

12605
50921

**İŞINLANMIŞ POLİMETİLMETAKRİLAT (PMMA)
ESR SPEKTRUMLARININ BENZETİŞİM YOLUYLA ÇÖZÜMLENMESİ**

NEVİN SEYLAN

**Hacettepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliği'nin
Fizik Anabilim Dalı İçin Öngördüğü**

BİLİM UZMANLIĞI TEZİ

Olarak Hazırlanmıştır.

ANKARA

Eylül-1990

**Y. G.
Yükseköğretim Kurulu
Dokümantasyon Merkezi**

**Y. G.
Yüksek**

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ'ne

İşbu çalışma, jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında
BİLİM UZMANLIĞI TEZİ olarak kabul edilmiştir.



Prof.Dr.Mustafa KORKMAZ (Başkan)



Doç.Dr.Turan ÖZBEY (Üye)



Yrd.Doç.Dr.Yılmaz KAPTAN (Üye)

ONAY

Yukarıdaki imzaların, jüri üyelerine ait olduğunu
onaylarım./..../1990



Prof.Dr.Dinçer ÜLKÜ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



Aileme

Ö Z E T

Bu çalışmada; oda ve sıvı azot sıcaklıklarında vakumda uzun süre ışınlanmış iki polimetilmetakrilat (PMMA) örneği için daha önce elde edilmiş olan X-band Elektron Spin Rezonans (ESR) spektrumlarının, bilgisayar yardımıyla, benzetişimleri yapıldı. Birden çok türde kökçe veya değişik kökçe konformasyonlarını dikkate alan modeller önerildi ve bu modeller için hesaplar yapıldı.

Önce deneysel spektrumlar okutulularak sayısallaştırıldı ve bu sonuçlar benzetişim için program girdisi olarak kullanıldı. Oda sıcaklığında kaydedilmiş olan deneysel spektruma en iyi uyumun $(\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ) + (\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ)$ konformasyonlarına sahip $\text{CH}_2\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{COOCH}_3 (=I)$ kökçesine tek çizgili bir spektrum bileşeninin eklenmesi ile elde edildiği görüldü. Bu modelde 75° 'lik konformasyon açısına sahip metillen protonunun hesaplarda gözardı edildiği durumda uyumun çok daha iyiye gittiği belirlendi ve uyum parametresi için 0.26 değeri bulundu. Ayrıca $-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + -\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=B)$ türünde üç kökçe dikkate alınarak yapılan benzetişimle de yukarıda verilen Δt değerine çok yakın olan bir uyum parametresinin elde edildiği belirlendi. Bundan başka konformasyonların Gauss türünde dağılım gösterdiği durum için de değerlendirme yapıldı. Ancak bu modelle uyum parametresi için 0.26'dan daha kötü bir değer elde edildi.

Aynı işlemler 77K'de ışınlanmış ve 90K'de spektrumu alınmış örnek için de yapıldı. Bu örnek spektrumuna uyan en iyi kuramsal spektrumun gene B modeli ile elde edildiği görüldü ve Δt uyum parametresi için 0.38 değeri elde edildi. Daha sonra spektrumların 77K \rightarrow 270K ısıtması sırasındaki değişimi belirlendi. 90K spektrumu için en iyi uyumu veren B modeli yardımıyla benzetişimler yapılarak spektrum parametrelerinin sıcaklıkla nasıl değiştikleri incelendi.

Ayrıca 270K→77K soğutması ve 270K→366K ısıtması sırasında elde edilen deneysel spektrumlar kullanılarak benzer işlemler yapıldı.

Spektrum altında kalan alanların ve η_T niceliklerinin ve bunların logaritmalarının $1/T$ 'ye nasıl bağlı oldukları belirlendi. η_T niceliklerinin ve alanların logaritmalarının $1/T$ 'ye çizgisel bağımlılık gösterdikleri saptanarak sözü edilen soğutma ve ısıtma işlemleri sırasındaki kökçe aktivasyon enerjileri belirlendi.



SUMMARY

In the present study, computer simulations of X-band Electron Spin Resonance (ESR) spectra for the two samples of polymethylmethacrylate (PMMA) that were irradiated at liquid nitrogen and room temperature in vacuum were done. The models in which more than one types of radicals or various radical conformations are considered, were proposed and calculations were carried out for those models.

First, experimental data from spectra were digitized and these results were used as inputs for the simulation programs. It was found that the best fit to the experimental spectrum recorded at room temperature was obtained in the case of $\text{CH}_2\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{COOCH}_3 (=I)$ radical model with the conformation angles of $(\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ) + (\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ)$ when a one-line spectral component was added to this system. In this model, when the presence of the methylene proton that has conformational angle of 75° has been ignored, it was determined that the fit was much better than before and for the fit parameter a value of 0.26 was obtained.

In addition, with the simulation that was carried through where the three radicals of the type $-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + -\text{CH}\dot{\text{C}}\text{HCH}_3 (=B)$ were considered, a fitting parameter that is very close to the Δt value as given above was obtained. Besides, the evaluations for the situations where these conformations show a Gaussian-type distributions were done. But, with this model, a value for the fit-parameter better than the value 0.26, could not be obtained.

The same processes were repeated for the sample irradiated at 77K and whose spectra were recorded at 90K. It was observed that the best theoretical spectra which simulates to this sample spectra was again

obtained by the B-model and for the fit-parameter Δt , a value of 0.38 was found. In the later course of study, the variation of the spectra during heating processes in the temperature range of 77K→270K was determined. Using the B-model that gives best fit for the spectra at 90K a number of simulations were done and how the spectral parameters change with temperature was studied. In addition, similar procedures were followed by using the experimental spectra that were obtained during the cooling (270K→77K) and heating (270K→366K) cycles.

The areas under spectral curves and the parameters η_T and logarithm of these were determined as a function of $1/T$. Upon determining the linear dependence of η_T parameters and log of spectral areas to $1/T$, the radical activation energies during the forementioned cooling and heating cycles were obtained.

TEŞEKKÜR

Çalışmamın tüm aşamalarında hiç bir yardımı esirgemeyen, çok değerli fikirleri ve tecrübesi ile bana büyük destek sağlayan hocam, tez yöneticim Sayın Prof.Dr. Mustafa KORKMAZ'a teşekkür ederim.

Bilgi İşlem Merkezi'nin tüm çalışanlarına gösterdikleri içten ilgi ve yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

Bana gösterdiği anlayış ve sabırdan dolayı arkadaşım **Ayşenur TELCİ**'ye, çeşitli yardımlarını gördüğüm değerli **hocalarım** ve **çalışma arkadaşlarıma** teşekkür ederim.

Ayrıca bu tezi özenle daktilo eden Bn. **Muazzez YILMAZ**'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	viii
SEKİLLER DİZİNİ	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	3
2.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması	3
2.2. Polimerlerin Yapısı	5
2.3. Polimerlerde Isıl Geçişler ve Moleküler Hareketler	7
2.4. Polimerler ve Dönüşümleri	10
3. ESR VE İŞINLANMIŞ POLİMERLER	11
3.1. Elektron Spin Rezonans (ESR)	11
3.2. Spin Hamiltoniyeni	12
3.3. Işınlanmış Polimerler	15
3.4. ESR Yönteminin Kökçe Analizinde Kullanılması	16
4. γ- İŞINLARINA TUTULMUŞ POLİMETİLMETAKRİLAT (PMMA)	18
4.1. Oda Sıcaklığında Işınlanan PMMA'da Gözlenen Kökçe Türleri ve ESR Spektrumu	18
4.2. 77K'de Işınlanan PMMA'da Gözlenen Kökçe Türleri ve ESR Spektrumu	19
4.3. 77K \rightarrow 300K Isıtması Sırasında PMMA ESR Spektrumunda Gözlenen Değişiklikler ve Önerilen Kökçeler	21

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
5. PMMA ESR SPEKTRUMLARI İÇİN BENZETİŞİMLER	24
5.1. Benzetişim İçin Önerilen Matematiksel Modeller	27
5.1.1. Tek kökçe durumu	28
5.1.2. İki kökçe durumu	28
5.1.3. Konformasyon açılarının dağılım gösterdiği durum	29
5.1.4. Hesap yöntemi	30
6. BENZETİŞİM SONUÇLARI	32
6.1. 270K Spektrumu	32
6.1.1. Öngörülen kökçe türleri ve bunlarla elde edilen ESR spektrumları	32
6.1.1.1. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=A)$ modeli	32
6.1.1.2. $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=B)$ modeli	33
6.1.1.3. $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H} + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=C)$ modeli	33
6.1.1.4. $\text{CH}_2\text{CH}_3\text{CCOOCH}_3 (=I)$ kökçesi ve bunun için literatürde önerilen kesikli konformasyonlar dikkate alınarak yapılan benzetişimler	36
6.1.1.4.1. $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonlarını dikkate alan model	36
6.1.1.4.2. $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonları + tek çizgi modeli	37
6.1.1.4.3. $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonları + üç çizgi modeli	37
6.1.1.4.4. $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonlarında 75'in dikkate alınmadığı model	38
6.1.1.4.4.1. Spektruma tek çizginin eklendiği durum	38
6.1.1.4.4.2. Spektruma üç çizginin eklendiği durum	38

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
6.1.1.4.5. Deneysel spektruma uyan en iyi konformasyon açıları	40
6.1.1.4.5.1. Tek konformasyon durumu	40
6.1.1.4.5.2. İki konformasyon durumu	40
6.1.1.4.6. Konformasyon açılarının Gauss türünde dağılım gösterdiği durum için benzetişim	41
6.1.1.4.6.1. En iyi dağılım α_0 ve $\Delta_{1/2}$ parametrelerinin belirlenmesi	41
6.1.1.4.6.2. En iyi dağılım + tek çizgi modeli	45
6.2. 90K Spektrumu	45
6.2.1. Birden çok kökçe durumundaki benzetişim	46
6.2.1.1. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=A)$ modeli	46
6.2.1.2. $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=B)$ modeli	46
6.2.1.3. $\text{CH}_2\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{COOCH}_3 (=I)$ kökçesi dikkate alınarak yapılan benzetişimler	49
6.2.1.4. Diğer benzetişimler	49
6.3. Spektrumların Sıcaklıkla Değişimi	52
6.3.1. 90K→270K sıcaklık değişimi	52
6.3.1.1. Soğurma spektrumları altında kalan alanların sıcaklıkla değişimi	52
6.3.1.2. Spektrum bileşenlerinin sıcaklıkla değişimi	53
6.3.1.3. Sıcaklıkla yalnızca şiddet parametresinin değiştiği varsayılarak yapılan benzetişimler	53
6.3.1.4. Sıcaklıkla tüm spektrum parametrelerinin değiştiği varsayılarak yapılan benzetişimler	
6.3.1.4.1. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=A)$ modeli	56
6.3.1.4.2. $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=B)$ modeli	56
6.3.2. 270K→85K ve 270K→366K değişimleri	66

İÇİNDEKİLER DİZİNİ (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
7. YORUM VE TARTIŞMA	69
DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ	78



ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Polimerlerde olası moleküler hareketler.	9
Şekil 3.1. $S=\frac{1}{2}$, $I_1=\frac{1}{2}$, $I_2=\frac{1}{2}$ ve $A_1=2A_2$ olan bir sistem için enerji düzeyleri ve eşit olasılıklı ESR geçişleri.	14
Şekil 4.1. Oda sıcaklığında vakumda ışınlanmış ve bu sıcaklıkta spektrumu alınmış PMMA örnekleri için elde edilen deneysel ESR spektrumları. a) bu çalışma, b) literatür.	20
Şekil 4.2. 77K'de vakumda ışınlanmış ve düşük sıcaklıklarda spektrumu alınmış PMMA örnekleri için elde edilen ESR spektrumları. a) bu çalışma, b) literatür	22
Şekil 5.1. I kökçesinin moleküler yapısı. a) uzaysal görünüm, b) metilen protonları konformasyonları.	26
Şekil 6.1. 270K'de vakumda ışınlanmış ve bu sıcaklıkta spektrumu alınmış PMMA örneği için B modeli ile elde edilen türev spektrumu((----) deneysel, (—) kuramsal).	34
Şekil 6.2. 270K'de vakumda ışınlanmış ve bu sıcaklıkta spektrumu alınmış PMMA örneği için B modeli ile elde edilen soğurma spektrumu((----) deneysel, (—) kuramsal).	35
Şekil 6.3. $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonları modelinde 75° 'lik konformasyon açısına sahip protonun dikkate alınmadığı, ancak modele tek çizginin eklenmesi ile elde edilen türev spektrumu ((----) deneysel, (—) kuramsal).	39

- Şekil 6.4.** I kökçesi için $\alpha_0 = 0^\circ$ alındığında değişik $\Delta_{1/2}$ yarı genişlik değerleri için elde edilen kuramsal ESR spektrumları : **a)** $\Delta_{1/2} = 0.1$, **b)** $\Delta_{1/2} = 5$, **c)** $\Delta_{1/2} = 10$. 42
- Şekil 6.5.** I kökçesi için $\alpha_0 = 5^\circ$ alındığında değişik $\Delta_{1/2}$ yarı genişlik değerleri için elde edilen kuramsal ESR spektrumları : **a)** $\Delta_{1/2} = 0.1$, **b)** $\Delta_{1/2} = 5$, **c)** $\Delta_{1/2} = 10$. 43
- Şekil 6.6.** Benzetişim sonucunda bulunan en iyi dağılım parametre değerleri ($\alpha_0 = 4.8^\circ$, $\Delta_{1/2} = 3.9$) kullanılarak elde edilen kuramsal türev spektrumu ((----) deneysel, (—) kuramsal). 44
- Şekil 6.7.** 90K deneysel spektrumu kullanılarak B modeli ile elde edilen türev spektrumu ((----) deneysel, (—) kuramsal). 47
- Şekil 6.8.** 90K deneysel spektrumu kullanılarak B modeli ile elde edilen soğurma spektrumu ((----) deneysel, (—) kuramsal). 48
- Şekil 6.9.** $\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ$ ve $\theta_1 = 45^\circ$, $\theta_2 = 75^\circ$ konformasyonları modelinde 75° lik açıya sahip protonun dikkate alınmadığı, ancak sisteme üç çizgili bir bileşenin eklenmesi ile elde edilen türev spektrumu ((----) deneysel, (—) kuramsal). 50

