.12)'den hesaplandı. Sonuçlar Çizelge 5.16'da verildi. Eğer çözücünün kaynama noktası çalışılan kolon sıcaklıklarına yakınsa $\Delta\bar{H}_v$ değerleri literatürle uyumaktadır. TGK deneyleri ve literatür arasındaki uyumsuzluk çözücülerin düşük kaynama noktalarından kaynaklanmaktadır (Saraç vd., 2002).

Flory-Huggins etkileşim parametreleri Eşitlik (2.13)'e göre hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.17'de verildi. Flory-Huggins teorisine göre $\chi_{12}^\infty < 0.5$ ise çözücü iyi çözücü, $\chi_{12}^\infty > 0.5$ ise çözücü kötü çözücüdür. Benzen serisine bakıldığında; B ve KB'nin iyi çözücü olduğu, EB, nPB ve IPB'nin kötü çözücü olduğu görüldü. Kritik sıcaklıklara yaklaştıkça çözücünün V_1 değerlerinde sapmalar olmaktadır. Aynı uyumsuzluk alkan serisinden O içinde geçerlidir. χ_{12}^∞ sonuçlarına göre O iyi çözücüdür. N'in yine orta derecede iyi çözücü olduğu, D'in ise kötü çözücü olduğu ve artan sıcaklıkla orta derecede iyi çözücü olduğu görüldü. Asetat serisinde ise IAA'nın orta derecede iyi çözücü olduğu, nBA'nın kötü çözücü olduğu, IBA'nın ise artan sıcaklıkla iyi çözücünden kötü çözücüye doğru gittiği görüldü. IBA'da da aynı uyumsuzluk mevcuttur.

Hal denklemi teorisinin etkileşim parametreleri Eşitlik (2.19)'dan ve etkin değişim enerji parametreleri Eşitlik (2.21)'den hesaplandı ve sonuçlar Çizelge 5.18 ve Çizelge 5.19'da verildi. \bar{X}_{12} parametresinin benzen serisinde B ve EB için sıcaklıkla arttığı, nPB, IPB ve KB'de ise sıcaklığa bağıllık göstermediği görüldü. Alkan serisinde ise \bar{X}_{12} parametreleri O için sıcaklıkla artmakta, N için sıcaklıkta değişmemekte, D için ise sıcaklıkla azalmaktadır.

Asetat serisinde ise nBA'nın \bar{X}_{12} parametresinin sıcaklıkla değişmediği IBA ve IAA ise sıcaklıkla arttığı gözlemlendi.

Polimerin çözünürlük parametreleri benzen serisi temel alınarak hesaplandı. Bu amaçla öncelikle Eşitlik (2.26) kullanılarak çözücülerin çözünürlük parametreleri, δ_1 hesaplandı.

Daha sonra Hildebrand Scatchard ve Flory teorisine göre Eşitlik (2.29)'dan $\left(\frac{\delta_1^2}{RT} - \frac{\chi^\infty}{V_1}\right)$ ile

δ_1 arasında bir grafik çizilerek grafiğin kesim ve eğiminden polimerin o sıcaklıklardaki çözünürlük parametreleri, δ_2 bulundu. Bulunan değerler Çizelge 5.20'de verildi. Daha önce önermiş olduğumuz yöntemle göre δ_2 ile t °C arasında çizilen grafiğin 25 °C'ye ekstrapole edilmesiyle 25 °C için çözünürlük parametresi $8.8 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ olarak bulundu (Şekil 5.10). Diğer bir yöntemde χ_{12}^∞ 'un $1/T$ ile grafikleri çizildi ve 25 °C'deki χ_{12}^∞ parametreleri bulundu.

Daha sonra $\left(\frac{\delta_1}{RT} - \frac{\chi^\infty}{V_1}\right)$ 'i ve δ_1 arasında çizilen grafiğin kesim ve eğiminden δ_2 , $7.2 \text{ (cal/cm}^3\text{)}^{1/2}$ olarak bulundu (Şekil 5.11). Sonuç olarak her iki yöntemde birbirini desteklediği görülmektedir.

Çalışmanın son bölümünde ise Ultem'in iletkenliğinin artırılmasına çalışıldı. Bu amaçla 0.25, 0.50 ve 0.75 mol dop/polimer karışımları hazırlandı ve hazırlanan dop/polimer filmlerinin iletkenlikleri ölçüldü. Sonuçlar saf Ultem'in iletkenlik sonuçları ile aynı grafikte, üç farklı sıcaklık bölgesine ayrılarak verildi (Şekil 5.4, Şekil 5.5, Şekil 5.6). Şekil 5.4'ye bakıldığında, artan dop miktarıyla iletkenliğin oda sıcaklığında $\sim 10^{-15} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ 'den $\sim 10^{-14} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ 'ye, daha yüksek sıcaklıklarda $\sim 10^{-14} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ 'den $\sim 10^{-13} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ 'e yaklaşık bir mertebe; ayrıca sıcaklığın artmasıyla ise, örneğin katkısız örneğin iletkenliğinin oda sıcaklığından yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça $\sim 10^{-15} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ 'den $\sim 10^{-13} \text{ (}\Omega\text{cm)}^{-1}$ 'e yaklaşık iki mertebe arttığı ve camsı geçiş sıcaklığının da 220'den 236 °C'ye arttığı görüldü. T_g 'nin dop ile değişimi Şekil 5.12'de verildi. Burada kullanılan dopun erime sıcaklığı 162 °C'dir. Dop miktarıyla camsı geçiş sıcaklığının artması polimer ile dop arasındaki spesifik etkileşimler ile açıklanabilir.

Çalışmanın son bölümünde iletkenlik deneyleri ile aynı termal işlemlere tabii tutulmuş saf Ultem, 0.25, 0.50 ve 0.75 mol dop/polimer filmlerinin SEM ölçümleri yapıldı. Saf Ultem'e bakıldığında yapı serttir (Şekil 5.13). 0.25 mol dop katıldığında ise yapı süngerimsi bir görünüme sahiptir (Şekil 5.14). 0.50 ve 0.75 mol dop/polimer filmlerinde (Şekil 5.15) ve (Şekil 5.16) artan dop miktarıyla süngerimsi yapının sertleştiği görülmektedir.

Çizelge 5.1 Ultem'de B'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

t_{kolon} ($^{\circ}C$)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm^3/dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}C$)	V_g^o (cm^3/g)
40	76.0	6.3	3.70	0.8151	1.045	1.400	34.5	7.109
50	76.0	6.6	3.70	0.8077	1.044	1.371	36.6	6.445
55	75.8	6.8	3.68	0.8023	1.038	1.320	36.1	5.500
60	75.8	6.9	3.68	0.7999	1.035	1.298	38.3	5.078
65	75.6	7.0	3.74	0.7970	1.025	1.222	35.4	3.888
70	75.6	7.1	3.74	0.7946	0.998	1.217	36.3	4.297
75	76.2	7.3	3.65	0.7912	0.975	1.213	34.4	4.565
80	75.9	7.4	3.63	0.7881	0.978	1.263	37.1	5.369
85	76.0	7.5	3.69	0.7860	0.973	1.215	35.2	4.650
90	75.9	7.7	3.65	0.7811	0.958	1.160	33.6	3.835
95	75.9	7.8	3.65	0.7787	0.975	1.206	36.7	4.329
100	75.6	8.0	3.67	0.7734	0.937	1.169	34.3	4.375
105	75.6	8.1	3.67	0.7711	0.955	1.210	37.3	4.748
110	75.8	8.3	3.68	0.7670	0.936	1.141	37.2	3.809
115	75.8	8.5	3.69	0.7625	0.917	1.100	36.0	3.402
120	75.8	8.6	3.69	0.7603	0.937	1.156	39.0	4.021
125	75.6	8.8	3.67	0.7553	0.900	1.178	36.3	5.087
130	75.6	8.9	3.67	0.7531	0.917	1.159	40.2	4.360
135	75.2	9.1	3.69	0.7477	0.904	1.131	38.5	4.105
140	75.2	9.2	3.69	0.7455	0.901	1.099	41.3	3.538
145	75.3	9.4	3.65	0.7414	0.899	1.085	37.1	3.314
150	75.3	9.5	3.65	0.7393	0.897	1.113	40.3	3.798
155	75.1	9.7	3.65	0.7344	0.874	1.079	38.2	3.606
160	75.1	9.8	3.65	0.7323	0.886	1.084	43.6	3.413
165	75.6	9.9	3.65	0.7316	0.867	1.063	45.4	3.356
170	75.8	10.1	3.66	0.7280	0.886	1.103	43.5	3.730
175	75.5	10.3	3.67	0.7230	0.866	1.099	41.5	4.014
180	75.5	10.5	3.67	0.7189	0.867	1.094	42.6	3.875
185	75.7	10.7	3.66	0.7154	0.852	1.075	40.2	3.807
190	75.7	10.8	3.66	0.7134	0.868	1.086	42.6	3.683
195	75.9	11.0	3.66	0.7100	0.854	1.054	40.8	3.382
200	75.9	11.2	3.66	0.7060	0.860	1.052	41.7	3.219
205	76.1	11.4	3.67	0.7027	0.820	1.003	38.4	3.094

Çizelge 5.1'in devamı (Utem'de B'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri).

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^0 (cm ³ /g)
210	76.1	11.6	3.67	0.6988	0.840	1.023	41.2	3.050
215	76.1	11.8	3.76	0.6950	0.815	1.010	38.7	3.338
220	76.1	11.9	3.76	0.6931	0.830	1.010	41.3	3.047
225	76.0	12.1	3.67	0.6890	0.830	1.003	37.9	2.873
230	76.0	12.2	3.67	0.6871	0.825	0.973	41.3	2.425
235	75.6	12.4	3.68	0.6822	0.788	0.907	37.0	1.968
240	75.6	12.5	3.68	0.6803	0.811	0.921	40.0	1.797
245	75.4	12.6	3.72	0.6779	0.783	0.880	39.1	1.600
250	75.4	12.7	3.72	0.6760	0.809	0.922	42.7	1.838
255	75.4	12.8	3.72	0.6742	0.794	0.914	43.0	1.945
260	76.2	13.1	3.65	0.6712	0.777	0.892	39.0	1.844
265	76.2	13.2	3.65	0.6695	0.795	0.904	42.0	1.726
270	76.2	13.3	3.65	0.6677	0.795	0.900	42.3	1.657
275	76.4	13.5	3.67	0.6648	0.775	0.875	38.6	1.599
280	76.4	13.6	3.67	0.6630	0.789	0.886	42.3	1.528
285	76.4	13.7	3.67	0.6613	0.785	0.877	42.5	1.445

Çizelge 5.2 Ultem'de EB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	76.0	6.3	3.70	0.8151	1.045	1.218	34.6	23.484
50	76.0	6.6	3.70	0.8077	1.044	1.918	36.6	17.127
55	75.8	6.8	3.68	0.8023	1.038	1.754	37.2	13.916
60	75.8	6.9	3.68	0.7999	1.035	1.657	38.4	12.006
65	75.6	7.0	3.74	0.7970	1.025	1.532	35.9	9.990
70	75.6	7.1	3.74	0.7946	0.998	1.430	36.3	8.475
75	76.2	7.3	3.65	0.7912	0.975	1.389	34.7	7.934
80	75.9	7.4	3.63	0.7881	0.978	1.370	37.1	7.384
85	76.0	7.5	3.69	0.7860	0.973	1.341	36.0	7.053
90	75.9	7.7	3.65	0.7811	0.958	1.256	34.2	5.382
95	75.9	7.8	3.65	0.7787	0.975	1.224	36.7	4.666
100	75.6	8.0	3.67	0.7734	0.937	1.156	35.0	4.121
105	75.6	8.1	3.67	0.7711	0.955	1.165	37.7	3.905
110	75.8	8.3	3.68	0.7670	0.942	1.142	37.3	3.715
115	75.8	8.5	3.69	0.7625	0.933	1.131	38.3	3.654
120	75.8	8.6	3.69	0.7603	0.937	1.101	38.8	3.013
125	75.6	8.8	3.67	0.7553	0.900	1.046	37.0	2.666
130	75.6	8.9	3.67	0.7531	0.917	1.062	40.0	2.614
135	75.2	9.1	3.69	0.7477	0.904	1.041	38.6	2.477
140	75.2	9.2	3.69	0.7455	0.901	1.039	41.4	2.465
145	75.3	9.4	3.65	0.7414	0.899	1.036	38.2	2.432
150	75.3	9.5	3.65	0.7393	0.897	1.028	40.2	2.304
155	75.1	9.7	3.65	0.7344	0.892	1.031	41.1	2.422
160	75.1	9.8	3.65	0.7323	0.886	1.033	43.7	2.533
165	75.6	9.9	3.65	0.7316	0.880	1.021	45.6	2.413
170	75.8	10.1	3.66	0.7280	0.886	1.012	43.7	2.164
175	75.5	10.3	3.67	0.7230	0.866	1.000	42.0	2.305
180	75.5	10.5	3.67	0.7189	0.877	1.010	42.5	2.271
185	75.7	10.7	3.66	0.7154	0.852	0.981	40.9	2.197
190	75.7	10.8	3.66	0.7134	0.868	0.980	42.4	1.893
195	75.9	11.0	3.66	0.7100	0.854	0.958	41.2	1.756
200	75.9	11.2	3.66	0.7060	0.860	0.960	41.8	1.676
205	76.1	11.4	3.67	0.7027	0.849	0.967	39.5	1.988

Çizelge 5.2'in devamı (Ultem'de EB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri).