- Şekil 6.10.** Bir önceki şekilde öngörülen modelle elde edilen soğurma spektrumu ((----) deneysel, (—) kuramsal). 51
- Şekil 6.11.** Bağlı alan değerlerinin ve bunların logaritmalarının $1/T$ 'ye göre değişimleri. Sürekli çizgi $\log(A_g/A_s)$ değerlerine en iyi uyan doğruyu göstermektedir. 54
- Şekil 6.12.** η_T ve $\log \eta_T$ niceliklerinin $1/T$ 'ye göre değişimleri. Sürekli çizgi $\log \eta_T$ değerlerine en iyi uyan doğruyu göstermektedir. 55
- Şekil 6.13.** A modeli kullanılarak iki değişik sıcaklıkta elde edilen türev spektrumları ve bunların deneysel karşılıkları : a) 100K, b) 170K ((----) deneysel, (—) kuramsal). 57
- Şekil 6.14.** Aynı modelle aynı sıcaklıklarda elde edilen soğurma spektrumları ve bunların deneysel karşılıkları : a) 100K, b) 170K ((----) deneysel, (—) kuramsal). 58
- Şekil 6.15.** A modeliyle bulunan kuramsal bağlı alanların ve bunların toplamlarının $1/T$ 'ye göre değişimleri. 59
- Şekil 6.16.** Aynı alanların logaritmalarının $1/T$ 'ye göre değişimleri. 60

- Şekil 6.17.** B modeli kullanılarak iki değişik sıcaklıkta elde edilen türev spektrumları ve bunların deneysel karşigelirleri : **a)** 100K, **b)** 170K ((----) deneysel, (—) kuramsal). 61
- Şekil 6.18.** Aynı model kullanılarak aynı sıcaklıklarda elde edilen soğurma spektrumları ve bunların deneysel karşigelirleri : **a)** 100K, **b)** 170K ((----) deneysel, (—) kuramsal). 62
- Şekil 6.19.** B modeli kullanıldığında bulunan spektrum parametrelerinin sıcaklıkla değişimleri : **a)** merkez çizgi (b_{oq}), **b)** bağıl şiddet (B_q), **c)** aşırı ince yapısı (b_{1q}), **d)** yarı eğri genişliği (σ_q). 63
- Şekil 6.20.** B modeliyle bulunan kuramsal bağıl alanların ve bunların toplamalarının $1/T$ 'ye göre değişimleri. 64
- Şekil 6.21.** Aynı alanların logaritmalarının $1/T$ 'ye göre değişimleri. 65
- Şekil 6.22.** 270K→85K soğutması sırasında η_T ve $\log \eta_T$ niceliklerinin $1/T$ 'ye göre değişimleri. Sürekli çizgi $\log \eta_T$ değerlerine en iyi uyan doğruyu göstermektedir. 67

Sayfa

Şekil 6.23. 270K→366K ısıtması sırasında η_T 'ye $\log \eta_T$ niceliklerinin $1/T$ 'ye göre değişimleri. Sürekli çizgi $\log \eta_T$ değerlerine en iyi uyan doğruyu göstermektedir.

68



ÇİZELGELER BİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 7.1. 270K spektrumu için değişik modeller yardımıyla belirlenen parametere değerleri	70
Çizelge 7.2. 90K spektrumu için değişik modeller yardımıyla belirlenen parametere değerleri	74



I. GİRİŞ

Kullanımları çok eskiye gitmesine karşın, polimerlerin değişik tekniklerle gerçek anlamda incelenmeleri son elli yıl içerisinde başlamıştır. Polimerden yapılmış malzemelerin günümüzdeki üretimi ve kullanımı çok hızlı bir artış göstermiştir. Kullanımdaki bu artış, polimer maddelerin daha iyi tanınması amacıyla dünyada yapılan bilimsel araştırmalara ilgiyi artırmış ve bu araştırmaların destek görmesini sağlamıştır.

İlginç birçok özellikleri yanında, polimerlerin değişik fiziksel etkiler altında bozunmaya uğramaları, yani polimer anazincirindeki bazı bağların kırılması, bu maddelerin yapılarını incelemek, doğadaki dengeleri korumak ve kirlenmeyi önlemek açılarından araştırmacılara önemli ipuçları sunmuştur. Sözü edilen bu bozunmalar termal, mekanik ve fotokimyasal yollarla oluşturulabileceği gibi iyonlayıcı ışınlar yardımı ile de oluşturulabilmektedir.

Polimetilmetakrilat (PMMA), ışınlamadan sonra içerisinde çözünmez üç boyutlu yapı oluşturmeyen ilginç polimerlerden biridir. PMMA 'da oluşan fotokimyasal süreçlerin incelenmesi uzun bir geçmişe sahiptir (Tager, 1978; Baysal, 1981; Dole, 1973; Bueche, 1962; Pişkin, 1987; Charlesby, 1960; Nielsen, 1962; Billmeyer, 1971; Birks, 1973; Reich, 1971; Miller, 1954; Chapiro, 1962; Grassie, 1956). Konudaki ilk araştırmalar; yüksek enerjili parçacıklar, X, γ ve UV-ışınlarına tutulmuş veya mekanik yolla bozunmaya uğramış PMMA içerisinde oluşan serbest kökçelerin verdikleri anormal 9 çizgili ESR spektrumlarının incelenmesinde yoğunlaşmıştır (Abraham, et.al., 1958; Ungar, et.al., 1960; Sohma, et.al., 1965; Szöcs, et.al., 1977; Bullock and Sutcliffe, 1964; Hajimoto, et.al., 1965; Ohnishi and Isamunitta, 1959; Michel, et.al., 1966; Ranby and Rabek, 1977; Kaptan, 1987; Chen et.al., 1987). Yüksek enerjili

radasyon kullanıldığında, bir PMMA örneğinde çok sayıda kimyasal bağ kırılır ve yüksek konsantrasyonda serbest kökçe oluşur. Bu kökçelerin verdiği ESR spektrumu yüksek sinyal/gürültü oranına sahiptir. Bununla birlikte, oluşan kökçelerin türlerinin fazla olması nedeniyle ekseri durumlarda bu kökçelerin yapılarını ve oluşum mekanizmalarını belirlemek zordur. Özellikle ışınlama sıcaklığının ve koşullarının kökçe tür ve oluşumlarını etkilediği dikkate alınırsa bu belirlemenin güçlüğü daha da iyi anlaşılır.

Bu çalışmada; oda ve sıvı azot sıcaklıklarında vakumda uzun süre γ -ışınlarına tutulmuş iki PMMA örneği kullanılarak, Özbey, Kaptan ve Korkmaz (1989) tarafından daha önce elde edilmiş olan X-band ESR spektrumlarının benzetişimleri yapılmış ve bulunan sonuçlar daha önce yapılanlarla karşılaştırılmıştır. Değişik modeller kullanılarak yapılan bu benzetişimler yardımı ile, literatürde önerilen kökçe türlerinin hepsi denenmiş ve ESR spektrumlarını en iyi açıklayan kökçelerin hangileri olduğu belirlenmeye çalışılmıştır. Ayrıca 77K-366K ısıtması sırasında spektrumun nasıl değiştiği ve bu değişikliğe eşlik eden spektrum parametrelerinin sıcaklığa bağlılıkları da incelenmiştir.

Tezin ilk iki bölümünde polimerler ve ESR üzerinde genel bilgiler verilmiştir. Daha sonraki iki bölümde ışınlanmış PMMA'da bugüne değin gözlenen kökçe türleri verilmiş ve bu kökçelerden hareketle yapılacak benzetişimler için kullanılan hesap teknikleri açıklanmıştır. Altıncı bölümde benzetişim sonuçları verilmiş ve son bölümde ise bu sonuçların tartışması yapılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerlerin Tanımı ve Sınıflandırılması

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanması sonucu oluşan, uzun zincirli ve yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Bu aynı veya farklı atomik gruplara **mer** veya **monomer** denir ve Latince çok sayıda anlamına gelen poli sözcüğü ile birleşerek bu yüksek ağırlıklı moleküllerin adlandırılmasında kullanılır. Polimerler, monomer biriminden hareketle, polimerizasyon reaksiyonları denilen bir dizi reaksiyon sonucu elde edilirler. Oluşan polimer zincirindeki monomer sayısına **polimerleşme derecesi** denir ve n harfi ile belirtilir. Polimerler için n sayısı 10 000 veya bundan daha büyüktür.

Elde edildiği reaksiyon tipinden bağımsız olarak polimerik ürün, değişik zincir uzunluklarındaki moleküllerden meydana gelebilir. Polimerik maddelerin makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından homojen değildir. Bu yüzden polimerlerde, küçük moleküllerden farklı olarak, ortalama molekül ağırlığı ve ortalama molekül ağırlığı dağılımından bahsedilir. Bir polimerin istenen mekanik ve fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için molekül ağırlığının 10^4 'ün üzerinde olması gerekir. Molekül ağırlığı 500-600 civarında olan polimerlere **oligomer**, 10^6 ve bunun üzerindeki polimerlere ise **yüksek polimerler** denir.

Polimerler, doğal veya sentetik olabilirler. Doğal polimerlerin bazıları, sentetik polimerlere benzer şekilde basit birimlerin tekrarlanmasıyla oluşurlar. Karmaşık yapıdaki birimlerden oluşan doğal polimerler ise **makromolekül** olarak bilinirler. Sentetik polimerler, elde edilme yöntemlerine göre, **kondansasyon polimerleri** ve **katılma polimerleri** olarak iki sınıfa ayrılırlar. Kondansasyon polimerleri, iki yada daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan molekül-

lerin kondansasyon reaksiyonları sonucunda birbirlerine bağlanarak daha büyük moleküllerin oluşması ile elde edilirler. Katılma polimerleri ise, zincir reaksiyonları ile monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine girmeleri ile oluşur.

Doğal veya sentetik oluşları gözönüne alınmaksızın polimerler içerdikleri atomlara göre de sınıflandırılabilirler. Yapılarında karbon başta olmak üzere hidrojen, azot, oksijen ve halojen atomu içerenlere **organik polimerler** ve ana zincirde karbon atomu yerine periyodik cetveldeki IV-VI. grup elementlerini içerenlere de **inorganik polimerler** denir. Bu polimerler, zincir üzerindeki atomlar aynı türden ise **homozincir**; farklı türden ise **heterozincir** polimerler olarak isimlendirilirler. Bir atomun polimer ana zincirinde yer alabilmesi için öncelikle en az iki değerlikli olması ve ikinci koşul olarak da atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterli olması gerekir.

Polimerler yapılarına göre de sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanmasıyla oluşan polimerlere **homopolimer**, iki monomerin karışımından oluşan polimerlere ise **kopolimer** adı verilir. Kopolimerlerde monomerlerin dizilişi aşağıda olduğu gibi,

- a) Ardaşık
-A-B-A-B-A-
- b) Blok
-A-B-B-B-A-
- c) Gelişigüzel
-A-A-B-A-B-

türlerde olabilir (Baysal, 1981; Tager, 1978; Pişkin, 1987). Bir polimerde ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa, bu polimere **graft kopolimer** adı verilir.

Homo ve kopolimerlerde monomerlerin birbirlerine bağlanış biçimlerine göre

- a) Doğrusal : -A-A-A-A-A-
- b) Dallanmış : -A-A-A-A-A-
 | |
 A A
- c) Çapraz bağlı : -A-A-A-A-A-
 | |
 B B
 | |
 -A-A-A-A-A-

polimerler oluşur.

İşleme biçimleri açısından polimerler

- a) Termoplastikler
 b) Termosetler

olarak ikiye ayrılırlar. Termoplastikler doğrusal yapıya sahiptirler ve tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Buna karşın termosetler çapraz bağlı olduklarından erimez ve çözünmezler.

Ayrıca polimerler, fiziksel durumlarına göre amorf, kristalin ve yarı kristalin; fiziksel halleri ve sıcaklık geçişleriyle ilgili olarak da kauçuğumsu, camsı ve akıcı polimer sınıflarına ayrılabilirler.

2.2. Polimerlerin Yapısı

Uzun zincirlerden oluşan polimer molekülleri çok çeşitli konfigürasyon ve konformasyonlarda bulunabilirler. Konfigürasyon bir molekülü oluşturan atomların kesin bir düzen içerisinde yerleşmesi anlamına gelir. Doymamış bileşiklerde çift bağın bulunduğu atoma bağlanan sübstitüentler, birbirinden farklıysa, bu bileşiklerde konfigürasyon önem kazanır. Eğer farklı gruplar bir düzleme göre aynı tarafta ise cis, farklı taraflarda ise trans konfigürasyonu ortaya çıkar. Bu iki konfigürasyon birbirinden farklı

özelliklere sahiptir. Bağ kırılması olmadan, birinden diğereğine geçiş olmaz. Cis ve trans konfigürasyonları kendi içlerinde stereo düzenli yapılardır. İkisinin karışımı şeklinde gelişigüzel bağlanmalar sonucunda stereodüzensiz yapılar elde edilir. Tek türde süstitüente sahip çift bağılı bileşiklerde zincir üzerindeki tüm grupların bir tarafta olduğu stereoizomere **izotaktik**, diğer konfigürasyona ise **sindiotaktik** izomer adı verilir. Grupların gelişigüzel yer aldığı stereodüzensiz yapıya **ataktik** yapı denir.