$t_{kolan} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
210	76.1	11.6	3.67	0.6988	0.840	0.994	41.5	2.564
215	76.1	11.8	3.76	0.6950	0.836	0.977	39.9	2.404
220	76.1	11.9	3.76	0.6931	0.830	0.990	41.4	2.708
225	76.0	12.1	3.67	0.6890	0.830	1.011	39.1	2.994
230	76.0	12.2	3.67	0.6871	0.825	1.001	41.3	2.883
235	75.6	12.4	3.68	0.6822	0.811	0.971	38.0	2.630
240	75.6	12.5	3.68	0.6803	0.811	0.965	40.1	2.508
245	75.4	12.6	3.72	0.6779	0.809	0.970	39.8	2.650
250	75.4	12.7	3.72	0.6760	0.803	0.978	42.5	2.848
255	75.4	12.8	3.72	0.6742	0.802	0.978	43.3	2.849
260	76.2	13.1	3.65	0.6712	0.777	0.937	39.8	2.559
265	76.2	13.2	3.65	0.6695	0.795	0.946	42.0	2.392
270	76.2	13.3	3.65	0.6677	0.795	0.933	42.5	2.177
275	76.4	13.5	3.67	0.6648	0.775	0.900	39.8	1.991
280	76.4	13.6	3.67	0.6630	0.789	0.909	42.2	1.891
285	76.4	13.7	3.67	0.6613	0.790	0.901	42.6	1.743

Çizelge 5.3 Ultem'de nPB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	76.0	6.3	3.70	0.8151	1.045	3.454	35.0	48.166
50	76.0	6.6	3.70	0.8077	1.044	2.578	36.6	30.234
55	75.8	6.8	3.68	0.8023	1.038	2.260	37.1	23.758
60	75.8	6.9	3.68	0.7999	1.035	2.058	38.3	19.752
65	75.6	7.0	3.74	0.7970	1.004	1.923	36.2	18.090
70	75.6	7.1	3.74	0.7946	0.998	1.800	36.6	15.719
75	76.2	7.3	3.65	0.7912	0.975	1.648	34.8	12.893
80	75.9	7.4	3.63	0.7881	0.978	1.552	37.2	10.809
85	76.0	7.5	3.69	0.7860	0.973	1.381	36.6	7.804
90	75.9	7.7	3.65	0.7811	0.958	1.293	35.9	6.313
95	75.9	7.8	3.65	0.7787	0.975	1.282	37.0	5.748
100	75.6	8.0	3.67	0.7734	0.937	1.227	36.2	5.436
105	75.6	8.1	3.67	0.7711	0.955	1.232	37.7	5.152
110	75.8	8.3	3.68	0.7670	0.936	1.154	37.3	4.049
115	75.8	8.5	3.69	0.7625	0.917	1.115	38.7	3.649
120	75.8	8.6	3.69	0.7603	0.937	1.096	39.1	2.918
125	75.6	8.8	3.67	0.7553	0.900	1.058	38.0	2.875
130	75.6	8.9	3.67	0.7531	0.917	1.070	40.2	2.757
135	75.2	9.1	3.69	0.7477	0.904	1.035	39.8	2.359
140	75.2	9.2	3.69	0.7455	0.901	1.030	41.3	2.305
145	75.3	9.4	3.65	0.7414	0.899	1.018	38.4	2.112
150	75.3	9.5	3.65	0.7393	0.899	1.010	40.0	1.954
155	75.1	9.7	3.65	0.7344	0.892	1.006	41.8	1.982
160	75.1	9.8	3.65	0.7323	0.886	1.002	43.4	2.001
165	75.6	9.9	3.65	0.7316	0.880	1.000	45.5	2.054
170	75.8	10.1	3.66	0.7280	0.886	0.998	43.9	1.923
175	75.5	10.3	3.67	0.7230	0.866	0.978	43.9	1.915
180	75.5	10.5	3.67	0.7189	0.875	0.980	42.3	1.794
185	75.7	10.7	3.66	0.7154	0.875	0.979	41.4	1.769
190	75.7	10.8	3.66	0.7134	0.868	0.974	42.7	1.790
195	75.9	11.0	3.66	0.7100	0.863	0.966	41.6	1.737
200	75.9	11.2	3.66	0.7060	0.860	0.958	41.8	1.643
205	76.1	11.4	3.67	0.7027	0.849	0.939	40.1	1.514

Çizelge 5.3'ün devamı (Ultem'de nPB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri).

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^0 (cm ³ /g)
210	76.1	11.6	3.67	0.6988	0.840	0.930	41.4	1.499
215	76.1	11.8	3.76	0.6950	0.836	0.954	40.4	2.009
220	76.1	11.9	3.76	0.6931	0.830	0.976	41.5	2.470
225	76.0	12.1	3.67	0.6890	0.830	0.993	39.4	2.694
230	76.0	12.2	3.67	0.6871	0.825	1.035	41.2	3.441
235	75.6	12.4	3.68	0.6822	0.798	0.997	38.6	3.274
240	75.6	12.5	3.68	0.6803	0.815	1.014	40.1	3.249
245	75.4	12.6	3.72	0.6779	0.783	0.981	40.2	3.255
250	75.4	12.7	3.72	0.6760	0.803	1.006	42.5	3.304
255	75.4	12.8	3.72	0.6742	0.802	0.990	43.4	3.043
260	76.2	13.1	3.65	0.6712	0.774	0.961	40.2	2.987
265	76.2	13.2	3.65	0.6695	0.795	0.975	41.9	2.852
270	76.2	13.3	3.65	0.6677	0.793	0.961	42.3	2.651
275	76.4	13.5	3.67	0.6648	0.775	0.935	40.2	2.545
280	76.4	13.6	3.67	0.6630	0.789	0.941	42.1	2.397
285	76.4	13.7	3.67	0.6613	0.785	0.930	42.5	2.277

Çizelge 5.4 Ultem'de IPB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	76.0	6.3	3.70	0.8151	1.045	3.028	35.3	39.610
50	76.0	6.6	3.70	0.8077	1.044	2.246	36.5	23.698
55	75.8	6.8	3.68	0.8023	1.038	2.029	37.6	19.236
60	75.8	6.9	3.68	0.7999	1.035	1.862	38.3	15.968
65	75.6	7.0	3.74	0.7970	1.025	1.746	36.0	14.202
70	75.6	7.1	3.74	0.7946	0.998	1.622	36.5	12.234
75	75.9	7.3	3.63	0.7905	0.977	1.530	36.7	10.567
80	75.9	7.4	3.63	0.7881	0.978	1.468	37.0	9.233
85	76.0	7.5	3.69	0.7860	0.973	1.454	37.3	9.180
90	75.9	7.7	3.65	0.7811	0.972	1.384	37.0	7.736
95	75.9	7.8	3.65	0.7787	0.975	1.288	37.5	5.851
100	75.6	8.0	3.67	0.7734	0.965	1.178	37.0	3.982
105	75.6	8.1	3.67	0.7711	0.955	1.140	39.1	3.425
110	75.8	8.3	3.68	0.7670	0.942	1.101	37.2	2.954
115	75.8	8.5	3.69	0.7625	0.933	1.075	38.9	2.616
120	75.8	8.6	3.69	0.7603	0.937	1.073	39.3	2.495
125	75.6	8.8	3.67	0.7553	0.933	1.064	39.3	2.374
130	75.6	8.9	3.67	0.7531	0.917	1.049	39.7	2.382
135	75.2	9.1	3.69	0.7477	0.904	1.024	40.8	2.154
140	75.2	9.2	3.69	0.7455	0.901	1.012	41.4	1.983
145	75.3	9.4	3.65	0.7414	0.899	1.006	39.2	1.894
150	75.3	9.5	3.65	0.7393	0.897	0.987	39.7	1.586
155	75.1	9.7	3.65	0.7344	0.874	0.982	42.5	1.874
160	75.1	9.8	3.65	0.7323	0.886	1.001	43.1	1.986
165	75.6	9.9	3.65	0.7316	0.880	0.994	46.1	1.948
170	75.8	10.1	3.66	0.7280	0.886	0.984	43.5	1.684
175	75.5	10.3	3.67	0.7230	0.881	0.975	43.7	1.608
180	75.5	10.5	3.67	0.7189	0.877	0.961	43.2	1.431
185	75.7	10.7	3.66	0.7154	0.875	0.950	41.9	1.273
190	75.7	10.8	3.66	0.7134	0.868	0.936	42.3	1.150
195	75.9	11.0	3.66	0.7100	0.863	0.930	42.0	1.129
200	75.9	11.2	3.66	0.7060	0.860	0.920	42.6	1.003
205	76.1	11.4	3.67	0.7027	0.846	0.915	40.8	1.158

Çizelge 5.4'ün devamı (Ultem'de IPB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri).

t_{kolon} ($^{\circ}C$)	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm^3/dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}C$)	V_g^o (cm^3/g)
210	76.1	11.6	3.67	0.6988	0.840	0.929	41.4	1.482
215	76.1	11.8	3.76	0.6950	0.836	0.959	41.0	2.090
220	76.1	11.9	3.76	0.6931	0.830	0.935	41.5	1.777
225	76.0	12.1	3.67	0.6890	0.830	0.947	40.4	1.928
230	76.0	12.2	3.67	0.6871	0.825	0.970	41.1	2.377
235	75.6	12.4	3.68	0.6822	0.811	0.968	39.0	2.579
240	75.6	12.5	3.68	0.6803	0.811	0.962	39.6	2.469
245	75.4	12.6	3.72	0.6779	0.809	0.983	41.1	2.852
250	75.4	12.7	3.72	0.6760	0.803	0.976	41.8	2.822
255	75.4	12.8	3.72	0.6742	0.802	0.983	43.9	2.925
260	76.2	13.1	3.65	0.6712	0.777	0.960	40.9	2.916
265	76.2	13.2	3.65	0.6695	0.787	0.959	41.6	2.728
270	76.2	13.3	3.65	0.6677	0.795	0.955	42.5	2.523
275	76.4	13.5	3.67	0.6648	0.790	0.937	40.4	2.337
280	76.4	13.6	3.67	0.6630	0.789	0.925	41.5	2.148
285	76.4	13.7	3.67	0.6613	0.785	0.911	42.6	1.978

Çizelge 5.5 Ultem'de KB'in spesifik alıkonna hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	76.0	6.3	3.70	0.8151	1.045	2.526	35.1	29.602
50	76.0	6.6	3.70	0.8077	1.044	2.028	36.5	19.400
55	75.8	6.8	3.68	0.8023	1.038	1.898	37.7	16.687
60	75.8	6.9	3.68	0.7999	1.035	1.781	38.5	14.394
65	75.6	7.0	3.74	0.7970	1.025	1.682	36.2	12.933
70	75.6	7.1	3.74	0.7946	0.998	1.605	36.4	11.905
75	75.9	7.3	3.63	0.7905	0.977	1.542	36.1	10.710
80	75.9	7.4	3.63	0.7881	0.978	1.457	37.5	9.012
85	76.0	7.5	3.69	0.7860	0.973	1.350	37.0	7.202
90	75.9	7.7	3.65	0.7811	0.958	1.260	36.7	5.676
95	75.9	7.8	3.65	0.7787	0.975	1.298	37.3	6.041
100	75.6	8.0	3.67	0.7734	0.937	1.258	37.0	6.001
105	75.6	8.1	3.67	0.7711	0.955	1.280	38.1	6.036
110	75.8	8.3	3.68	0.7670	0.936	1.265	37.5	6.107
115	75.8	8.5	3.69	0.7625	0.917	1.250	38.9	6.134
120	75.8	8.6	3.69	0.7603	0.937	1.250	39.4	5.739
125	75.6	8.8	3.67	0.7553	0.900	1.326	39.4	7.718
130	75.6	8.9	3.67	0.7531	0.917	1.366	39.9	8.098
135	75.2	9.1	3.69	0.7477	0.904	1.401	40.6	8.928
140	75.2	9.2	3.69	0.7455	0.901	1.407	41.5	9.037
145	75.3	9.4	3.65	0.7414	0.899	1.355	38.5	8.089
150	75.3	9.5	3.65	0.7393	0.897	1.320	40.0	7.446
155	75.1	9.7	3.65	0.7344	0.892	1.289	42.3	6.892
160	75.1	9.8	3.65	0.7323	0.886	1.279	43.5	6.777
165	75.6	9.9	3.65	0.7316	0.880	1.277	45.8	6.790
170	75.8	10.1	3.66	0.7280	0.886	1.276	43.5	6.704
175	75.5	10.3	3.67	0.7230	0.881	1.267	43.8	6.601
180	75.5	10.5	3.67	0.7189	0.877	1.241	42.1	6.223
185	75.7	10.7	3.66	0.7154	0.875	1.230	41.9	6.027
190	75.7	10.8	3.66	0.7134	0.853	1.193	42.3	5.749
195	75.9	11.0	3.66	0.7100	0.874	1.208	41.8	5.629
200	75.9	11.2	3.66	0.7060	0.860	1.157	41.9	4.976
205	76.1	11.4	3.67	0.7027	0.849	1.120	40.5	4.552

Çizelge 5.5'in devamı (Ultem'de KB'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri).

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
210	76.1	11.6	3.67	0.6988	0.840	1.130	41.6	4.827
215	76.1	11.8	3.76	0.6950	0.836	1.180	40.7	5.851
220	76.1	11.9	3.76	0.6931	0.830	1.201	41.5	6.277
225	76.0	12.1	3.67	0.6890	0.830	1.187	39.8	5.893
230	76.0	12.2	3.67	0.6871	0.825	1.197	41.3	6.094
235	75.6	12.4	3.68	0.6822	0.798	1.105	38.8	5.047
240	75.6	12.5	3.68	0.6803	0.811	1.069	40.0	4.214
245	75.4	12.6	3.72	0.6779	0.809	1.048	40.7	3.923
250	75.4	12.7	3.72	0.6760	0.803	1.035	42.0	3.782
255	75.4	12.8	3.72	0.6742	0.802	1.029	43.9	3.668
260	76.2	13.1	3.65	0.6712	0.790	0.999	40.8	3.332
265	76.2	13.2	3.65	0.6695	0.795	0.994	41.8	3.154
270	76.2	13.3	3.65	0.6677	0.795	0.982	42.5	2.949
275	76.4	13.5	3.67	0.6648	0.790	0.965	40.3	2.782
280	76.4	13.6	3.67	0.6630	0.789	0.954	41.8	2.604
285	76.4	13.7	3.67	0.6613	0.792	0.951	42.6	2.496

Çizelge 5.6 Ultem'de nBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}C$)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.4	6.3	3.67	0.8139	1.068	2.446	40.8	26.782
50	75.4	6.5	3.67	0.8089	1.078	2.077	42.4	19.199
60	75.8	7.5	3.75	0.7855	0.957	1.402	37.8	8.584
70	75.6	7.3	3.73	0.7898	0.999	1.480	38.2	9.271
80	75.5	7.5	3.70	0.7848	0.960	1.369	37.5	7.810
90	75.6	7.8	3.76	0.7780	0.943	1.232	37.8	5.554
100	74.8	8.0	3.68	0.7734	0.926	1.224	38.7	5.556
110	75.6	8.3	3.73	0.7645	0.905	1.154	39.2	4.644
120	74.6	8.6	3.76	0.7572	0.901	1.044	40.4	2.652
130	75.0	8.6	3.72	0.7582	0.885	1.003	39.5	2.175
140	75.2	9.3	3.73	0.7433	0.882	1.004	41.4	2.197
150	75.2	9.5	3.73	0.7390	0.891	0.986	42.6	1.694
160	75.5	9.8	3.69	0.7334	0.853	0.936	39.3	1.469
170	75.5	10.1	3.69	0.7271	0.863	0.934	41.1	1.238
180	75.8	10.6	3.66	0.7177	0.837	0.928	41.1	1.554
190	75.8	10.9	3.66	0.7117	0.843	0.920	43.3	1.295
200	75.7	11.1	3.71	0.7074	0.824	0.903	43.8	1.336
210	75.7	11.4	3.71	0.7015	0.825	0.909	44.9	1.404
215	75.6	11.8	3.75	0.6935	0.808	0.888	43.7	1.341
220	75.6	11.8	3.75	0.6935	0.813	0.895	44.9	1.370
225	75.6	12.0	3.75	0.6896	0.810	0.895	46.3	1.406
230	75.6	12.3	3.75	0.6840	0.806	0.901	46.5	1.557
235	75.6	12.5	3.76	0.6803	0.782	0.900	45.2	1.937
240	75.6	12.6	3.76	0.6785	0.784	0.903	46.9	1.938
245	75.6	12.6	3.76	0.6785	0.800	0.883	48.4	1.344
250	75.6	12.8	3.76	0.6748	0.792	0.909	48.5	1.885
255	75.5	12.8	3.71	0.6745	0.788	0.905	48.5	1.859
260	75.5	12.8	3.77	0.6727	0.780	0.889	52.0	1.714
265	75.5	13.1	3.71	0.6691	0.788	0.878	51.9	1.710
270	75.0	13.2	3.78	0.6687	0.757	0.856	48.8	1.581
275	75.0	13.2	3.78	0.6657	0.763	0.859	50.9	1.523
280	75.0	13.3	3.78	0.6639	0.781	0.866	51.9	1.341
285	75.0	13.4	3.78	0.6621	0.782	0.857	51.6	1.181

Çizelge 5.7 Ultem'de IBA'ın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}C$)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.4	6.3	3.67	0.8139	1.068	2.303	41.4	23.957
50	75.4	6.5	3.67	0.8089	1.078	1.712	42.6	12.177
60	75.8	7.5	3.75	0.7855	0.957	1.692	39.1	14.165
70	75.6	7.3	3.73	0.7898	0.999	1.301	38.5	5.832
80	75.5	7.5	3.70	0.7848	0.960	1.296	37.6	6.414
90	75.6	7.8	3.76	0.7780	0.943	1.146	38.5	3.893
100	74.8	8.0	3.68	0.7734	0.926	1.115	39.4	3.516
110	75.6	8.3	3.73	0.7645	0.905	1.035	39.2	2.425
120	74.6	8.6	3.76	0.7572	0.901	0.997	40.7	1.779
130	75.0	8.6	3.72	0.7582	0.885	0.938	39.6	0.976
140	75.2	9.3	3.73	0.7433	0.882	0.981	40.8	1.786
150	75.2	9.5	3.73	0.7390	0.891	0.943	42.5	0.928
160	75.5	9.8	3.69	0.7334	0.853	0.929	40.8	1.338
170	75.5	10.1	3.69	0.7271	0.863	0.899	41.1	0.628
180	75.8	10.6	3.66	0.7177	0.837	0.887	41.4	0.853
190	75.8	10.9	3.66	0.7117	0.843	0.909	43.3	1.110
200	75.7	11.1	3.71	0.7074	0.824	0.861	43.9	0.626
210	75.7	11.4	3.71	0.7015	0.825	0.881	45.1	0.936
215	75.6	11.8	3.75	0.6935	0.808	0.857	43.5	0.822
220	75.6	11.8	3.75	0.6935	0.813	0.869	45.0	0.935
225	75.6	12.0	3.75	0.6896	0.810	0.854	46.7	0.727
230	75.6	12.3	3.75	0.6840	0.806	0.866	46.5	0.984
235	75.6	12.5	3.76	0.6803	0.782	0.856	45.7	1.213
240	75.6	12.6	3.76	0.6785	0.784	0.868	46.7	1.369
245	75.6	12.6	3.76	0.6785	0.796	0.879	48.7	1.344
250	75.6	12.8	3.76	0.6748	0.792	0.888	48.2	1.548
255	75.5	12.8	3.71	0.6745	0.788	0.870	49.4	1.300
260	75.5	12.9	3.77	0.6727	0.780	0.880	51.7	1.574
265	75.5	13.1	3.71	0.6691	0.783	0.905	51.8	1.906
270	75.0	13.2	3.78	0.6687	0.757	0.864	49.0	1.707
275	75.0	13.2	3.78	0.6657	0.763	0.845	50.8	1.301
280	75.0	13.3	3.78	0.6639	0.781	0.849	51.9	1.072
285	75.0	13.4	3.78	0.6621	0.785	0.848	51.3	0.993

Çizelge 5.8 Ultem'de tBA'nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_0 (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}C$)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.4	6.3	3.67	0.8139	1.068	1.464	40.6	7.701
50	75.4	6.5	3.67	0.8089	1.078	1.420	42.6	6.568
60	75.8	7.5	3.75	0.7855	0.957	1.221	37.8	5.109
70	75.6	7.3	3.73	0.7898	0.999	1.287	38.2	5.567
80	75.5	7.5	3.70	0.7848	0.960	1.208	36.5	4.751
90	75.6	7.8	3.76	0.7780	0.943	1.050	37.2	2.060
100	75.6	8.0	3.68	0.7734	0.926	1.027	38.0	1.887
110	74.8	8.3	3.73	0.7645	0.905	1.018	38.3	2.114
120	74.6	8.6	3.76	0.7572	0.901	0.987	39.4	1.600
130	75.0	8.6	3.72	0.7582	0.885	0.960	39.0	1.384
140	75.2	9.3	3.73	0.7433	0.882	0.948	39.9	1.194
150	75.2	9.5	3.73	0.7390	0.891	0.939	42.4	0.857
160	75.5	9.8	3.69	0.7334	0.853	0.906	38.8	0.939
170	75.5	10.1	3.69	0.7271	0.863	0.897	41.3	0.593
180	75.8	10.6	3.66	0.7177	0.837	0.877	40.4	0.685
190	75.8	10.9	3.66	0.7117	0.843	0.890	43.2	0.791
200	75.7	11.1	3.71	0.7074	0.824	0.886	43.6	1.049
210	75.7	11.4	3.71	0.7015	0.825	0.867	44.8	0.702
215	75.6	11.8	3.75	0.6935	0.810	0.846	43.4	0.604
220	75.6	11.8	3.75	0.6935	0.813	0.838	45.2	0.417
225	75.6	12.0	3.75	0.6896	0.808	0.837	46.4	0.480
230	75.6	12.3	3.75	0.6840	0.806	0.841	46.4	0.574
235	75.6	12.5	3.76	0.6803	0.782	0.823	42.2	0.679
240	75.6	12.6	3.76	0.6785	0.784	0.834	47.4	0.813
245	75.6	12.6	3.76	0.6785	0.796	0.841	48.3	0.730
250	75.6	12.8	3.76	0.6748	0.792	0.853	48.6	0.983
255	75.5	12.8	3.71	0.6745	0.788	0.850	47.4	0.989
260	75.0	12.8	3.77	0.6727	0.804	0.878	49.3	1.190
265	75.5	13.1	3.71	0.6691	0.769	0.846	52.1	1.207
270	75.0	13.2	3.78	0.6687	0.757	0.834	47.7	1.234
275	75.0	13.2	3.78	0.6657	0.763	0.833	51.3	1.109
280	75.0	13.3	3.78	0.6639	0.779	0.845	51.4	1.043
285	75.0	13.4	3.78	0.6621	0.778	0.831	51.3	0.835