Doymuş bileşiklerde ana zincire bağılı süstitüentler bağ kırılması olmadan da bağ etrafında dönebilirler. Dış etkiler sonucu oluşan bu tür şekil değıştirmelere **konformasyonel değışimler** denir. Bir polimer zinciri çubuk, yumak veya sarmal konformasyonlardan birinde bulunur. Polimer zincirinin yeterince esnek olduğu durumlarda zincir, yüzey alanını ve serbest enerjisini düşürmek için yumak haline gelmeye çalışır. Eğer ısıl hareketler yumaklaşmaya yetmiyorsa, çubuk şeklinde sert konformasyonlar gözlenir. Örneğin biyopolimerler oldukça kararlı sarmal şeklindeki konformasyonlara sahiptirler.

Polimerler katı, sıvı veya çözelti halinde bulunabilirler. Bütün bu hallerde değışik polimerik yapılar sözkonusudur. Polimerin yerel yapısını tanımlayan kimyasal bileşimi ve makro yapısını belirleyen morfolojisinin bilinmesi önemlidir. Katı haldeki bir polimerde kristalin veya amorf bölgelerin varlığı, bunların büyüklüğü, biçimi, yerleşme düzeni ve yapı içindeki dağılımı bu polimerin morfolojisini oluşturur.

Katı haldeki polimerde amorf yapı, kristalin yapı ve yönlendirilmiş yapı olarak adlandırılan üç temel moleküller arası düzen sözkonusudur. Amorf yapıda, polimer molekülleri veya segmentleri sürekli hareket halindedir. Zincirler bir konformasyondan diğereğine, gelişigüzel dönme ve bükülme hareketleri yaparak geçerler. Camsı geçiş sıcaklığının üstündeki sıcaklıklarda bu hareketlilik artar ve yapı

kauçuğumsu bir hal alır. Bu sıcaklığın altına inildiğinde ise yapı camsı ve kırılğandır.

Kristalin polimerlerdeki alt kristalin birimlerde bulunan atomlar, belirli noktalara yerleşmiş ve hareketsiz bir düzen içine girmişlerdir. Tekrarlanan birimleri küçük ve özdeş olan zincirler, bir kristal örgüsüne girebilirler. Çeşitli büyüklükteki birimlerin rastgele bağlanması ile elde edilen zincirlerin kristallendirilmeleri zordur.

Polimerlerde makroskopik yapının tek bir birim hücreden oluştuğu kristalin yapılara, **tek kristalin polimer** adı verilir. Bu polimerler bile %100 kristalin değildir. Kristalin polimerler çeşitli parametrelere bağlı olarak belli bir kristallik yüzdesine sahiptirler. Kristallik, genel olarak polimerik yapıya sertlik, ısıl ve mekaniksel dayanıklılık sağlar ise de polimerin öteki özelliklerinde önemli düşüşlere neden olur.

Yönlenme; polimerik fiber, film ve köpüklerde gözlenir. Erimiş polimer soğutulduğunda, gelişigüzel yönlenmeye sahip amorf veya kristalin katı yapı oluşur. Katılaşma sırasında malzeme çekilirse, polimer zincirleri çekme yönünde yönlenir. Yönlenmenin oluşabilmesi, yapı içindeki zincirlerin belli bir hareketliliğe sahip olmalarına bağlıdır.

2.3. Polimerlerde Isıl Geçişler ve Moleküler Hareketler

Polimerlerin ısıl geçişleri ve moleküler hareketleri bunları oluşturan atomların özelliklerine bağlı olduğu kadar, molekül içi bağ uzunluklarına ve bu moleküllerin uzayda kapladığı hacme de çok bağlıdır. Bu amaca yönelik olarak polimerler için serbest ve işgal edilmiş hacim kavramları geliştirilmiştir. Serbest hacim; V_T verilen sıcaklıktaki molar hacmi ve V_O mutlak sıfırdaki hacmi göstermek üzere, $V_F = V_T - V_O$ biçiminde; boş hacim ise, V_W işgal edilmiş hacmi göstermek üzere $V_E = V_T - V_W$ şeklinde tanımlanır. V_W/V_T

orani polimerin paketlenme derecesini gösterir (Tager, 1978; Akovalı, 1984).

Katı haldeki polimerik yapılarda iki yaygın türde moleküller arası düzen vardır. Bunlar amorf ve yarı kristalin yapılardır. Amorf bir polimer; sıcaklığa bağlı olarak camsı, kauçuğumsu veya akıcı hallerde bulunabilir. Düşük sıcaklıklarda camsı halde bulunan amorf yapılarda serbest hacim oranı çok düşüktür ve polimer molekülündeki ısı Brownian hareketler tamamen kısıtlanmıştır. Böyle bir yapı ısıtıldığında, entalpi değişiminde bir sıçrama görülür. Sıçramanın görüldüğü bu sıcaklığa, **camsı geçiş sıcaklığı** (T_g) denir. Sıcaklığın artmasıyla serbest hacim ve buna bağlı olarak segmental hareketler artar ve belli bir sıcaklığa ulaşıncaya da, kazandıkları ısı enerjiler nedeniyle, bu segmentler birbirleri üzerinden kaymaya başlarlar. Bu sıcaklıkta amorf polimer artık ağıdalı bir akışkan haline gelir.

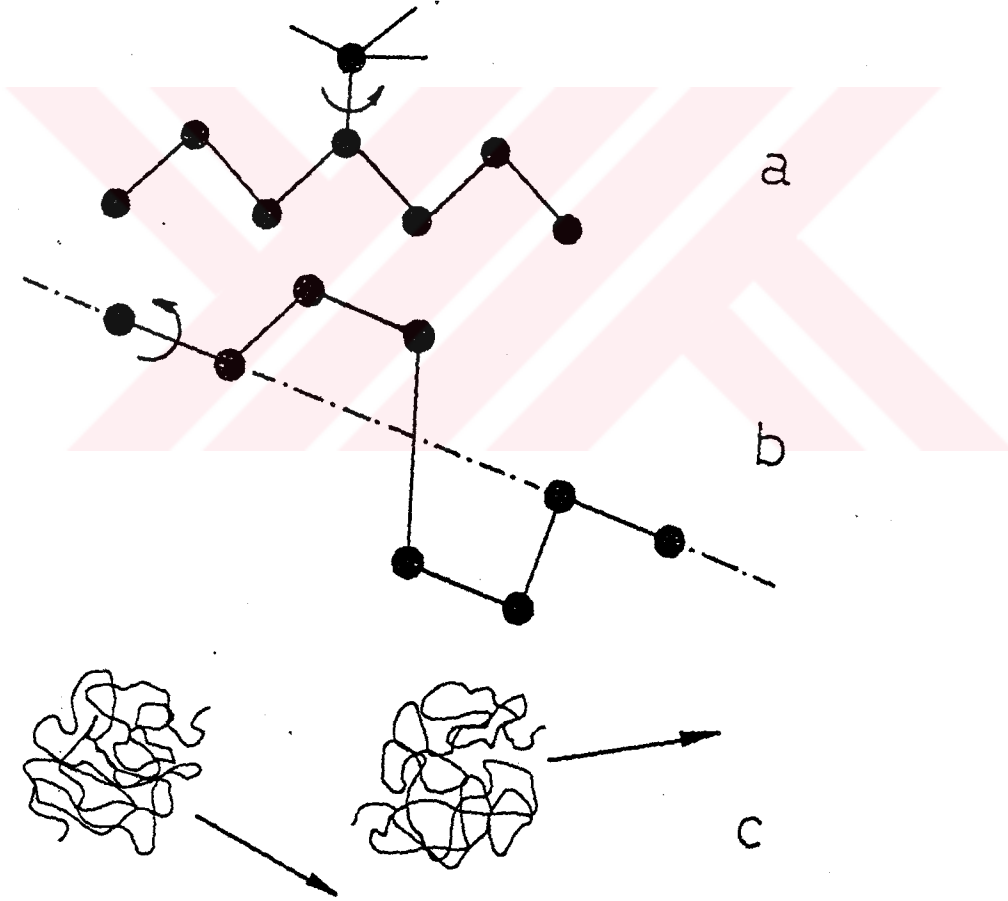
Polimerlerin mekanik, termal, dielektrik v.s. özelliklerinde değişikliklerin ortaya çıktığı sıcaklık aralıklarına **dağılım (dispersion) bölgeleri** denir. En büyük değişiklikler T_g , camsı geçiş sıcaklığı civarında oluşur (McCrum, et.al., 1967). Polimerlerdeki bu dağılım bölgeleri, moleküler hareketlerle çok yakından ilgilidir. Polimerlerde olası başlıca moleküler hareketler şunlardır (Kaptan,1987):

- a) Polimer zincirine bağlı yan grupların dönmesi
- b) Polimer zincirinin bazı kısımlarının ana zincir etrafında dönmesi
- c) Yapının yeniden düzenlenmesi ve polimerin bir bütün olarak yer değiştirmesi.

Çok düşük sıcaklıklarda engellenebilen (a) türü hareketler, T_g sıcaklığının altındaki bölgelerde görülen değişimlerin kaynağını oluştururlar. Örneğin, PMMA'da ana zincire bağlı $-COOCH_3$ yan grubunun iki ve ana zincire doğrudan bağlı $-CH_3$ grubunun bir hareketine karşılık gelen başlıca üç

sıcaklık değişim bölgesi vardır. Ana zincire bağlı $-CH_3$ grubu dönü hareketi için geçiş sıcaklığı $-170^{\circ}C$, $-COOCH_3$ grubu dönü hareketi için $+10^{\circ}C$ ve bu son grubun içerisindeki $-CH_3$ alt grubu dönü hareketi için de $-269^{\circ}C$ 'dir.

(b) türü hareketler ise, polimerin özelliklerinde en büyük değişikliklerin olduğu T_g sıcaklığı dolayında başlar. PMMA için bu bölge $T_g=105^{\circ}C$ 'de oluşur. Polimerlerdeki olası moleküler hareketler Şekil 2.1'de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Polimerlerde olası moleküler hareketler (Kaptan, 1987)

2.4. Polimerler ve Dönüşümleri

Polimerlerin kimyasal dönüşümleri aşağıdaki gibi gruplandırılabilir (Ranby, 1977; Reich, 1971) :

- Bozunma
- Çapraz bağlanma
- Fonksiyonel gruplar arasındaki etkileşmeler
- Molekül içi düzenlenmeler

Son iki grup dönüşüm konumuzu doğrudan ilgilendirmediği için, burada ilk iki dönüşümden kısaca bahsedilecektir.

Bozunma : Makromolekülün ana zinciri içinde bağ kırılması ile ilgili bir reaksiyondur. Kimyasal bağın türüne bağlı olarak bu bozunma sonucunda kökçeler, iyonlar veya iyonik kökçeler oluşur. Ana zincirde atomlar arasındaki bağlar kovalentse, makromolekülün kırılması makrokökçe oluşmasına neden olur. Ana zincir kırılması fiziksel yolla olabileceği gibi kimyasal yolla da olabilir. Fiziksel bozunma termal, mekanik, fotokimyasal yolla yada iyonlayıcı radyasyon kullanılarak yaratılır. Kimyasal bozunma ise genelde, ksilen, asitler, aminler ve alkoller gibi bileşikler yardımıyla yapılır.

Çapraz bağlanma : Makromoleküllerin birbirleriyle kimyasal bir bağ oluşturarak birleşmesidir. Ana zincire bağlı fonksiyonel gruplar veya yan gruplarda çeşitli nedenlerle oluşan kökçelerin birbirleriyle birleşip kimyasal bir bağ oluşturmasıdır.

3. ESR VE IŞINLANMIŞ POLİMERLER

3.1. Elektron Spin Rezonans (ESR)

Spin açısal momentumu \vec{S} olan bir serbest elektronun manyetik momenti,

$$\vec{\mu} = -g\beta\vec{S} \quad (3.1)$$

şeklinde verilebilir. Burada; β Bohr manyetonu, g spektroskopik yarıлма çarpanıdır.

\vec{H} durgun manyetik alanına konmuş bu serbest elektronun Hamiltoniyeni,

$$H = g\beta\vec{H}\cdot\vec{S} \quad (3.2)$$

ifadesine sahiptir. Uygulanan manyetik alan seçilen x, y, z eksen takımına göre z yönünde ise, serbest elektron için enerji özdeğerleri,

$$E = g\beta HM \quad (3.3)$$

ile verilir. Spin açısal momentumunun kuantumlanması alan doğrultusunda olduğundan; M , $+1/2$ ve $-1/2$ değerlerini alabilir. Dolayısıyla bu iki duruma karşılık gelen özenerjiler sırasıyla,

$$E_1 = \frac{1}{2} g\beta H \quad (3.4)$$

$$E_2 = -\frac{1}{2} g\beta H \quad (3.5)$$

dir. Bu iki enerji arasındaki fark ise,

$$\Delta E = g\beta H \quad (3.6)$$

kadardır. Bu elektron, enerjisi

$$h\nu = \Delta E \quad (3.7)$$

olan elektromanyetik dalga ile etkileştiği zaman, bu dalgadan enerji soğurulur. Bu olaya, **elektron spin rezonans (ESR)** denir.

3.2. Spin Hamiltoniyeni

Birbirleriyle etkileşme durumunda olan bir çiftlenimsiz elektron ile I spinine sahip bir çekirdeğin oluşturduğu sistemin özenerjileri,

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I} - g_n \beta_n \vec{H} \cdot \vec{I} \quad (3.8)$$

ifadesine sahip bir Hamiltoniyen yardımıyla bulunabilir. Burada birinci terim elektronik Zeeman, ikinci terim aşırı ince yapı ve üçüncü terim ise çekirdek Zeeman etkileşmelerini gösterirler. Bu ifadedeki semboller bilinen klasik anlamlarında kullanılmışlardır. Yalnızca spin operatörlerini içerdiği için (3.8) eşitliğine **spin Hamiltoniyeni** de denir.