Çizelge 5.9 Ultem’de IAA’nın spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)’e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.4	6.3	3.67	0.8139	1.068	3.251	42.0	42.266
50	75.4	6.5	3.67	0.8089	1.078	2.523	42.4	27.770
60	75.8	7.5	3.75	0.7855	0.957	1.948	40.1	19.037
70	75.6	7.3	3.73	0.7898	0.999	1.460	39.9	8.862
80	75.5	7.5	3.70	0.7848	0.960	1.385	38.5	8.090
90	75.6	7.8	3.76	0.7780	0.943	1.286	38.8	6.571
100	74.8	8.0	3.68	0.7734	0.926	1.167	39.6	4.480
110	75.6	8.3	3.73	0.7645	0.905	1.088	40.5	3.399
120	74.6	8.6	3.76	0.7572	0.901	1.062	41.3	2.978
130	75.0	8.6	3.72	0.7582	0.885	1.053	39.9	3.092
140	75.2	9.3	3.73	0.7433	0.882	1.000	40.7	2.129
150	75.2	9.5	3.73	0.7390	0.891	0.971	42.2	1.428
160	75.5	9.8	3.69	0.7334	0.853	0.933	41.0	1.408
170	75.5	10.1	3.69	0.7271	0.863	0.924	41.1	1.064
180	75.8	10.6	3.66	0.7177	0.837	0.906	41.6	1.176
190	75.8	10.9	3.66	0.7117	0.843	0.901	43.9	0.973
200	75.7	11.1	3.71	0.7074	0.824	0.879	44.0	0.930
210	75.7	11.4	3.71	0.7015	0.825	0.888	45.3	1.052
215	75.6	11.8	3.75	0.6935	0.808	0.873	43.8	1.090
220	75.6	11.8	3.75	0.6935	0.813	0.869	44.5	0.937
225	75.6	12.0	3.75	0.6896	0.810	0.873	46.2	1.042
230	75.6	12.3	3.75	0.6840	0.806	0.883	46.4	1.263
235	75.6	12.5	3.76	0.6803	0.782	0.885	45.4	1.690
240	75.6	12.6	3.76	0.6785	0.784	0.890	46.6	1.728
245	75.6	12.6	3.76	0.6785	0.796	0.897	48.5	1.636
250	75.6	12.8	3.76	0.6748	0.792	0.909	48.4	1.886
255	75.5	12.8	3.71	0.6745	0.788	0.902	50.0	1.803
260	75.5	12.8	3.77	0.6727	0.780	0.896	51.6	2.165
265	75.5	12.9	3.71	0.6691	0.769	0.895	51.1	1.981
270	75.0	13.2	3.78	0.6687	0.757	0.875	49.4	1.881
275	75.0	13.2	3.78	0.6657	0.763	0.873	50.6	1.747
280	75.0	13.3	3.78	0.6639	0.781	0.879	51.3	1.548
285	75.0	13.4	3.78	0.6621	0.782	0.877	51.7	1.495

Çizelge 5.10 Ultem'de H'm spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}C$)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.1	6.3	3.77	0.8132	1.078	1.426	41.6	6.925
50	75.1	6.6	3.77	0.8057	1.068	1.370	41.0	5.965
55	75.0	6.7	3.66	0.8030	1.034	1.290	39.1	4.907
60	75.0	6.8	3.66	0.8006	1.031	1.265	41.1	4.457
65	75.0	6.9	3.66	0.7981	1.025	1.227	41.5	3.831
70	75.2	7.0	3.69	0.7961	1.019	1.177	38.5	3.043
75	75.2	7.1	3.69	0.7937	1.012	1.176	39.6	3.137
80	75.2	7.3	3.69	0.7889	1.010	1.172	39.4	3.082
85	75.3	7.4	3.68	0.7867	0.976	1.118	38.0	2.699
90	75.3	7.5	3.68	0.7844	0.982	1.112	40.7	2.442
95	75.3	7.6	3.68	0.7820	0.983	1.097	40.9	2.134
100	75.3	7.8	3.65	0.7773	0.963	1.059	37.8	1.789
105	75.3	7.9	3.65	0.7750	0.959	1.061	42.7	1.866
110	75.2	8.1	3.68	0.7701	0.948	1.063	40.0	2.126
115	75.2	8.2	3.68	0.7678	0.944	1.045	39.4	1.865
120	75.2	8.4	3.68	0.7632	0.946	1.039	39.9	1.705
125	75.4	8.6	3.65	0.7592	0.941	1.038	40.3	1.752
130	75.4	8.7	3.65	0.7570	0.933	1.038	40.1	1.892
135	75.4	8.8	3.65	0.7548	0.931	1.020	40.3	1.598
140	75.7	9.1	3.64	0.7490	0.906	0.993	38.3	1.556
145	75.7	9.2	3.64	0.7468	0.904	0.994	40.9	1.591
150	75.6	9.5	3.63	0.7401	0.884	0.974	40.0	1.577
155	75.6	9.6	3.63	0.7379	0.890	0.968	42.6	1.352
160	75.6	9.8	3.63	0.7337	0.888	0.978	43.1	1.548
165	75.3	10.0	3.64	0.7287	0.874	0.943	40.2	1.193
170	75.3	10.1	3.64	0.7266	0.873	0.959	44.3	1.464
175	75.6	10.3	3.68	0.7233	0.864	0.962	41.2	1.695
180	75.6	10.5	3.68	0.7192	0.876	0.959	42.4	1.422
185	76.0	10.8	3.67	0.7142	0.858	0.934	42.6	1.289
190	76.0	10.9	3.67	0.7122	0.860	0.940	44.7	1.944
195	75.8	11.1	3.64	0.7077	0.848	0.931	41.2	1.389
200	75.8	11.2	3.64	0.7057	0.858	0.936	44.6	1.288
205	75.8	11.3	3.64	0.7038	0.860	0.927	45.0	1.102

Çizelge 5.10'un devamı (Ultem'de H'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri).

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
210	75.1	11.6	3.69	0.6959	0.842	0.914	43.7	1.192
215	75.1	11.7	3.69	0.6939	0.848	0.924	47.7	1.240
220	75.1	11.8	3.69	0.6920	0.846	0.918	47.0	1.173
225	74.4	12.0	3.66	0.6891	0.839	0.902	43.7	1.024
230	75.4	12.0	3.66	0.6891	0.841	0.930	45.9	1.437
235	75.4	12.1	3.66	0.6872	0.836	0.940	46.8	1.670
240	75.5	12.6	3.68	0.6782	0.793	0.898	44.6	1.685
245	75.5	12.7	3.68	0.6763	0.800	0.902	47.3	1.618
250	75.5	12.8	3.68	0.6745	0.800	0.892	47.7	1.454
255	75.6	13.0	3.69	0.6712	0.796	0.914	46.8	1.866
260	75.6	13.0	3.69	0.6712	0.804	0.917	49.1	1.774
265	75.9	13.2	3.68	0.6685	0.790	0.899	46.5	1.714
270	75.9	13.3	3.68	0.6667	0.789	0.896	49.2	1.664
275	76.0	13.5	3.70	0.6635	0.790	0.892	45.7	1.604
280	76.0	13.6	3.70	0.6618	0.795	0.888	47.1	1.453
285	76.0	13.7	3.70	0.6600	0.787	0.876	47.4	1.385

Çizelge 5.11 Ultem'de O'm spesifik alkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.1	6.3	3.77	0.8132	1.078	1.891	41.8	16.168
50	75.1	6.6	3.77	0.8057	1.068	1.707	41.3	12.610
55	75.0	6.7	3.66	0.8030	1.034	1.555	39.5	10.005
60	75.0	6.8	3.66	0.8006	1.031	1.478	41.0	8.517
65	75.0	6.9	3.66	0.7981	1.025	1.386	41.5	6.846
70	75.2	7.0	3.69	0.7961	1.019	1.321	39.4	5.799
75	75.2	7.1	3.69	0.7937	1.012	1.304	39.6	5.586
80	75.2	7.3	3.69	0.7889	1.010	1.271	39.6	4.963
85	75.3	7.4	3.68	0.7867	0.976	1.207	38.5	4.384
90	75.3	7.5	3.68	0.7844	0.982	1.170	40.4	3.535
95	75.3	7.6	3.68	0.7820	0.983	1.150	41.1	3.124
100	75.3	7.8	3.65	0.7773	0.963	1.119	38.3	2.903
105	75.3	7.9	3.65	0.7750	0.959	1.099	42.4	2.564
110	75.2	8.1	3.68	0.7701	0.948	1.089	39.9	2.608
115	75.2	8.2	3.68	0.7678	0.944	1.067	39.8	2.269
120	75.2	8.4	3.68	0.7632	0.946	1.043	39.9	1.778
125	75.4	8.6	3.65	0.7592	0.941	1.045	40.0	1.880
130	75.4	8.7	3.65	0.7570	0.933	1.045	39.8	2.020
135	75.4	8.8	3.65	0.7548	0.931	1.064	40.3	2.388
140	75.7	9.1	3.64	0.7490	0.906	1.025	38.8	2.125
145	75.7	9.2	3.64	0.7468	0.904	1.009	40.8	1.857
150	75.6	9.5	3.63	0.7401	0.884	0.974	40.3	1.576
155	75.6	9.6	3.63	0.7379	0.890	0.987	42.6	1.681
160	75.6	9.8	3.63	0.7337	0.888	0.994	43.6	1.821
165	75.3	10.0	3.64	0.7287	0.874	0.968	41.0	1.621
170	75.3	10.1	3.64	0.7266	0.873	0.956	44.0	1.414
175	75.6	10.3	3.68	0.7233	0.864	0.951	41.4	1.504
180	75.6	10.5	3.68	0.7192	0.876	0.975	42.3	1.697
185	76.0	10.8	3.67	0.7142	0.858	0.964	42.7	1.797
190	76.0	10.9	3.67	0.7122	0.860	0.982	44.8	2.049
195	75.8	11.1	3.64	0.7077	0.848	0.968	41.9	2.026
200	75.8	11.2	3.64	0.7057	0.858	0.974	44.4	1.917
205	75.8	11.3	3.64	0.7038	0.860	0.954	45.4	1.544

Çizelge 5.11'in devamı (Ultem'de O'ın spesifik alıkonna hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri).