İncelenen sistem, çok sayıda çekirdek spini ile etkileşen birden fazla kökçe içeriyorsa ve bu kökçeler için \vec{g} ve \vec{A} tensörleri izotropikse, spin Hamiltoniyeni

$$H = \beta \sum_i g_i \vec{H} \cdot \vec{S}_i + \sum_{ij} \Sigma A_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{I}_j - \beta \sum_j g_{nj} \vec{H} \cdot \vec{I}_j \quad (3.9)$$

şeklinde verilebilir. Bu ifadedeki en son terimin diğerlerine göre çok küçük olduğu dikkate alınırsa, (3.9) bağıntısı

$$H = \beta \sum_i g_i \vec{H} \cdot \vec{S}_i + \sum_{ij} \Sigma A_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{I}_j \quad (3.10)$$

haline gelir. Yüksek alan yaklaşımı durumunda bu Hamiltoniyenin özenerjileri,

$$E = \beta \sum_i g_i H M_i + \sum_{ij} \Sigma A_{ij} M_i m_j \quad (3.11)$$

biçiminde verilebilir. Burada, M elektron spin ve m çekirdek spin kuantum sayılarını göstermektedir.

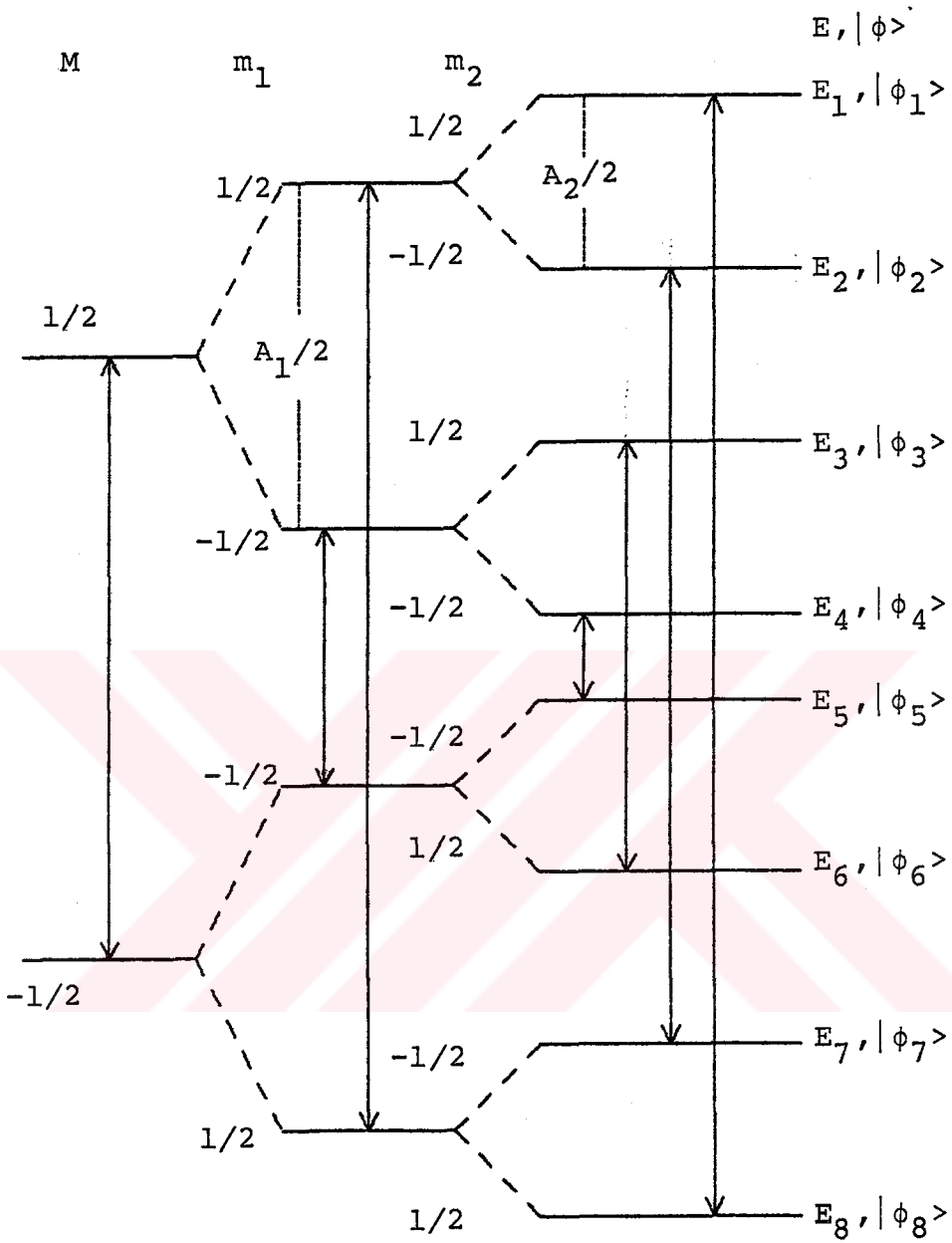
Çiftlenimsiz elektronun iki proton ile etkileştiği özel durumda (3.11) özenerji ifadesi,

$$E = g\beta HM + A_1 M m_1 + A_2 M m_2 \quad (3.12)$$

şeklinde verilebilir. S ve I , $1/2$ değerine sahip olduklarından, M ve m ancak $\pm 1/2$ değerlerini alabilirler. Buna göre; olası spin yönelmeleri ve bu durumlara karşı gelen ϕ temel özfonksiyonları ile E özenerji ifadeleri, $G=g\beta H$ kısaltması yapıldığında, aşağıdaki biçimde verilebilirler (Poole and Farach, 1972; Slichter, 1980; Özbey, 1980) :

M	m_1	m_2	$ \phi\rangle = M, m_1, m_2\rangle$	E
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$ \phi_1\rangle = +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$	$E_1 = \frac{G}{2} + \frac{A_1}{4} + \frac{A_2}{4}$
$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$ \phi_2\rangle = +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_2 = \frac{G}{2} + \frac{A_1}{4} - \frac{A_2}{4}$
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$ \phi_3\rangle = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$	$E_3 = \frac{G}{2} - \frac{A_1}{4} + \frac{A_2}{4}$
$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$ \phi_4\rangle = +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_4 = \frac{G}{2} - \frac{A_1}{4} - \frac{A_2}{4}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$ \phi_5\rangle = -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_5 = -\frac{G}{2} - \frac{A_1}{4} - \frac{A_2}{4}$
$-\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$ \phi_6\rangle = -\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$	$E_6 = -\frac{G}{2} - \frac{A_1}{4} + \frac{A_2}{4}$
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$	$ \phi_7\rangle = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\rangle$	$E_7 = -\frac{G}{2} + \frac{A_1}{4} - \frac{A_2}{4}$
$-\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}$	$ \phi_8\rangle = -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}\rangle$	$E_8 = -\frac{G}{2} + \frac{A_1}{4} + \frac{A_2}{4}$

$A_1 = 2A_2$ durumunda bu sistem için; $\Delta M = \pm 1$, $\Delta m_1 = 0$ ve $\Delta m_2 = 0$ koşullarını sağlayan, izinli ESR geçişleri Şekil 3.1'de gösterilmiştir. Bu şekilden de anlaşılacağı gibi incelenen sistemin ESR spektrumu eşit şiddetli dört soğurma eğrisinden oluşur. Protonların eşdeğer olduğu durumda ($A_1 = A_2$),



Şekil 3.1. $S=1/2$, $I_1=1/2$, $I_2=1/2$ ve $A_1=2A_2$ olan bir sistem için enerji düzeyleri ve eşit olasılıklı ESR geçişleri.

bu dört çizgili spektrum şiddet oranları 1:2:1 olan üç çizgili bir spektruma dönüşür.

3.3. Işınlanmış Polimerler

Polimerlerin fotokimyasal bozunmaları ışık etkisiyle olur. Fotokimyasal bozunmanın derecesi ışığın enerjisine, şiddetine, deneysel koşullara ve polimerin yapısına bağlıdır. Bazı polimerlerin yüksek sıcaklıklarda UV-ışınlarına tutulması, monomere kadar giden bir depolimerizasyona neden olur. X ve γ -ışınları gibi yüksek enerjili radyasyonlar da polimerlerde bozunma oluştururlar. Polimer molekülü yüksek enerjili radyasyonu soğurduğunda uyarılır. Daha sonra ya serbest kökçelere yada bir serbest kökçe ve bir iyon bozunur. Bu biçimde oluşmuş iyonların yaşam süreleri çok kısa olduğundan, değişik kimyasal reaksiyonlara yalnızca serbest kökçeler girer. Bozunmanın son ürünleri; lineer, dallanmış ve çapraz bağlanmış yapılar gösterirler (Birks, 1973; Chapiro, 1962).

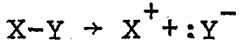
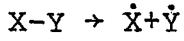
Polimerlerin ışınlanması sonucu, zincirler arasında çapraz bağlanma ve zincir içi kesilmeler ortaya çıkar. γ -ışınları yan dallardaki C-H bağlarını koparırsa çapraz bağlanma, ana zincirdeki C-C bağlarını koparırsa zincir kesilmesi oluşur. Çoğu polimerlerde ışınlama ile hem çapraz bağlanma ve hem de zincir kesilmesi birlikte görülür. Çapraz bağlanmanın etkin olduğu durumlarda doz artırıldığında, önce zincir dallanması ve daha sonra da üç boyutlu bir yapı ortaya çıkar. Bu da polimer molekül kütlelerinin artmasına neden olur. Zincir kesilmesi ise, doz artımında monomere kadar gidebilecek, molekül kütlesi azalmasına yol açar. Ancak ekseri durumlarda monomer oluşumundan çok, gelişigüzel bozunma gözlenir.

Işınlama sonucunda oluşan yeni ürünün molekül kütlesi, ışınlamadan önceki molekül kütlesi, kesilme verimi, çapraz bağlanma verimi ve doza bağlı olarak ifade edilebilir (Dole,

1973; Schnabel, 1981). Yeni ürünün molekül kütlesi deneysel olarak saptanırsa, ışınlama sırasındaki zincir ve çapraz bağlanma verimleri belirlenebilir.

3.4. ESR Yönteminin Kökçe Analizinde Kullanılması

Bilindiği gibi iki elektronlu bir kimyasal bağ; aşağıdaki gibi ya simetrik ya da simetrik olmayan bir biçimde kırılır (Pryor, 1966):



Birinci durumda serbest kökçeler, ikinci durumda ise iyonlar oluşur. Dolayısıyla serbest kökçeler, atomik ya da moleküler orbitallerinde çiftlenimsiz bir ya da daha çok elektron bulunduran molekül veya molekül parçalarıdır. Çiftlenimsiz elektrona sahip olmaları nedeniyle, serbest kökçeler manyetik özellik gösterirler. Bundan ötürü, manyetik ölçüm teknikleri kullanılarak, bunların yapısal özellikleri üzerinde bilgi edinilebilir. Bu ölçüm tekniklerinden biri durgun manyetik alınganlığı ölçme esasına dayanır. Ancak serbest kökçelerde, elektronların gerçek manyetik alınganlığa olan diyamanyetik ve paramanyetik katkıları aynı mertebede olduğundan, çiftlenimsiz elektronlardan kaynaklanan kısmı diğerinden ayırmak zordur. Bu nedenle, durgun alınganlık ölçme tekniği pek duyar değildir ve serbest kökçeleri incelemede fazlaca kullanılmaz.

Buna karşın, seçicilik ve yüksek duyarlık özellikleri nedeniyle ESR tekniği serbest kökçeleri ve bunların katıldığı reaksiyonları dinamik yolla incelemede en çok başvurulan bir yöntemdir. Ayrıntısı önceki bölümlerde verilen bu yöntemle, serbest kökçelerin şu özellikleri belirlenebilir:

- Kökçe çiftlenimsiz elektronunun sahip olduğu spin yörünge etkileşmesi
- Çiftlenimsiz elektronun üzerinde lokalize olduğu çekir-

dek ve komşu çekirdeklerle olan aşırı ince yapı etkileşimleri

- Komşu çiftlenimsiz elektronların kendi aralarındaki etkileşimler
- Durulma mekanizmaları
- Araürün olarak ortaya çıkan kökçelerin dinamik dengesi

Belirlenen bu özellikler kullanılarak, kökçelerin türleri ve yapıları belirlenebildiği gibi içerisinde buldukları ortamın özellikleri de saptanabilir.



4. γ -IŞINLARINA TUTULMUŞ POLİMETİLMETAKRİLAT (PMMA)

4.1. Oda Sıcaklığında Işınlanan PMMA'da Gözlenen Kökçe Türleri ve ESR Spektrumu

PMMA, metilmetakrilat

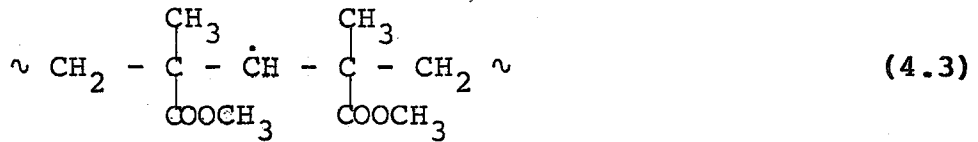


monomerinden katılma polimerizasyonu yolu ile elde edilen,

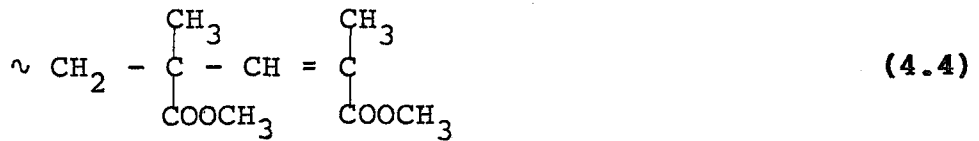


yapısında bir polimerdir. Camsılaşıma sıcaklığı 105°C 'dir. Parlak ve saydam olup ataktik olanı amorf yapıdadır. Işınlama zincir kesilmesi verimi büyüktür. Yalnızca zincir kesilmesi yapan ender polimerlerden biridir. Zincir kesilmesi ana zincirde, yan dallarda veya her ikisinde birden olabilir (Chapiro, 1962; Ormerod, 1964; Kaptan, 1987).

PMMA ışınlandığında ana zincire doğrudan bağlı hidrojenlerden biri kopar ve



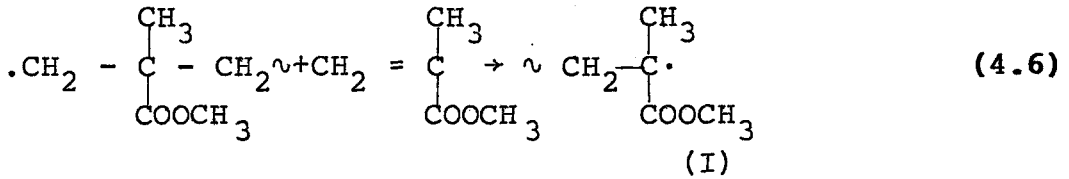
kökçesi oluşur. Daha sonra yeniden bir düzenlenme ile,



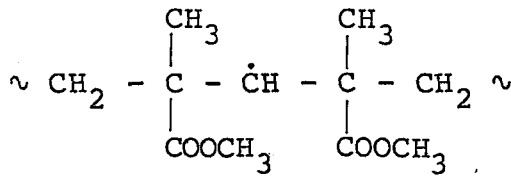
ve



biçiminde yeni uçlar oluşarak zincir kırılır. Ancak (4.5) kökçesi hiçbir zaman PMMA'da gözlenmediğinden, aşağıdaki türde bir reaksiyonla bunun (4.6) kökçesine dönüştüğü düşünülmemektedir (Kircher, et.al., 1965; Kaptan, 1987) :



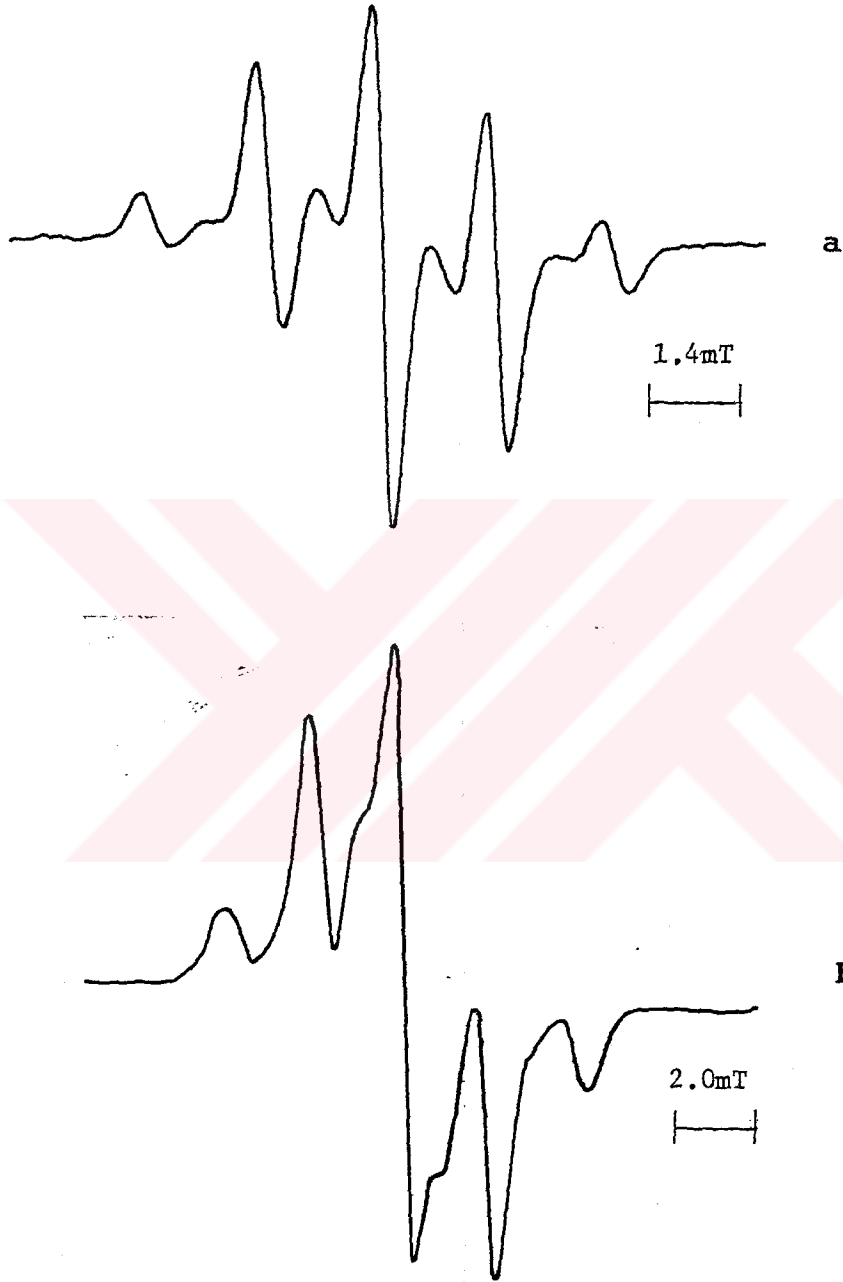
Oda sıcaklığında vakumda γ veya UV-ışınlarına tutulmuş bir PMMA örneğinin ESR spektrumu, Şekil 4.1'de görüldüğü gibi, beşi şiddetli dördü zayıf olmak üzere dokuz çizgiden oluşmuştur. Literatürde, dokuz çizgili bu spektrumun I türünde tek bir kökçeden ileri geldiğini öne sürenler varolduğu gibi (Chen, et.al., 1987; Iwasaki and Sakai, 1969; Sohma et.al., 1965), ışınlanmış örnekte I kökçesinin yanında



türünde kökçelerin de varolduğunu, dolayısıyla ESR spektrumunu bu üç kökçenin birlikte oluşturduğunu ileri sürenler de vardır (Ranby and Rabek, 1977; Schnabel, 1981; Dole, 1973; Geuskens and David, 1973).

4.2. 77K'de Işınlanan PMMA'da Gözlenen Kökçe Türleri ve ESR Spektrumu

77K'de vakumda ışınlanan ve bu sıcaklıkta spektrumu alınan bir PMMA örneğinin ESR spektrumu, oda sıcaklığında ışınlanan ve oda sıcaklığında spektrumu alınan bir örneğin ESR spek-



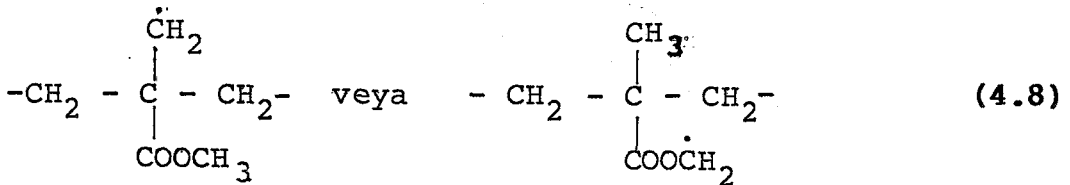
Şekil 4,1. Oda sıcaklığında vakumda ışınlanmış ve bu sıcaklıkta spektrumu alınmış PMMA örnekleri için elde edilen deneysel ESR spektrumları.

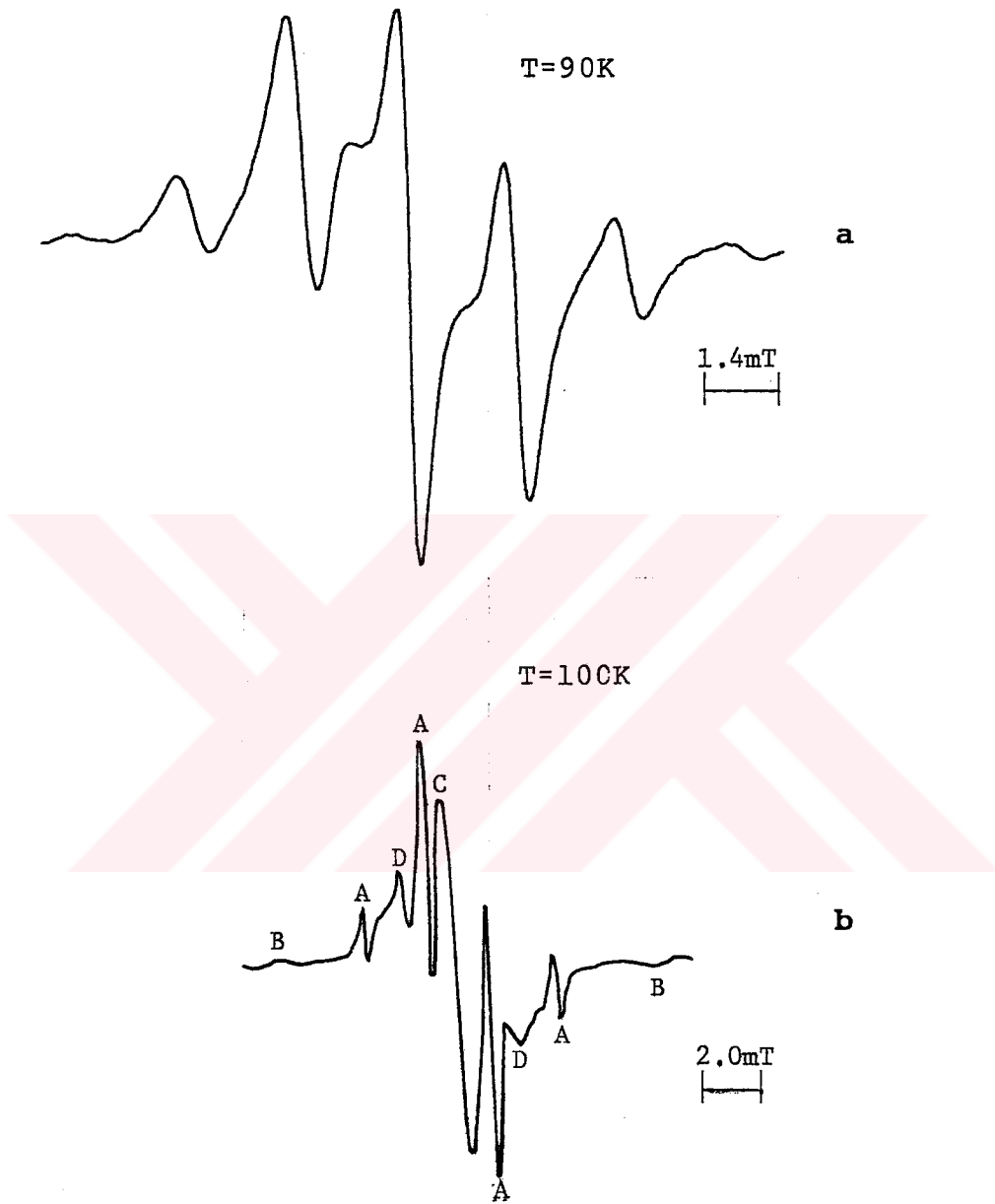
a) Bu çalışma, **b)** literatür (Chen, et.al., 1987).

trumuna göre daha karmaşıktır. Literatürde verilen 77K PMMA spektrumlarından biri, bu çalışmanın konusunu oluşturan örnek için 90K'de elde edilen spektrumla birlikte Şekil 4.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi "b" spektrumu "a" dan çok farklıdır. "b" spektrumu A harfi ile gösterilen ve aşırı ince yapı yarılması 2.3mT civarında olan bir dördütlü grup; B harfi ile gösterilen ve aşırı ince yapı yarılması yaklaşık 1.3mT olan bir ikili grup ve C harfi ile gösterilen merkezdeki tekli çizgiden oluşmuştur. Ayrıca dördütlü çizgilerin arasında D ile gösterilen bir ikili grup daha vardır. Yapılan araştırmalar 77K'deki bu dördütlü çizgilerin metil ($\dot{\text{C}}\text{H}_3$) kökçesinden, ikili çizgilerin formil ($\dot{\text{C}}\text{H}\text{O}$) kökçesinden ve tekli çizginin de $\dot{\text{C}}\text{OOC}\text{H}_3$ kökçesinden kaynaklandığını göstermiştir (Geuskens and David, 1973). Bu küçük kökçelerin 77K ve civarında kararlı oldukları ancak örnek ısıtıldığında hareketlendikleri ve kısa zamanda kayboldukları gözlenmiştir.

4.3. 77K→300K Isıtması Sırasında PMMA ESR Spektrumunda Gözlenen Değişiklikler ve Önerilen Kökçeler

Geuskens ve David (1973)'e göre 77K'de ışınlanan PMMA ısıtılmaya başlayınca $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ve $\dot{\text{C}}\text{H}\text{O}$ kökçeleri hareketlenir ve bunlarla bağlantılı ESR çizgileri kaybolur. Ayrıca bu ısıtma işlemi sırasında merkezdeki tek çizginin şiddeti de azalır. Özellikle 190K ile 230K arasında ESR spektrumu sürekli bir değişim gösterir. 230K'de elde edilen spektrum 190K'de elde edilenden çıkarıldığında, bu sıcaklık aralığında şiddet oranı 1:2:1 ve aşırı ince yapı yarılması 1.9mT civarında olan bir üçlünün ısıtma sonucunda kaybolduğu bulunmuştur (Geuskens and David, 1973). Bu sıcaklıklarda küçük kökçeler kaybolduğundan, bu üçlü çizgi grubunun,





Şekil 4.2. 77K'de vakumda ışınlanmış ve düşük sıcaklıklarda spektrumu alınmış PMMA örnekleri için elde edilen ESR spektrumları.
a) bu çalışma, **b)** literatür (Geuskens and David, 1973).

türündeki kökçelerden kaynaklanabileceği önerilmiştir. Örnek daha da ısıtıldığında, spektrum değişimine devam ederek 300K'de oda sıcaklığında ışınlanmış ve oda sıcaklığında spektrumu alınmış bir PMMA örneği için çok iyi bilinen ve



kökçesinden kaynaklanan, dokuz çizgili bir spektruma dönüştüğü gözlenmiştir. 300K'deki spektrumdan 270K'deki spektrum çıkarıldığında farkın 1:1 şiddet oranına sahip bir ikili olduğu bulunmuş ve bunun



türünde bir kökçeden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. 77K'de ışınlanmış ve düşük sıcaklıklarda spektrumları alınmış PMMA örneklerinin ESR spektrumlarında, ısıtma ile oluşan bu değişimler gözönüne alınarak yukarıda sözkonusu edilen altı kökçenin düşük sıcaklıklarda ışınlanmış örneklerde birlikte var oldukları sonucuna varılmıştır (Geuskens and David, 1973; Hajimoto, 1965).