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
210	75.1	11.6	3.69	0.6959	0.842	0.939	44.8	1.600
215	75.1	11.7	3.69	0.6939	0.848	0.940	46.8	1.504
220	75.1	11.8	3.69	0.6920	0.846	0.949	47.3	1.677
225	74.4	12.0	3.66	0.6891	0.839	0.953	43.9	1.853
230	75.4	12.0	3.66	0.6891	0.841	0.960	46.1	1.920
235	75.4	12.1	3.66	0.6872	0.836	0.971	46.6	2.169
240	75.5	12.6	3.68	0.6782	0.793	0.936	45.3	2.289
245	75.5	12.7	3.68	0.6763	0.800	0.938	47.5	2.188
250	75.5	12.8	3.68	0.6745	0.800	0.918	47.9	1.864
255	75.6	13.0	3.69	0.6712	0.796	0.935	47.2	2.195
260	75.6	13.0	3.69	0.6712	0.804	0.957	49.0	2.403
265	75.9	13.2	3.68	0.6685	0.790	0.923	46.8	2.089
270	75.9	13.3	3.68	0.6667	0.789	0.914	49.3	1.943
275	76.0	13.5	3.70	0.6635	0.790	0.907	45.9	1.839
280	76.0	13.6	3.70	0.6618	0.795	0.908	47.0	1.765
285	76.0	13.7	3.70	0.6600	0.787	0.889	47.6	1.586

Çizelge 5.12 Ultem’de N’in spesifik alkonma hacimlerinin, V_g^0 hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)’e göre hesaplanmış V_g^0 değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^0 (cm ³ /g)
40	75.1	6.3	3.77	0.8132	1.078	3.027	42.2	38.709
50	75.1	6.6	3.77	0.8057	1.068	2.220	42.2	22.669
55	75.0	6.7	3.66	0.8030	1.034	2.036	39.4	19.249
60	75.0	6.8	3.66	0.8006	1.031	1.904	40.9	16.639
65	75.0	6.9	3.66	0.7981	1.025	1.754	41.5	13.825
70	75.2	7.0	3.69	0.7961	1.019	1.545	39.8	10.087
75	75.2	7.1	3.69	0.7937	1.012	1.481	39.4	8.978
80	75.2	7.3	3.69	0.7889	1.010	1.442	39.5	8.217
85	75.3	7.4	3.68	0.7867	0.976	1.347	39.5	7.018
90	75.3	7.5	3.68	0.7844	0.982	1.305	40.3	6.076
95	75.3	7.6	3.68	0.7820	0.983	1.249	41.1	4.976
100	75.3	7.8	3.65	0.7773	0.963	1.201	38.9	4.420
105	75.3	7.9	3.65	0.7750	0.959	1.187	42.6	4.173
110	75.2	8.1	3.68	0.7701	0.948	1.167	39.7	4.053
115	75.2	8.2	3.68	0.7678	0.944	1.135	39.8	3.523
120	75.2	8.4	3.68	0.7632	0.946	1.112	39.9	3.042
125	75.4	8.6	3.65	0.7592	0.941	1.094	38.9	2.776
130	75.4	8.7	3.65	0.7570	0.933	1.088	39.6	2.797
135	75.4	8.8	3.65	0.7548	0.931	1.082	40.9	2.706
140	75.7	9.1	3.64	0.7490	0.906	1.047	39.4	2.512
145	75.7	9.2	3.64	0.7468	0.904	1.027	40.7	2.176
150	75.6	9.5	3.63	0.7401	0.884	1.003	40.4	2.083
155	75.6	9.6	3.63	0.7379	0.890	1.023	42.6	2.305
160	75.6	9.8	3.63	0.7337	0.888	1.006	43.9	2.025
165	75.3	10.0	3.64	0.7287	0.874	0.979	41.3	1.809
170	75.3	10.1	3.64	0.7266	0.873	0.971	43.3	1.673
175	75.6	10.3	3.68	0.7233	0.864	0.975	41.4	1.919
180	75.6	10.5	3.68	0.7192	0.876	0.993	42.3	2.005
185	76.0	10.8	3.67	0.7142	0.858	0.978	43.4	2.030
190	76.0	10.9	3.67	0.7122	0.860	0.982	44.7	2.050
195	75.8	11.1	3.64	0.7077	0.848	0.968	41.9	2.004
200	75.8	11.2	3.64	0.7057	0.858	0.977	44.2	1.968
205	75.8	11.3	3.64	0.7038	0.860	0.971	45.4	1.824

Çizelge 5.12'in devamı (Ultem'de N'nin spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri).

$t_{koton} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}C$)	V_g^o (cm ³ /g)
210	75.1	11.6	3.69	0.6959	0.842	0.943	45.1	1.665
215	75.1	11.7	3.69	0.6939	0.848	0.957	47.2	1.780
220	75.1	11.8	3.69	0.6920	0.846	0.962	47.4	1.888
225	74.4	12.0	3.66	0.6891	0.839	0.967	44.5	2.076
230	75.4	12.0	3.66	0.6891	0.841	0.971	45.7	2.101
235	75.4	12.1	3.66	0.6872	0.836	0.963	46.4	2.042
240	75.5	12.6	3.68	0.6782	0.793	0.937	46.0	1.981
245	75.5	12.7	3.68	0.6763	0.800	0.944	47.3	2.285
250	75.5	12.8	3.68	0.6745	0.800	0.949	47.8	2.354
255	75.6	13.0	3.69	0.6712	0.796	0.950	48.6	2.422
260	75.6	13.0	3.69	0.6712	0.804	0.970	49.3	2.605
265	75.9	13.2	3.68	0.6685	0.790	0.951	47.3	2.525
270	75.9	13.3	3.68	0.6667	0.789	0.950	49.5	2.501
275	76.0	13.5	3.70	0.6635	0.790	0.939	46.3	2.339
280	76.0	13.6	3.70	0.6618	0.795	0.937	47.0	2.219
285	76.0	13.7	3.70	0.6600	0.787	0.923	47.5	2.116

Çizelge 5.13 Ultem'de D'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri.

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} (^o C)	V_g^o (cm ³ /g)
40	75.1	6.3	3.77	0.8132	1.078	5.112	42.3	80.094
50	75.1	6.6	3.77	0.8057	1.068	3.520	42.4	48.219
55	75.0	6.7	3.66	0.8030	1.034	2.964	39.7	37.040
60	75.0	6.8	3.66	0.8006	1.031	2.616	40.7	30.229
65	75.0	6.9	3.66	0.7981	1.025	2.215	41.5	22.568
70	75.2	7.0	3.69	0.7961	1.019	1.973	39.9	18.288
75	75.2	7.1	3.69	0.7937	1.012	1.815	39.3	15.376
80	75.2	7.3	3.69	0.7889	1.010	1.753	39.8	14.118
85	75.3	7.4	3.68	0.7867	0.976	1.510	39.8	10.092
90	75.3	7.5	3.68	0.7844	0.982	1.402	39.8	7.913
95	75.3	7.6	3.68	0.7820	0.983	1.407	41.1	7.932
100	75.3	7.8	3.65	0.7773	0.963	1.336	39.3	6.919
105	75.3	7.9	3.65	0.7750	0.959	1.270	40.5	5.730
110	75.2	8.1	3.68	0.7701	0.948	1.237	39.1	5.358
115	75.2	8.2	3.68	0.7678	0.944	1.210	39.5	4.911
120	75.2	8.4	3.68	0.7632	0.946	1.185	40.0	4.379
125	75.4	8.6	3.65	0.7592	0.941	1.156	39.6	3.892
130	75.4	8.7	3.65	0.7570	0.933	1.150	39.6	3.916
135	75.4	8.8	3.65	0.7548	0.931	1.125	40.4	3.482
140	75.7	9.1	3.64	0.7490	0.906	1.090	40.5	3.267
145	75.7	9.2	3.64	0.7468	0.904	1.070	40.8	2.936
150	75.6	9.5	3.63	0.7401	0.884	1.042	41.4	2.757
155	75.6	9.6	3.63	0.7379	0.890	1.052	42.1	2.812
160	75.6	9.8	3.63	0.7337	0.888	1.043	43.9	2.660
165	75.3	10.0	3.64	0.7287	0.874	1.030	42.1	2.681
170	75.3	10.1	3.64	0.7266	0.873	1.026	42.8	2.616
175	75.6	10.3	3.68	0.7233	0.864	1.003	41.5	2.402
180	75.6	10.5	3.68	0.7192	0.876	1.003	42.2	2.177
185	76.0	10.8	3.67	0.7142	0.858	0.990	43.7	2.231
190	76.0	10.9	3.67	0.7122	0.860	0.996	44.6	2.286
195	75.8	11.1	3.64	0.7077	0.848	0.987	42.7	2.316
200	75.8	11.2	3.64	0.7057	0.858	0.984	43.9	2.086
205	75.8	11.3	3.64	0.7038	0.860	0.979	45.6	1.954

Çizelge 5.13'ün devamı (Ultem'de D'in spesifik alıkonma hacimlerinin, V_g^o hesaplanmasında kullanılan veriler ve Eşitlik (2.8)'e göre hesaplanmış V_g^o değerleri).

$t_{kolon} (^{\circ}C)$	P_o (cm Hg)	P (Psi)	Q_o (cm ³ /dak)	J	t_A (dak)	t_R (dak)	t_{oda} ($^{\circ}C$)	V_g^o (cm ³ /g)
210	75.1	11.6	3.69	0.6959	0.842	0.979	45.3	2.257
215	75.1	11.7	3.69	0.6939	0.848	0.973	46.6	2.045
220	75.1	11.8	3.69	0.6920	0.846	0.978	47.4	2.148
225	74.4	12.0	3.66	0.6891	0.839	0.984	44.8	2.350
230	75.4	12.0	3.66	0.6891	0.841	0.997	45.4	2.523
235	75.4	12.1	3.66	0.6872	0.836	1.002	46.3	2.670
240	75.5	12.6	3.68	0.6782	0.793	0.987	46.0	3.099
245	75.5	12.7	3.68	0.6763	0.800	0.978	47.1	2.826
250	75.5	12.8	3.68	0.6745	0.800	0.972	47.8	2.717
255	75.6	13.0	3.69	0.6712	0.796	0.993	48.7	3.097
260	75.6	13.0	3.69	0.6712	0.804	1.004	49.0	3.141
265	75.9	13.2	3.68	0.6685	0.790	0.979	48.1	2.957
270	75.9	13.3	3.68	0.6667	0.789	0.970	48.7	2.819
275	76.0	13.5	3.70	0.6635	0.790	0.964	46.7	2.728
280	76.0	13.6	3.70	0.6618	0.795	0.968	47.3	2.700
285	76.0	13.7	3.70	0.6600	0.787	0.958	47.4	2.662

Çizelge 5.14 TGK, elektriksel ölçümler, DSC ve literatür sonuçlarının karşılaştırılması.

İkinci Dereceden Geçişler	TGK t(°C)	Elektriksel Ölçümler t(°C)	DSC t(°C)	Literatür t(°C)
γ	-	-	-	-123
β_5	60	-	70	70
β_4	90	-	90	90
β_3	120	120	127	-
β_2	150	150	-	152
β_1	170	170	-	-
α	220	220	221	225
ρ	245	-	246	244

Çizelge 5.15 Çözücülerin çeşitli sıcaklıklarda sonsuz seyreltiklikteki ağırlık kesirli aktivite katsayıları (Ω_1^∞).

t(°C)	260	265	270	275	280	285
B	7.147	7.317	7.320	7.306	7.393	-
EB	9.025	9.085	9.410	9.717	9.679	9.951
nPB	10.082	9.869	9.942	9.717	9.697	9.611
IPB	9.053	9.075	9.219	9.368	9.610	9.858
KB	5.913	5.876	5.922	5.926	5.986	5.915
nBA	9.885	9.369	9.604	9.469	10.239	11.096
IBA	-	7.604	8.093	10.153	11.830	-
IAA	7.973	8.182	8.109	8.240	8.798	8.641
O	8.125	8.872	9.077	9.150	9.122	9.751
N	9.923	9.631	9.168	9.263	9.245	9.201
D	10.595	10.487	10.274	9.938	9.418	8.979

Çizelge 5.16 Çözücülerin hesaplanan kısmi molar sorpsiyon, $\Delta\bar{H}_s$, sonsuz seyreltiklikteki kısmi molar karışma, $\Delta\bar{H}_1^\infty$, molar buharlaşma, $\Delta\bar{H}_v$ ve literatür molar buharlaşma ısı $\Delta\bar{H}_{vl}$ değerleri (kcal/mol) (Reid vd., 1977).

	$-\Delta\bar{H}_s$	$\Delta\bar{H}_1^\infty$	$\Delta\bar{H}_v$	$\Delta\bar{H}_{vl}$
B	5.3	-0.8	4.5	7.4
EB	9.1	-2.4	6.8	8.5
NPB	6.5	1.1	7.5	9.1
IPB	9.2	-2.1	7.2	9.0
KB	7.0	-0.2	6.8	8.7
NBA	8.8	-2.8	6.1	8.6
IBA	2.4	-18.3	5.2	8.6
IAA	9.0	-2.2	6.8	9.0
O	8.9	-3.4	5.5	8.2
N	5.0	1.7	6.7	8.8
D	3.8	4.0	7.8	9.4

Çizelge 5.17 Ultem'in çeşitli çözücülerdeki Flory-Huggins polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^{∞}

t(°C)	260	265	270	275	280	285
B	0.2878	0.2816	0.2476	0.2040	0.1616	-
EB	0.6567	0.6506	0.6723	0.6903	0.6715	0.6836
nPB	0.7904	0.7581	0.7542	0.7194	0.7052	0.6836
IPB	0.6713	0.6621	0.6658	0.6693	0.6817	0.6935
KB	0.4975	0.4799	0.4758	0.4641	0.4613	0.4358
nBA	0.6584	0.5828	0.5835	0.5432	0.5921	0.6395
IBA	-	0.2261	0.2531	0.4380	0.5379	-
IAA	0.5289	0.5378	0.5110	0.5079	0.5531	0.5131
O	0.2066	0.2690	0.2631	0.2381	0.1959	0.2133
N	0.5020	0.4551	0.3875	0.3782	0.3552	0.3274
D	0.6203	0.5963	0.5612	0.5126	0.4428	0.3781

Çizelge 5.18 Ultem'in çeşitli çözücülerdeki hal denklemleri polimer-çözücü etkileşim parametreleri, χ_{12}^*

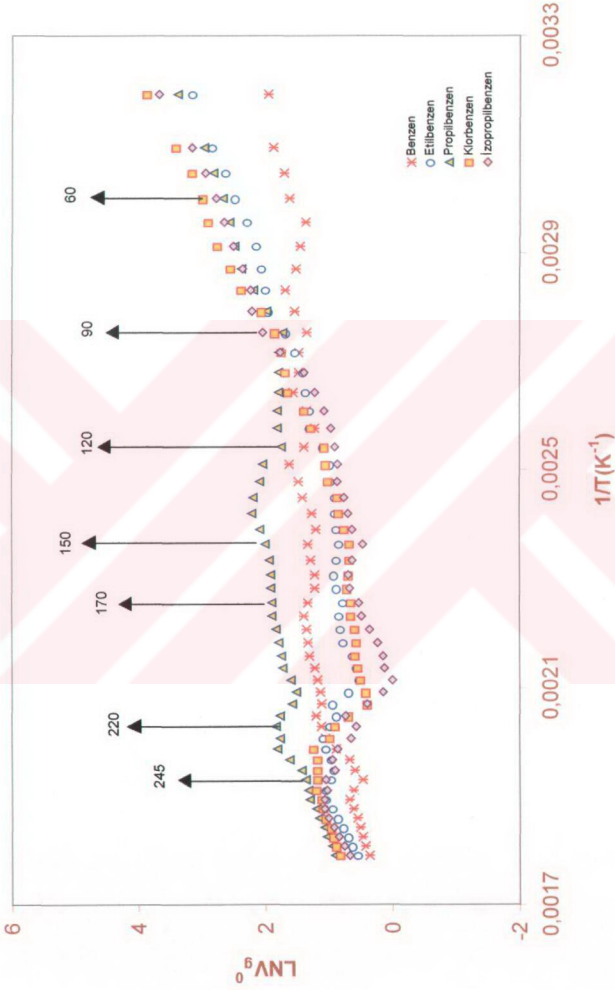
t(°C)	260	265	270	275	280	285
B	0.7417	0.7548	0.7424	0.7241	0.7117	-
EB	0.9657	0.9708	0.9985	1.0258	1.0190	1.0446
nPB	1.0686	1.0443	1.0477	1.0197	1.0157	1.0034
IPB	0.9616	0.9550	0.9818	0.9791	1.0046	1.0245
KB	0.7830	0.7698	0.7759	0.7735	0.7792	0.7661
nBA	1.0671	1.0058	1.0196	0.9947	1.0595	1.1256
IBA	-	0.7026	0.7490	0.9569	1.0843	-
IAA	0.8915	0.9103	0.8943	0.9046	0.9610	0.9335
O	0.6374	0.7183	0.7306	0.7259	0.7066	0.7511
N	0.8654	0.8314	0.7750	0.7798	0.7698	0.7583
D	0.9435	0.9296	0.9060	0.8654	0.8065	0.7531

Çizelge 5.19 Ultem'in çeşitli çözücülerdeki etkin değişim enerji parametreleri, \bar{X}_{12} (j/cm³).

t(°C)	260	265	270	275	280	285
B	32.781	36.210	38.174	40.262	43.526	-
EB	28.947	29.636	32.004	34.211	34.509	36.651
nPB	28.871	28.073	28.701	27.903	28.048	27.925
IPB	23.761	24.289	24.837	26.286	27.756	29.372
KB	24.019	23.974	24.634	24.920	25.917	25.415
nBA	28.868	27.090	29.271	29.641	34.690	40.042
IBA	-	14.785	19.176	31.278	40.277	-
IAA	16.746	18.416	18.520	19.819	23.538	23.417
O	8.111	12.502	14.464	15.980	17.241	21.487
N	12.408	11.683	10.334	11.211	11.724	12.217
D	12.383	12.218	11.711	10.907	9.358	8.156

Çizelge 5.20 Ultem'in, Eşitlik (2.29)'a göre çizilen doğrunun eğim ve kesim noktasından bulunan, çözünürlük parametreleri, δ_2

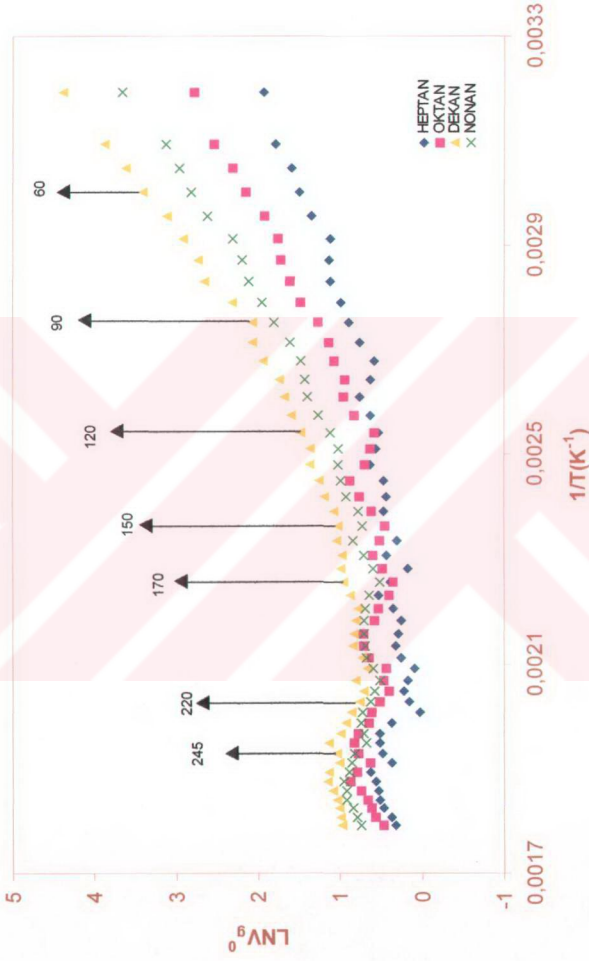
t(°C)	δ_{kesim} (cal/cm ³) ^{1/2}	$\delta_{eğim}$ (cal/cm ³) ^{1/2}	$\delta_{ortalama}$ (cal/cm ³) ^{1/2}
260	5.962	5.636	5.799
265	5.866	5.544	5.705
270	5.818	5.496	5.657
275	5.788	5.476	5.632
280	5.638	5.325	5.482
285	5.625	5.325	5.475



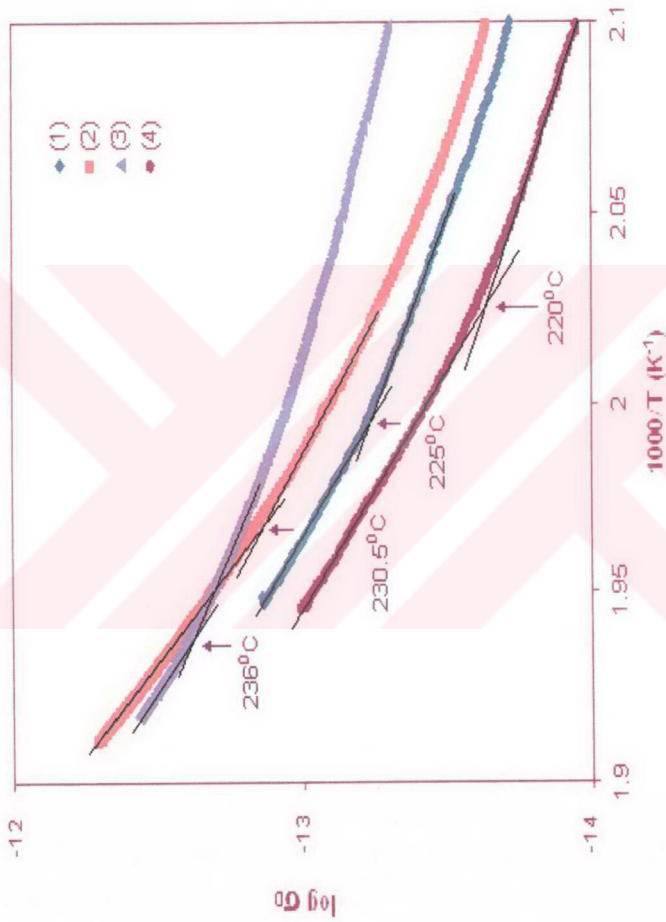
Şekil 5.1 B, EB, nPB, KB, IPB'in 40-285 °C arasındaki sıcaklıklarda Ultem polimerindeki alıkonma diyagramları.