5. PMMA ESR SPEKTRUMLARI İÇİN BENZETİŞİMLER

Bugüne değin bu konuda yapılan araştırmalardan ışınlanmış PMMA'da oluşan kökçeler, bunların özellikleri ve verdikleri ESR spektrumları ile ilgili olarak aşağıdaki gerçekler ortaya çıkmıştır (Dole, 1973) :

1. Işınlamadan sonra oluşan kökçe, PMMA'nın polimerizasyonu sırasında ağıya çıkan kökçe ile aynıdır. Yani



(I)

türünde bir kökçedir.

2. Eğer PMMA ışınlama ile oluşturulur ise, monomerden arındırılmış örnekte yaygın görümlü ve sekiz çizgiden oluşmuş bir ESR spektrumu elde edilir.
3. Dokuz çizgili spektrum, şiddetli bir beşli grup ile bunların arasında daha zayıf şiddette dörtlü bir gruptan oluşmuştur. Öyleki bu grupların büyüme hızları birbirlerinden farklıdır.
4. PMMA'da metilen grubundaki protonların yerine döteryumlar sokulduğunda dört çizgili bir ESR spektrumu elde edilir.
5. Metilen grubundaki protonlardan biri döteryumla değiştiğinde sekiz çizgili bir ESR spektrumu elde edilir.
6. Dokuz çizgili spektrumun oda sıcaklığındaki şiddet oranını Symons (1959)'a göre 3:2:12:6:18:6:12:2:3 ve Sohma, et. al., (1965)'e göre ise bu oran 1:1:4:3:6:3:4:1:1 dir. Bu bağlı şiddet oranları, şiddet oranı 1:3:3:1 olan bir dörtlü grup ile şiddet oranı 1:4:6:4:1 olan bir beşli grubun toplamı ile elde edilebilir. Bu dörtlü ve beşli grupları veren kökçeler, I kökçesinin değişik konformasyonlarına karşılık gelirler.
7. Bir zincir kesilmesi ürünü olan



türünde bir kökçe, ışınlanmış PMMA örneklerinde hiç gözlenmemiştir.

8. Gerçekte; dokuz çizgili spektrum, sulu metakrilik asit çözeltisinde gözlenen onaltı çizgili veya kristal haldeki metakrilik asit için gözlenen onüç çizgili spektrumların çözünmemiş bir biçimidir.

9. 300K'den daha yüksek sıcaklıklarda yapılan incelemeler sonucunda beşli çizgilerin şiddetinin dörtlü çizgilere göre daha hızlı değiştiği görülmüş ve dokuz çizgili spektrumun ikiden fazla kökçe tarafından oluşturulduğu biçiminde yorumlanmıştır.

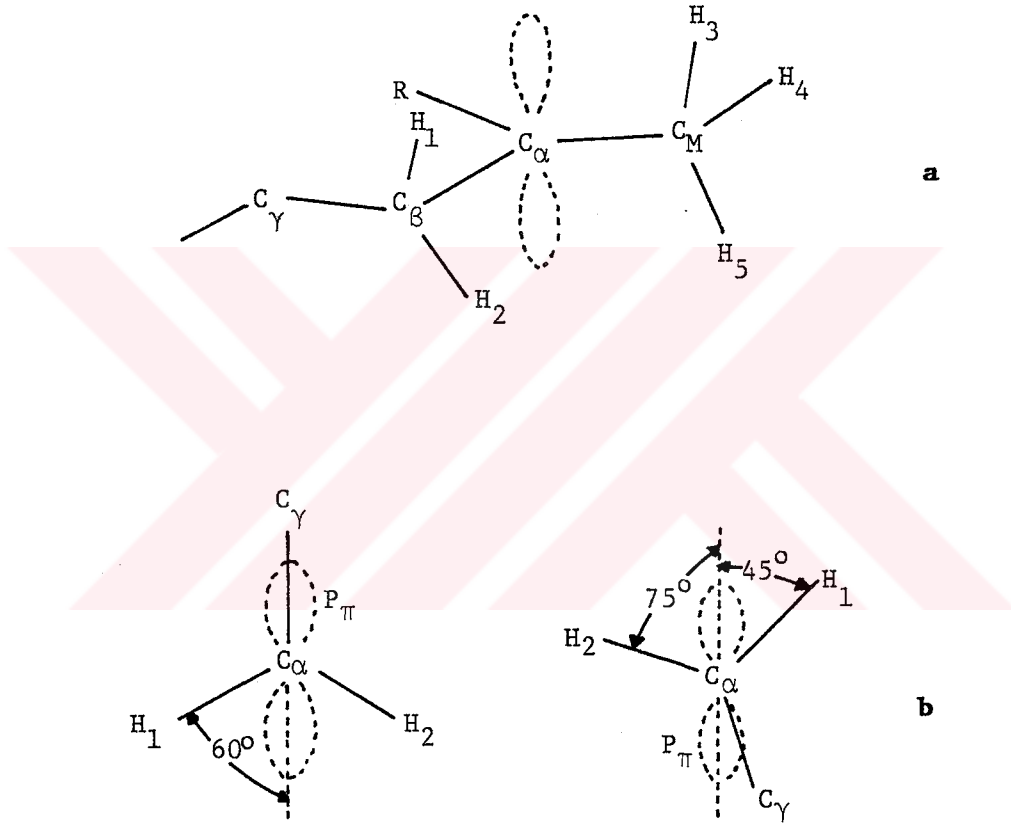
10. Kütle spektrometresi kullanılarak PMMA'nın fotobozurma ürünleri arasında metanol, metilformat ve metilmetakrilatin varolduğu belirlenmiştir.

11. Işınlanan PMMA örneğinde $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{CHO}$ ve $\cdot\text{COOCH}_3$ gibi kökçelerin de olduğu belirlenmiştir.

12. ESR spektrumları örneğin geçmişine bağlıdır.

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi I kökçesinde metil ve metilen protonları, çiftlenimsiz elektronla aşırı ince yapı etkileşmesi verebilecek en yakın iki proton grubunu oluştururlar. Ester grubu protonları çiftlenimsiz elektronla etkileşmeye giremeyecek kadar uzaktırlar. Metil grubu protonları, 77K üstündeki sıcaklıklarda $\text{C}_\alpha\text{-C}_M$ bağı etrafındaki hızlı dönümleri nedeniyle, eşdeğer etkiye sahiptirler. Metilen protonlarına gelince, sterik etkiler nedeniyle, bunların çiftlenimsiz elektronun p_π orbitaline göre durumları değişiklik gösterir. Konuda yapılan ilk araştırmalarda, I kökçesinde metilen protonlarının iki farklı konformasyona sahip oldukları kabul edilmiştir (Sohma et.al., 1965; Iwasaki and Sakai, 1969). Bunlar Şekil 5.1'de gösterilmiştir. Bu konformasyonlardan ilkinde, $\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ$; ikincisinde ise $\theta_1 = 45^\circ$ ve $\theta_2 = 75^\circ$ dir. Daha sonraki çalışmalarda; metilen grubu

protonlarının sahip olabileceği konformasyonların, en olası konformasyon olan $\theta_1=55^\circ$, $\theta_2=65^\circ$ etrafında, Gauss türünde bir dağılım gösterdiği varsayılmıştır (Iwasaki and Sakai, 1969).



Şekil 5.1. I kökçesinin moleküler yapısı. a) Uzaysal görünüm, b) metilen protonları konformasyonları.

Bu çalışmada; γ -ışınlarına tutulmuş PMMA örneği ESR spektrumlarının benzetişimleri, kökçe ve kökçe gruplarını temel alan değişik modeller kullanılarak yapılmıştır. Konudaki araştırmacılar arasında yaygın kabul gören



kökçesi modeli üzerinde özellikle durulmuştur. Bu kökçenin değişik konformasyonları ve konformasyon dağılımına sahip olduğu durumlarda, toplam spektrumun aldığı görünüm ve bunun deneysel karşılığı ile olan uyumu ayrıntılı bir biçimde incelenmiştir.

5.1. Benzetişim İçin Önerilen Matematiksel Modeller

Önerilen hesap yönteminde yapılan başlıca varsayımlar şunlardır :

1. Tüm aşırı ince yapılar yönden bağımsızdır ve her kökçe spektrumunun bir simetri merkezi vardır.
2. g değerleri de yönden bağımsızdır ancak bir kökçeden ötekine küçük değişimler gösterebilir.
3. Spin-spin etkileşmesi, spin-örgü durulması v.b. gibi etkileşmeler izotropik yarı eğri genişlemesine neden olurlar.
4. Bir kökçenin tüm aşırı ince yapı bileşenleri aynı yarı eğri genişliğine sahiptirler ve Gauss türünde bir eğriye uyarlar.

Modelde, spektrumun p 'inci bileşeni

$$y(H) = -BA_p \left(\frac{H - \xi_p}{\sigma} \right) \exp \left\{ - \frac{1}{2} \left(\frac{H - \xi_p}{\sigma} \right)^2 \right\}
 \quad (5.4)$$

türünde bir fonksiyonla belirlendi. Burada; H manyetik alanı, y şiddeti, A_p bağlı çizgi şiddetini, B normalizasyon parametresini, ξ_p çizgi merkez parametresini ve σ 'da çizgi genişliği parametresini göstermektedir. P sayıda bir eşdeğer proton için bağlı çizgi şiddeti

$$A_p = P! / (P-p)! p!, \quad p=0,1,2,\dots,P \quad (5.5)$$

ifadesi ile verilmiştir. B normalizasyon parametresi, hesapla bulunan spektrumun şiddetini deneysel spektrumunkine uydurmaya yarar.

5.1.1. Tek kökçe durumu

Yukarıdaki varsayımlar çerçevesinde, tek bir kökçeden kaynaklanan ESR spektrumu simetriktir. Kökçede eşdeğer olmayan iki grup proton varsa, bu durumda spektrumu tanımlayan ifade,

$$y(H) = \sum_{p=0}^P \sum_{m=0}^M \left[-BA_{mp} \frac{(H-\xi_{mp})}{\sigma^2} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{H-\xi_{mp}}{\sigma}\right)^2\right\} \right] \quad (5.6)$$

şeklindedir. Burada ;

$$\xi_{mp} = \left[p - \frac{P}{2} \right] b_1 + \left[m - \frac{M}{2} \right] b_2 + b_0 \quad (5.7)$$

biçiminde tanımlanmıştır ve merkez çizgi parametresini gösterir. b_1 birincil yarılımlar için, b_2 ikincil yarılımlar için aşırı ince yapı sabitlerini, b_0 kökçenin g çarpanı ile ilgili bir sabiti, P birincil, M'de ikincil yarılımların sayısını ve $A_{mp} = A_m A_p$ ise mp'inci çizginin bağıl şiddetini temsil eder. Bu durumda, sistemi betimleyen bilinmeyen parametreler; B, b_1, b_2, b_0 ve σ olmak üzere toplam beş tanedir.

5.1.2. İki kökçe durumu

Eğer spektrum iki kökçeden kaynaklanıyorsa, (5.6) eşitliğine benzer bir terim daha eklemek gerekir. Kökçelerin b_{0q} parametreleri farklı ise bu durumda spektrum simetrik özelliğini kaybeder. Bu da modele beş yeni parametre daha eklemek anlamına gelir. Bu durumda, q kökçe numarasını göstermek üzere, spektrumu temsil eden ifade,

$$Y(H) = \sum_{q=1}^2 \sum_{p=0}^{P_q} \sum_{m=0}^{M_q} \left[-B_q A_{mpq} \frac{(H-\xi_{mpq})}{\sigma_q^2} \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{H-\xi_{mpq}}{\sigma_q}\right)^2\right\} \right] \quad (5.8)$$

biçimine dönüşür. Bu son halde merkez çizgi parametresi

$$\xi_{mpq} = \left[p - \frac{P_q}{2} \right] b_{1q} + \left[m - \frac{M_q}{2} \right] b_{2q} + b_{0q} \quad (5.9)$$

şeklinde verilebilir. Burada b_{0q} , q . kökçenin ESR spektrumu merkezi ile yani g değeri ile bağlantılı bir sabittir. Ayrıca, B_q ve σ_q 'nin ilgili kökçenin konsantrasyonunu ve yarı eğri genişliğini belirleyen iki parametre olduğunu unutmamak gerekir.

5.1.3. Konformasyon açılarının dağılım gösterdiği durum

Metilen protonları aşırı ince yapı yarılımlarının $A=C*\cos^2\theta$ kuralına uyduğu gözönüne alınırsa, bu protonlar için aşırı ince yapılar,

$$\begin{aligned} A_{\beta 1} &= C*\cos^2(\pi/3-\alpha) \\ A_{\beta 2} &= C*\cos^2(\pi/3+\alpha) \end{aligned} \quad (5.10)$$

biçiminde verilebilir (Wertz and Bolton, 1972; Carrington and McLachlan, 1967; Iwasaki and Sakai, 1969). Burada α , simetrik konformasyon ($\theta_1=\theta_2=\pi/3$)dan sapmaları gösterir. Eğer α sapma açısının bir dağılıma sahip olduğu düşünülürse, toplam spektrum tüm α açılara karşılık gelen konformasyonların bir toplamı olur. Bu toplam spektrumun benzetimi, konformasyonların en olası sapma açısı α_0 etrafında (5.11) bağıntısı ile verilen Gauss türünde bir dağılım gösterdiği varsayımından hareketle yapılabilir (Iwasaki and Sakai 1969; Chen et.al., 1987):

$$G(\alpha) = N \exp \left[-a(\alpha-\alpha_0)^2 \right] \quad (5.11)$$

Bu ifadede,

$$a = \ln 2 / (\Delta_{1/2})^2$$

$$\Delta_{1/2} = \alpha_{1/2}^{-\alpha_0}$$

biçiminde tanımlanmışlardır. $\alpha_{1/2}$ ve $\Delta_{1/2}$ nicelikleri sırasıyla yarı yükseklikteki sapma açısını ve dağılımın yarı genişliğini göstermektedir. Bu tanımlar kullanılarak, sapma açısının bir dağılım gösterdiği I kökçesinin birinci türev spektrumu şu biçimde verilebilir:

$$G'(H) = \int G'_\alpha(H) G(\alpha) d\alpha \quad (5.12)$$

Burada $G'_\alpha(H)$, α sapma açısına sahip kökçenin Gauss türündeki birinci türev spektrumudur.