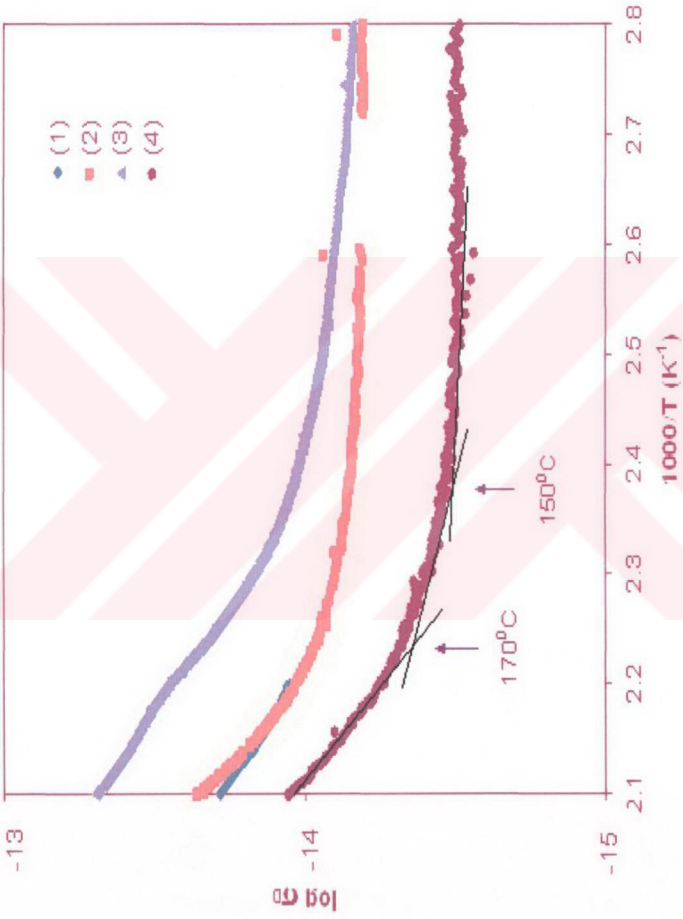
Şekil 5.2 tBA, nBA, IAA, IBA'ın 40-285 °C arasındaki sıcaklıklarda U item polimerindeki alikonna diyagramları.



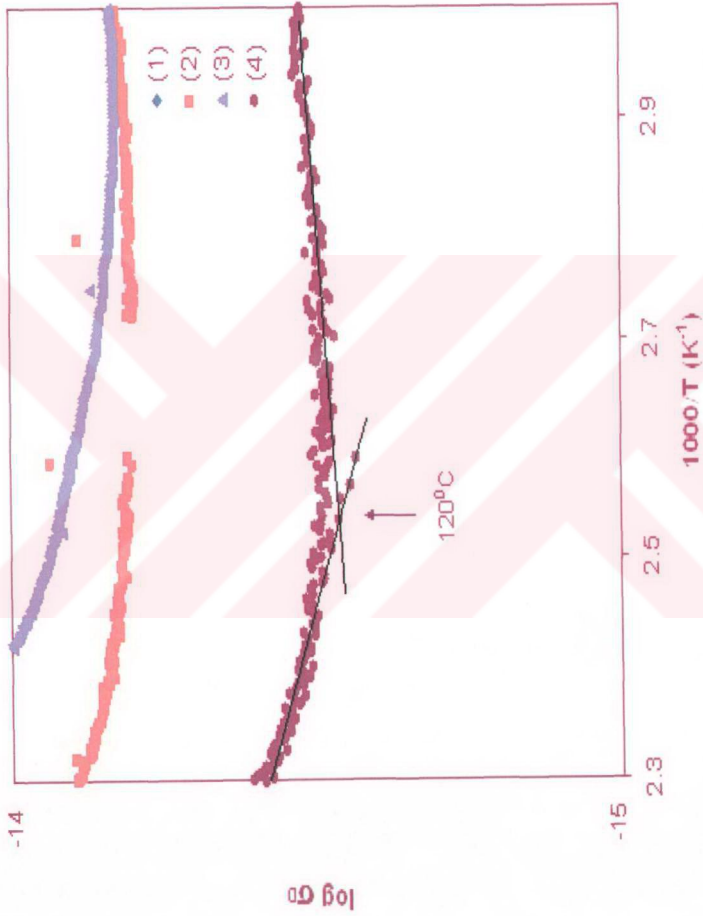
Şekil 5.3 H, O, N, D'in 40-285 °C arasındaki sıcaklıklarda Ultem polimerindeki alikonna diyagramları.



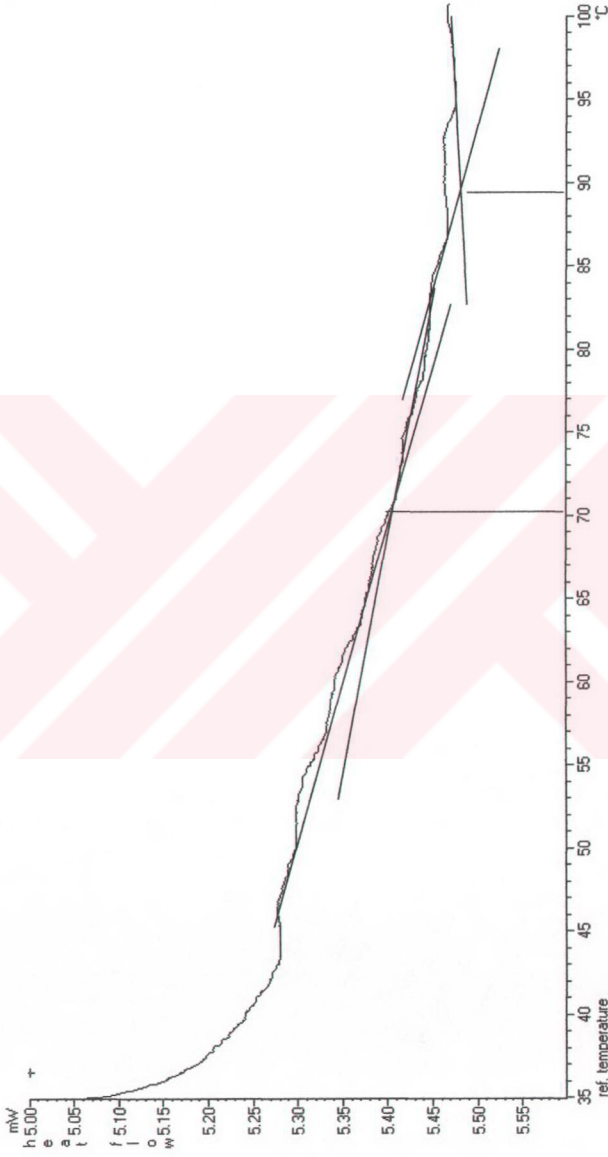
Şekil 5.4 526-476 K sıcaklık aralığında Ultem filmlerin iletkenliklerinin Arrhenius eğrileri
(1) 0.25 mol, (2) 0.50 mol, (3) 0.75 mol katkı ve (4) katkılanmamış.



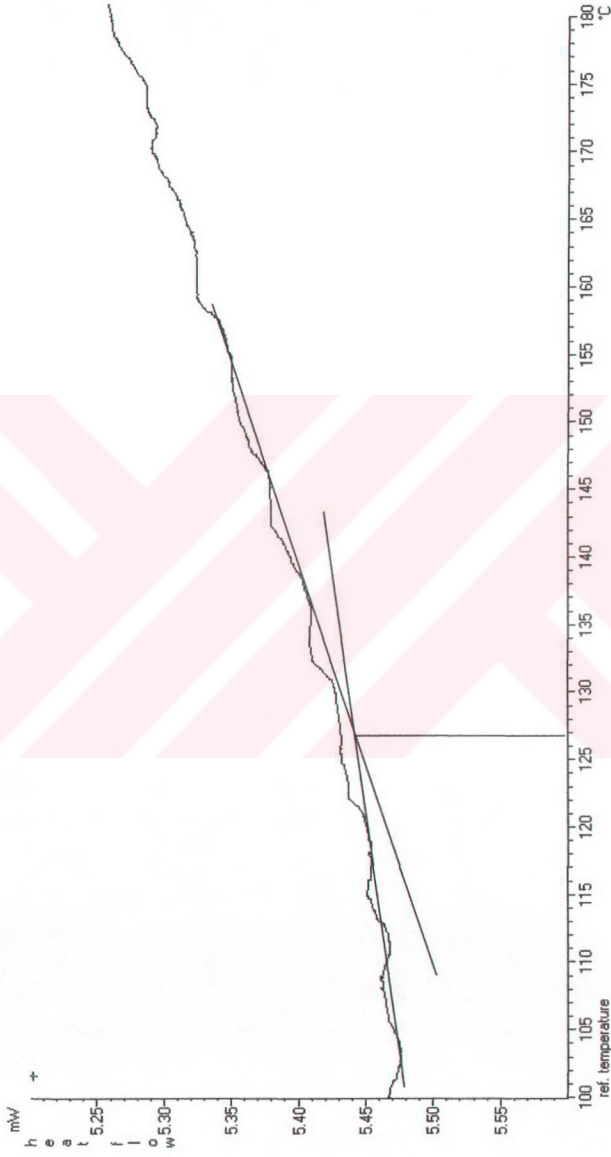
Şekil 5.5 476-357 K sıcaklık aralığında Ultem filmlerin iletkenliklerinin Arrhenius eğrileri (1) 0.25 mol, (2) 0.50 mol, (3) 0.75 mol katkı ve (4) katkılanmamış.



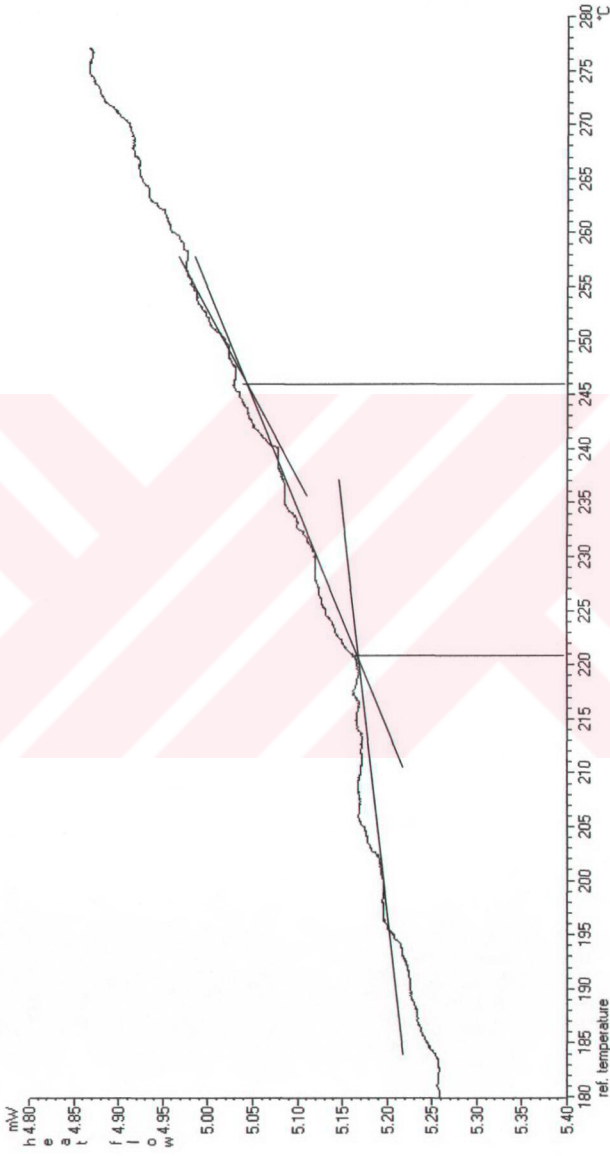
Şekil 5.6 435-333 K sıcaklık aralığında Ulterm filmlerin iletkenliklerinin Arrhenius eğrileri
 (1) 0.25 mol, (2) 0.50 mol, (3) 0.75 mol katkı ve (4) katkılanmamış.