5.1.4. Hesap yöntemi

Bilindiği gibi, deneysel bir ESR spektrumu manyetik alana karşı şiddet çizdirilerek elde edilir. Yani spektrum üzerindeki her manyetik alan değerine bir sinyal şiddeti karşılık gelir. Bu durumda problem, model içinde öngörülen parametreleri ayarlayarak deneysel sonuçlara en iyi uyan kuramsal spektrumu elde etmeye dönüşür. Parametreler modelle çoğunlukla çizgisel olarak girmediklerinden, bu uydurum için özel bir yol izlemek gerekir. Seçilen bir parametre grubu için, modelin öngörüsü olan

$$\hat{y}_i = f(H_i; A_{mpq}; B_q, b_{0q}, b_{1q}, b_{2q}, \sigma_q)$$

değerleri ile deneysel karşı gelirlerinin farklarının karelerinin toplamı, yani

$$\Delta F = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$$

ifadeleri minimum olmalıdır. Bu çalışmada, geliştirilen değişik bilgisayar programları yardımıyla her deneysel

spektrum için bu ifadenin minimum yapılması sağlanarak, modelde öngörülen parametrelerin sayısal değerleri belirlenmiştir. Uyumun iyilik derecesi, literatürde yapıldığı gibi (Marquardt, et.al., 1961; Dadaylı, 1990; Lee and Lee, 1982),

$$\Delta t = (\Delta F/n-k)^{1/2}$$

parametresi ile tanımlanmıştır. Burada n ölçüm yapılan nokta sayısı ve k'da belirlenecek parametre sayısıdır.



6. BENZETİŞİM SONUÇLARI

6.1. 270K Spektrumu

270K'de vakumda ışınlanmış ve bu sıcaklıkta spektrumu alınmış PMMA örneğinin deneysel spektrumu Şekil 4.1'de görüldüğü gibi dokuz rezonans çizgisinden oluşmuştur. Bunlar, şiddet ve aşırı ince yapı açısından iki gruba ayrılmaktadır. Aşırı ince yapı yarılması 2.1mT civarında ve şiddet oranları yaklaşık 1:4:6:4:1 olan şiddetli bir grup ile bu çizgilerin orta yerlerinde çıkan, şiddet oranları yaklaşık 1:3:3:1 ve aşırı ince yapı yarılması yine 2.1mT olan zayıf dört rezonans çizgisinden oluşmuştur.

6.1.1. Öngörülen kökçe türleri ve bunlarla elde edilen ESR spektrumları

Genel görünümü Şekil 4.1'de verilen 270K'deki ESR spektrumunun benzetişimi değişik modeller yardımıyla yapılabilir. Ancak biz bu çalışmada bir ilk adım olarak, beşli çizgilerin $-\dot{\text{C}}\dot{\text{H}}\dot{\text{C}}\text{H}_3$ türünde bir kökçeden ve dörtlü çizgilerin de $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ türünde bir başka kökçeden kaynaklandığını varsayarak benzetişim için ilk model önerimizi yaptık. Sentetik gibi görünse de bu modelin öngördüğü $-\dot{\text{C}}\dot{\text{H}}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ve $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçelerinin ışınlama ile PMMA içerisinde oluşma durumları vardır (Dole, 1973).

Bu modelle elde edilen kuramsal spektrumların, deneysel spektruma uydurulmasının istenen düzeyde olmaması bizi ışınlama sırasında $-\dot{\text{C}}\dot{\text{H}}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ve $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçelerinin oluşumu yanında $-\dot{\text{C}}\text{H}$, $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ gibi başka tür kökçelerin de ortaya çıktığını kabul etmeye zorlamıştır. Bu yeni kökçelerin modele dahil edilmesiyle deneysel ve kuramsal spektrumlar arasında çok daha iyi uyumlar elde edilmiştir.

6.1.1.1. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + -\dot{\text{C}}\dot{\text{H}}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=A)$ modeli

Bu modelde; kökçe protonlarının kendi içerisinde eşdeğer, merkez çizgi parametrelerinin çok az farklı ve bu kökçelerin

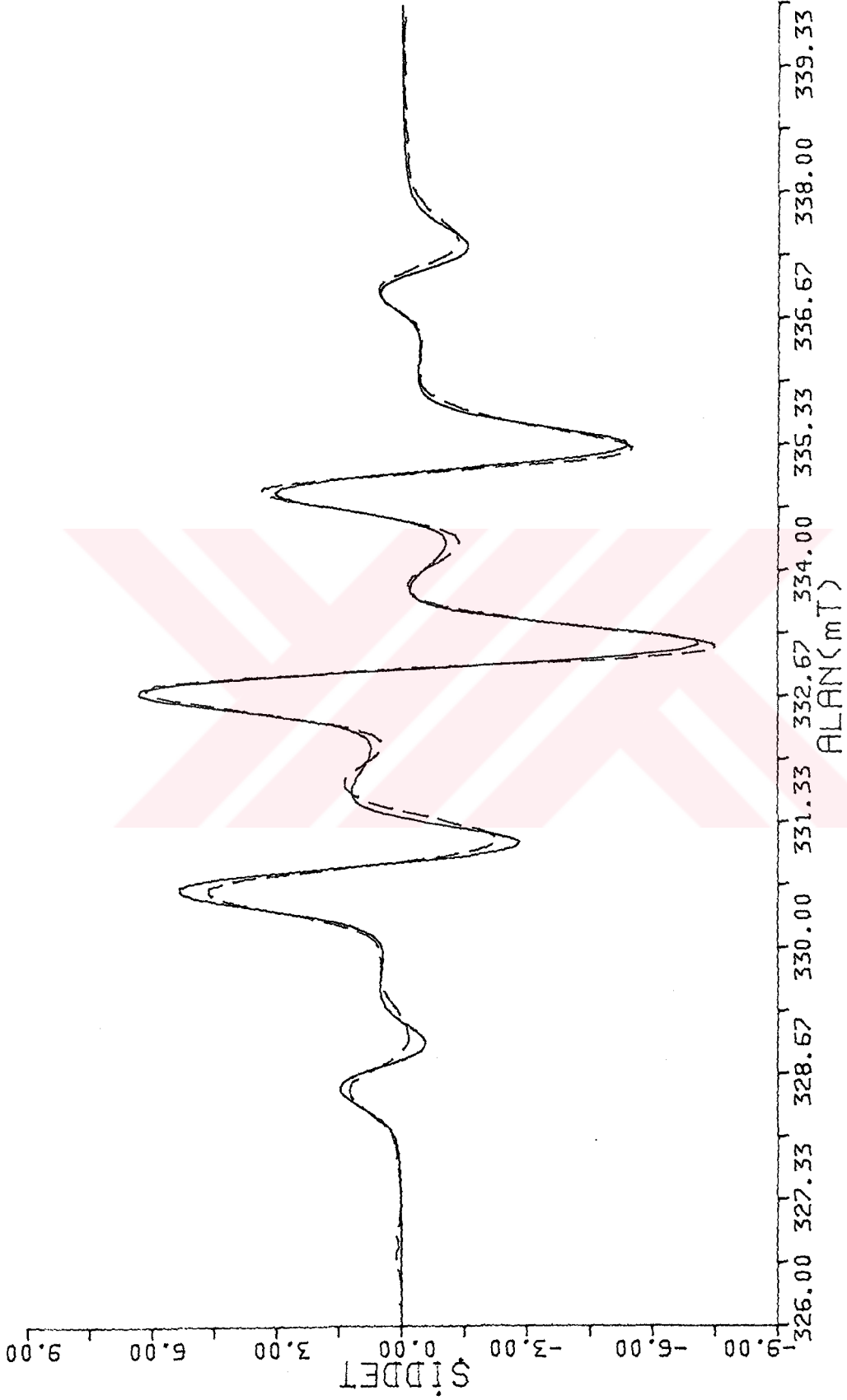
örnekteki konsantrasyonlarının değişik olduğu görüşünden hareketle (5.8) ve (5.9) bağıntıları kullanılarak, spektrum benzetişimleri yapıldı. Deneysel türev eğrisinin şiddeti, 281 değişik noktada okunarak yapılan bu benzetişimle, uyum parametresi Δt için 0.30 değeri bulundu. Kuramsal ve deneysel spektrumlar kıyaslandığında, beşli grubun sol baştaki çizgisi hariç, türev ve soğurma spektrumlarının deneysel karşigelirleri ile iyi sayılabilecek bir uyum içerisinde olduğu görüldü.

6.1.1.2. $-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + -\underset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\dot{\text{C}}}}\text{CH}_3 (=B)$ modeli

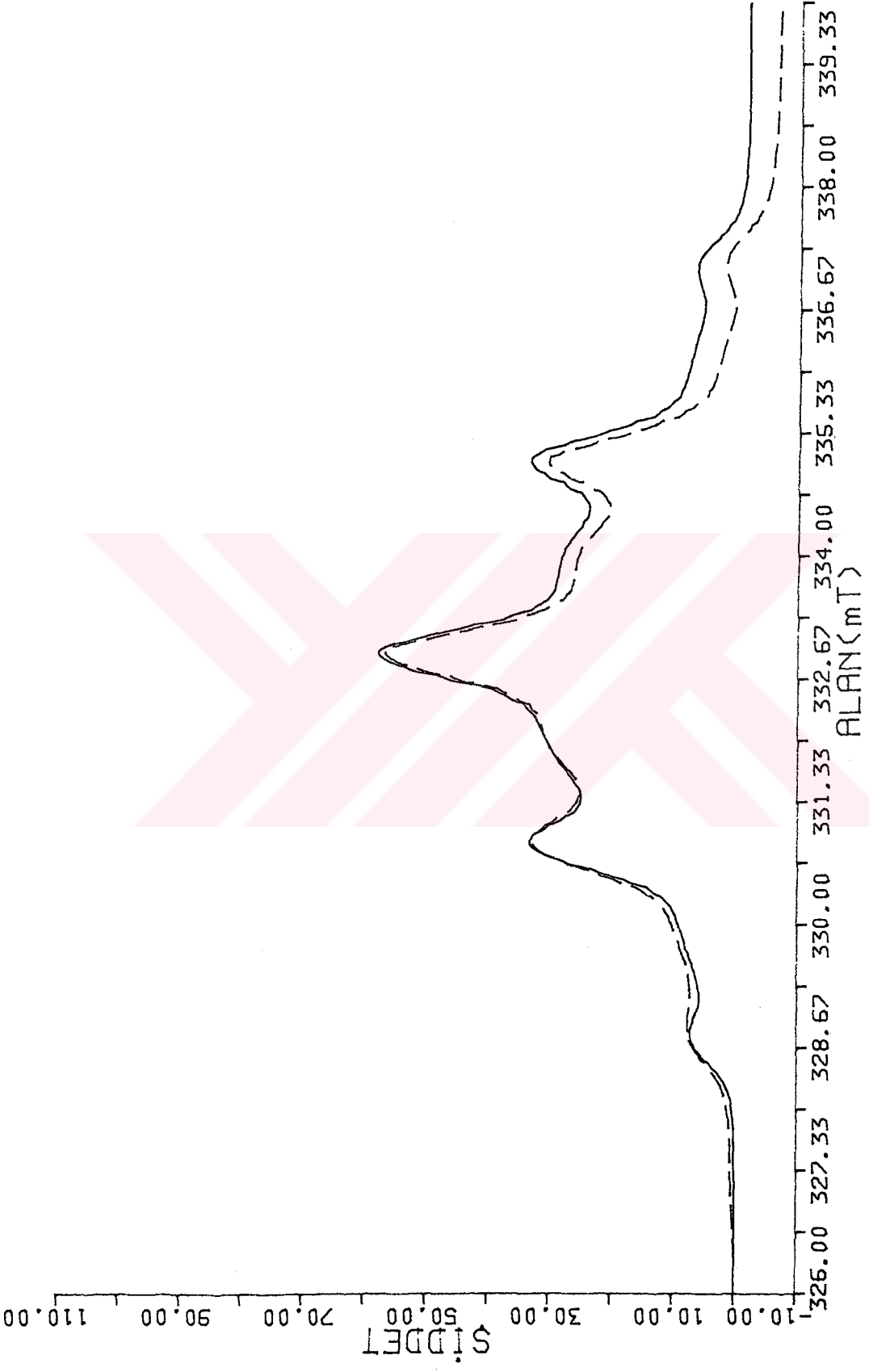
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + -\underset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\dot{\text{C}}}}\text{CH}_3$ modelinde; beşli grubun orta ve hemen onun yanındaki çizgilerinde görülen şiddet uyumsuzluğunun, ΔF farkının oluşumuna önemli bir katkı getirdiği düşünülerek, bu modele $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ türünde bir kökçe eklendi. Bu ekleme ile oluşan $-\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + -\underset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\dot{\text{C}}}}\text{CH}_3$ kökçeleri modeli ile aynı türde hesaplar yapılarak yeni parametre değerleri ve ΔF farkı bulundu. Bu yolla Δt uyum parametresinin 0.30 değerinden 0.26 değerine düştüğü görüldü. $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ve $-\underset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\dot{\text{C}}}}\text{CH}_3$ kökçelerinin merkez çizgi parametrelerinin daha önceki modelde olduğu gibi birbirlerinden pek farklı olmadığı ve bunların konsantrasyon oranlarının yine iki civarında kaldığı saptandı. Bu modelle elde edilen kuramsal türev ve soğurma spektrumları ile bunların deneysel karşigelirleri Şekil 6.1 ve Şekil 6.2'de verilmiştir.