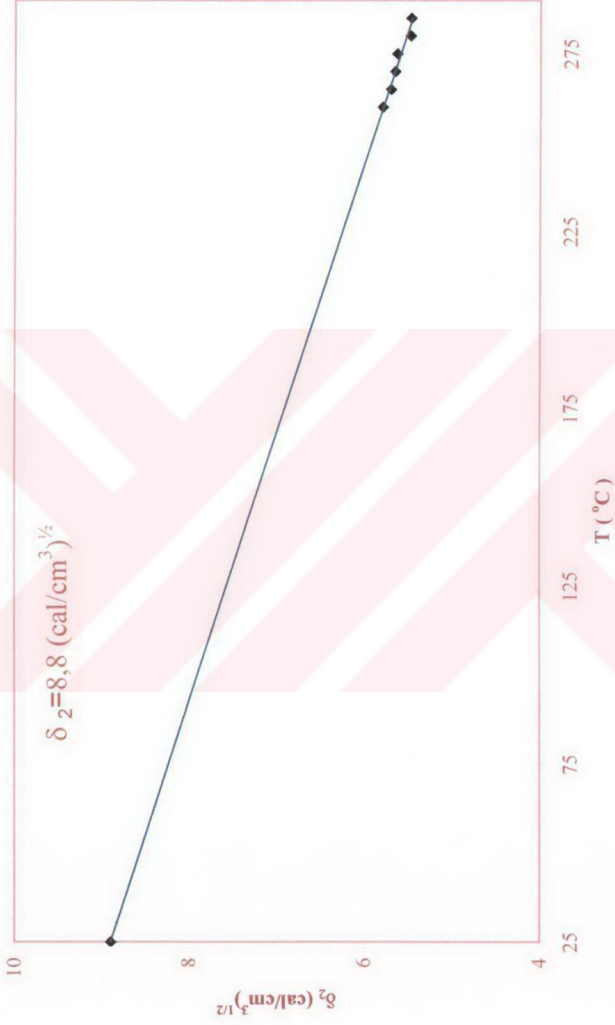
Şekil 5.7 35-100 °C sıcaklık aralığında Ultem'in DSC termogramı



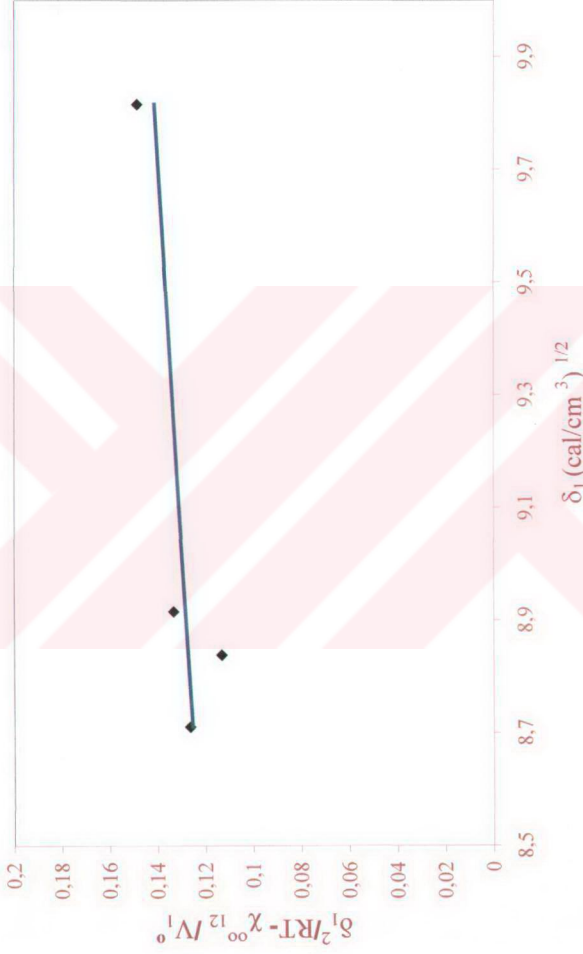
Şekil 5.8 100-180 °C sıcaklık aralığında Ultem'in DSC termogramı



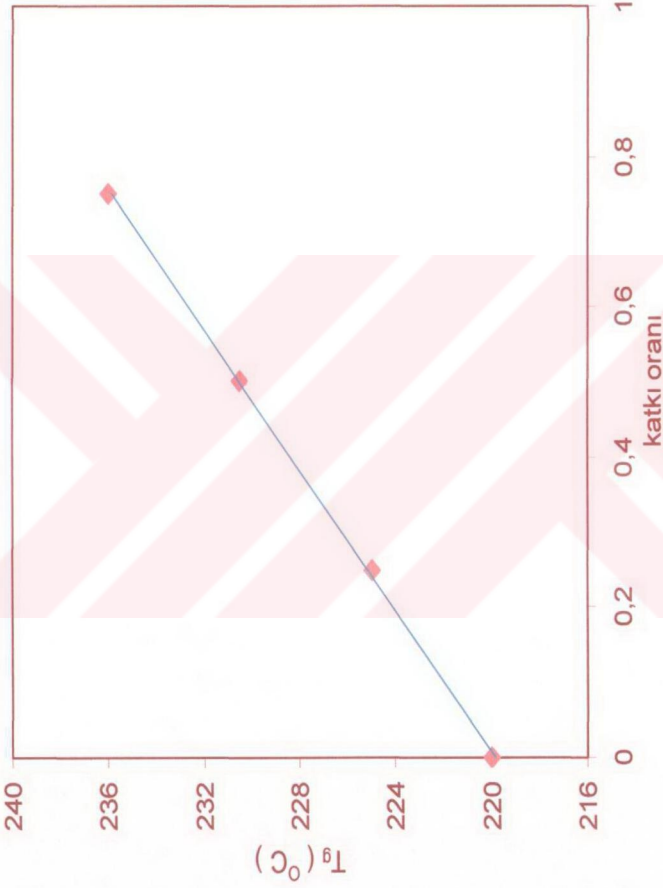
Şekil 5.9 180-280 °C sıcaklık aralığında Ultem'in DSC termogramı



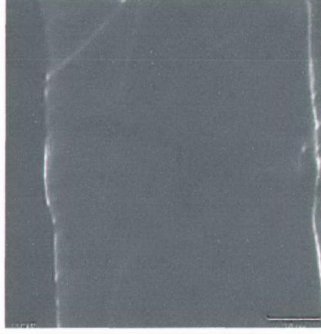
Şekil 5.10 Ultem'in 25 °C'deki çözünürlük parametresinin, δ_2 bulunması



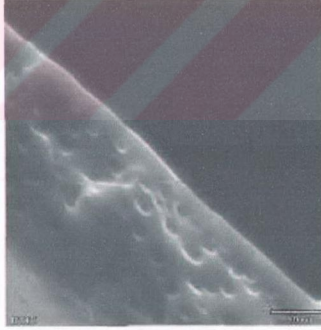
Şekil 5.11 Ultem'in çözünürlük parametresinin, δ_1 Eşitlik (2.29)'a göre bulunması



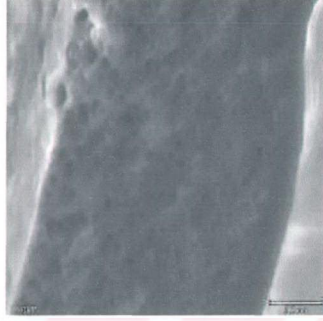
Şekil 5.12 Ultem'in T_g 'nin BF_4^- ün 0,25, 0,50, 0,75 mol katulmasıyla değişimi



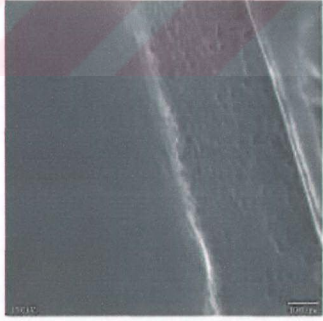
Şekil 5.13 Saf Ultem filminin SEM fotoğrafı



Şekil 5.14 0.25 mol dop/Ultem filminin SEM fotoğrafı



Şekil 5.15 0.50 mol dop/Ultem filminin SEM fotoğrafı



Şekil 5.16 0.75 mol dop/Ultem filminin SEM fotoğrafı

KAYNAKLAR

Baysal, B. (1994), Polimer Kimyası, ODDÜ Basım İşliği

Belana, J., Canadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Diaz, R., Friederichs, S., Jaimes, C. ve Sanchis, M.J. (1998), "Comparative Study of Mechanical and Electrical Relaxations in Poly(ether imide)", Polymer International, 46:11-19

Belana, J., Canadas, J.C., Diego, J.A., Mudarra, M., Diaz, R., Friederichs, S., Jaimes, C. ve Sanchis, M.J. (1998), "Physical Ageing Studies in Poly(ether imide) ULTEM 1000", Polymer International, 46:29-32

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

Cankurtaran, Ö., Serin, M., Cankurtaran, H. ve Yılmaz, F. (2003), "Secondary Transitions and Thermodynamic interaction parameters of Poly(Phenyl Sulfone) by Gas Chromatography", Polymer Bulletin, S1, 225-230

Çakar, F. ve Cankurtaran, Ö. (2004), "Determination of the Thermodynamic Properties of Ultem at Infinite Dilution Using Inverse Gas Chromatography", 2.International Aegean Physical Chemistry Days, Ayvalık- Turkey, P-012, pp. 36

Dangayach, K.C.B., Bonner, D.C. (1978), "Transitions in Polysulfone", Journal of Polymer Science Polymer Letters Ed., 16:443-445

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

Guillet, J.E., (1973), "Study of Polymer Structure and Interactions by Inverse Gas Chromatography", in New Developments in Gas Chromatography Purnel, J.H. Ed. Wiley-Interscience, New York, 187-235

Keinath, E.S., Miller, R.L. ve Rieke, J.K. (1987), Order in the Amorphous "state" of Polymers, Plenum Press, New York.

Krevelen, D.W.V. (2000), Properties of Polymers, Elsevier Science B.V

Kroschwitz, J.I. (1988), "Electrical and Electronic Properties of Polymers: A State-of-the-Art Compendium", A Wiley-Interscience Publication

Massalski, B., (1990), Localized State Distribution in Amorphous-Silicon-Based Alloys Using the Field Effect Technique, Solar Cells 2, 277-288

Pişkin, E. (1987), Polimer Teknolojisine Giriş, İnkilap Kitapevi

Reid, R.C., Prausnitz, J.M. ve Sherwood, T.K. (1977), Properties of Gases and Liquids, Mc Graw-Hill, Inc.

Rodrigues, F. (1970), Principles of Polymer Systems, Mc Graw-Hill Co.

Saraç, A., Türe, A., Cankurtaran, Ö. ve Yılmaz, F. (2002), "Determination of Some Thermodynamical Interaction Parameters of Polyaprolactone with Some Solvents by Inverse Gas Chromatography", Polymer International 41:1285-1289

Seanor, D.A. (1982), "Electrical Properties of Polymers", Academic Press

Serin, M., Cankurtaran, Ö. ve Yılmaz, F. (2003), "Electrical Conductivity Measurements in the Range of Temperature Induced Conformational Transitions in Undoped and Doped Glassy Poly(Phenyl Sulfone)", Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Vol:5, No:3, 569-573

Serin, M., Çakar, F. ve Cankurtaran, Ö. (2004), "Electrical Properties of Undoped and Doped Ultem Films", 2. International Aegean Physical Chemistry Days, Ayvalık- Turkey, P-014, pp. 38

Smidsrod, O. ve Guillet, J.E. (1969), "Study of Polymer Solute Interactions by Gas Chromatography", In: Macromolecules, 2:272

Sperling, L.H. (1986), "Introduction to Physical Polymer Science", John and Sons, New York

Vallance, M.A. ve Kruglov, A., Micronized Poly(ether imide) Thermoplastic Powders

Wunderlich, B. (1990), Thermal Analysis, Academic Press, Inc

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi: 07.08.1980

Doğum Yeri : İstanbul

İlkokul : 1986-1991 Süleyman Şah İlkokulu

Ortaokul : 1991-1994 Şair Mehmet Emin Yurdakul Ortaokulu

Lise : 1994-1997 Mecidiyeköy Lisesi

Üniversite : 1997-2002 Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans : 2002- 2004 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Fizikokimya Bölümü