6.1.1.3. $-\dot{\text{C}}\text{H} + -\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + -\underset{\text{|}}{\underset{\text{|}}{\dot{\text{C}}}}\text{CH}_3 (=C)$ modeli

$-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ kökçesinin modele eklenmesi ile düşürülen ΔF fark değerinin dörtlü grubun iki iç çizgisine katkı getirecek yeni bir kökçenin sisteme eklenmesiyle daha da düşürülebileceği görüşünden hareketle modele $-\dot{\text{C}}\text{H}$ türünde bir kökçe eklendi. Ancak benzetişim sonunda Δt uyum parametresi için elde edilen değer daha iyi olmadığı, bunun 0.27 civarında kaldığı görüldü.



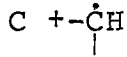
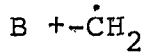
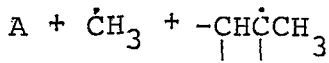
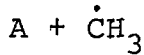
Şekil 6.1. 270K'de vakumda ışınlanmış ve bu sıcaklıkta spektrumu alınmış PMMA örneği için B modeli ile elde edilen türev spektrumu (---)deneysel, (-----)kuramsal).



Şekil 6.2. 270K'de vakumda ışınlanmış ve bu sıcaklıkta spektrumu alınmış PMMA örneği için B modeli ile elde edilen soğurma spektrumu (---)deneysel, (—)kuramsal).

Yukarıda belirtilen çok kökçeli benzetişimler yanında değişik kökçe kombinasyonları denenerak hesaplar yapıldı. Söz-gelimi, spektrumun esas olarak A modelinde olduğu gibi

$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\underset{\text{|}}{\text{C}}\dot{\text{H}}\text{C}\text{H}_3$ kökçelerince oluşturulduğu ancak bunların merkez çizgi parametrelerinin farklı olduğu düşünülerek $2\dot{\text{C}}\text{H}_3 + 2(\text{-}\underset{\text{|}}{\text{C}}\dot{\text{H}}\text{C}\text{H}_3)$ gibi modeller de denendi. Bu modellerden başlıcaları şunlardır :



Hesaplar, bu modellerle elde edilen uyuşum parametre değerlerinin B modeli için elde edilen 0.26 değerinden daha büyük olduğunu göstermiştir.

6.1.1.4. $\text{CH}_2\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{COOCH}_3 (=I)$ kökçesi ve bunun için literatürde önerilen kesikli konformasyonlar dikkate alınarak yapılan benzetişimler

Daha önce belirtildiği gibi 270K'de ışınlanan PMMA örneğinde oluşan I kökçesi, metilen protonlarının farklı yönelimleri nedeniyle, farklı konformasyonlara sahiptir. Aşağıda ki hesaplarda; bu kökçe için literatürde önerilen konformasyonlar dikkate alınarak benzetişimler yapılmıştır.

6.1.1.4.1. $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonlarını dikkate alan model

Şekil 5.1'de görüldüğü gibi, metilen protonları polimer zinciri içerisinde yaygın iki konformasyon durumunda bulunurlar. Bu konformasyonlar, metilen protonlarının yaptıkları bağların C-C bağına dik bir düzlem içerisinde izdüşümlerinin çiftlenimsiz elektrona ait π bağı ile yaptığı açıların farklı olmasından kaynaklanır. Bunlardan birincisinde

$\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ$, diğ erinde ise $\theta_1 = 45^\circ$ ve $\theta_2 = 75^\circ$ dir (Iwasaki, 1969).

Metil ve metilen protonlarının aş ırı ince yapı yarılmaların birbirlerine $A_{CH_2} = 2A_{CH_3} \cos^2 \theta$ şeklinde bağı lı oldukları (Sohma, et.al., 1965) dikkate alınarak, (5.8) ve (5.9) bağı ntıları yardımı ile iki kökçe durumu için benzetiş im yapıldı. Tüm parametreler serbest bırakılarak, yapılan bu benzetiş im sonunda uyum parametresi Δt için 0.42 değ eri elde edildi.

6.1.1.4.2. $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonları + tek çizgi modeli

$(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonları kullanılarak elde edilen spektrumlarda göze ç arpan bir özellik, deneysel spektrum ile hesaplanan karşı gelirinin orta pikleri arasındaki uyumun beklenen düzeyde olmamasıdır. Orta pikler arasındaki uyumu daha iyiye götürmek için kuramsal spektruma tek çizgili bir bileş en daha eklendi. g parametresi, toplam spektrumunkinden pek farklı olmayan bu ekstra çizginin gerçekten spektruma pozitif yönde bir katkı getirerek Δt parametresini daha aş ağı daki bir değ ere yani 0.33'e çektiğ i görüldü. Bu yolla elde edilen spektrumların incelenmesinden; orta pikteki uyumun arzulanan düzeyde olduğu, ancak bunun hemen sağ ve sol yanlarındaki piklerin uyumlarının iyi olmadığı görüldü.

6.1.1.4.3. $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonları + üç çizgi modeli

Beş li çizgiler grubu orta piklerinin daha iyi bir uyumu; sisteme eklenebilecek üç çizgili ekstra bir bileş en ile, aynı anda, tüm piklerde daha iyiye götürebileceğ i düşünüldü. Bu amaca yönelik olarak; yine g parametresi $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonları için elde edilen spektrumunkine yakın olan yeni bir üçlü çizgi grubu sisteme eklenerek

benzetişim yapıldı. Bu yolla Δt için 0,28 değeri bulundu. Δt uyum parametresi değerleri dikkate alınarak, bu son iki model daha önceki modellerle kıyaslandığında; $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonları modeline tek çizgi ve üç çizgi eklenmesi ile uyumun sırası ile %21 ve %33 oranlarında daha iyiye gittiği ortaya çıkmaktadır.

6.1.1.4.4. $(60^\circ, 60^\circ) + (45^\circ, 75^\circ)$ konformasyonlarında 75° 'in dikkate alınmadığı durum

$\theta = 75^\circ$ konformasyonuna sahip metilen grubu protonunun verdiği aşırı ince yapı yarılması çok küçüktür (0.3mT) Bu nedenle, literatürde konuda çalışma yapan bazı araştırmacılar (Sohma, et.al., 1965) bu konformasyon açısına sahip protonun hesaplarda gözardı edilebileceği görüşündedir. Bu fikirden hareketle, bu çalışmamızda $\theta = 75^\circ$ konformasyonuna sahip proton dikkate alınmadan yukarıda yapılan benzetişimler yinelenmiştir.

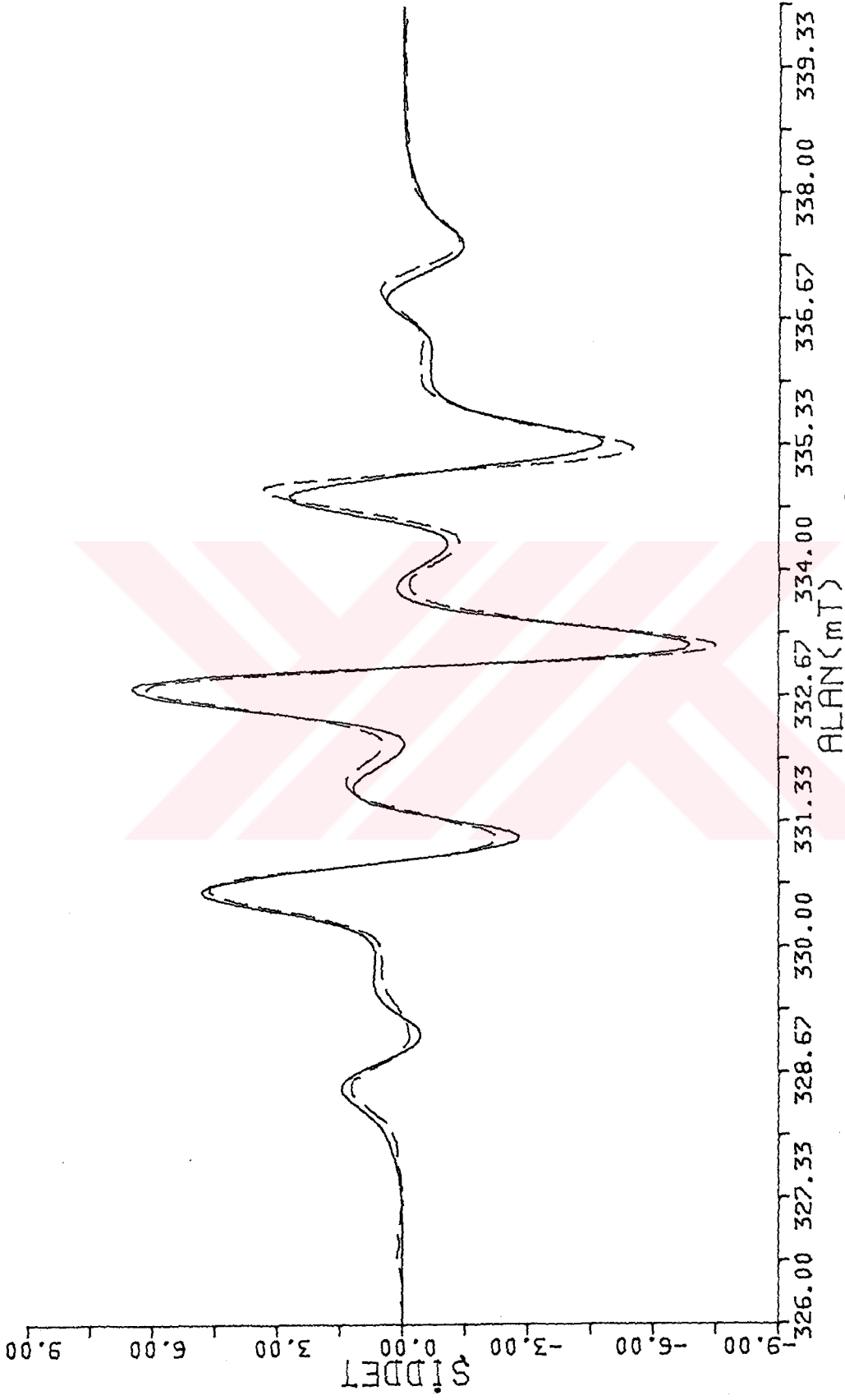
Sisteme hiçbir yeni pik eklemeyen tüm parametreler serbest bırakılarak ve 75° 'lik konformasyon açısına sahip proton hesaba dahil edilmeden yapılan benzetişim sonucunda Δt parametresi için 0.34 değeri bulundu. Görüldüğü gibi bu değer; 75° 'lik konformasyon açısına sahip protonun ihmal edilmediği durumdaki 0.42'lik Δt değerinden %19 daha iyidir.

6.1.1.4.4.1. Spektruma tek çizginin eklendiği durum

Bu modellerle; ikili konformasyon durumları için şimdiye kadar yaptığımız benzetişimlerin en iyisine ulaşılmış ve Δt uyum parametresi için 0.26 değeri elde edilmiştir. Bu yolla bulunan kuramsal spektrumlar, deneysel karşılıklarlarıyla birlikte, Şekil 6.3'de verilmiştir.

6.1.1.4.4.2. Spektruma üç çizginin eklendiği durum

Üç çizgili bir bileşenin spektruma eklenmesi; Δt parametre değerini önemli ölçüde etkilemediği ve bunun 0.28'de kal-



Şekil 6.3. ($60^\circ, 60^\circ$) + ($45^\circ, 75^\circ$) konformasyonları modelinde 75° 'lik konformasyon açısına sahip protonun dikkate alınmadığı, ancak modele tek çizginin eklenmesi ile elde edilen türev spektrumu ((---)deneysel, (—)kuramsal).

dığı, yani modele tek çizgi eklenmesi durumundaki Δt değeriyle aynı mertebede olduğu belirlendi.

6.1.1.4.5. Deneysel spektruma uyan en iyi konformasyon açıları

Literatürde; PMMA örneği için değişik konformasyon durumları önerildiği dikkate alınarak, üzerinde çalıştığımız örnekte konformasyon açılarının diğer spektrum parametreleri gibi benzetişim sırasında serbest bırakılarak saptanmasının yerinde olacağı düşünüldü. Bu amaçla bilgisayar programlarımıza yeni eklemeler yapılarak konformasyon açıları üzerinden de tarama yapıldı.

6.1.1.4.5.1. Tek konformasyon durumu

Bu aşamada; ışınlama ile oluşan I kökçesinin tek konformasyona, başka deyimle bu kökçedeki metilen grubu protonlarının yalnızca tek tür yönelime sahip oldukları varsayıldı. Benzetişim sonucunda, en iyi uyumun konformasyon açılarının $(55^\circ, 65^\circ)$ olduğu durumda elde edildiği ve Δt parametre değerinin ise 0.46'da kaldığı görüldü. Bu son değer, değişik modeller için yukarıda elde edilen fark değerlerinden çok daha büyüktür. Bu nedenle I kökçesinde birden çok konformasyon durumunun sözkonusu olması gerekir.

6.1.1.4.5.2. İki konformasyon durumu

I kökçesinin iki değişik konformasyona sahip olduğu varsayımından hareketle yapılan benzetişimler sonucunda, tek konformasyon durumuna göre deneysel spektrumla çok daha uyumlu kuramsal spektrumlar elde edildi. Üzerine başka çizgi grupları eklemeyen bu yalın ikili konformasyon durumu için uyum parametresi değeri olarak 0,36 bulundu.

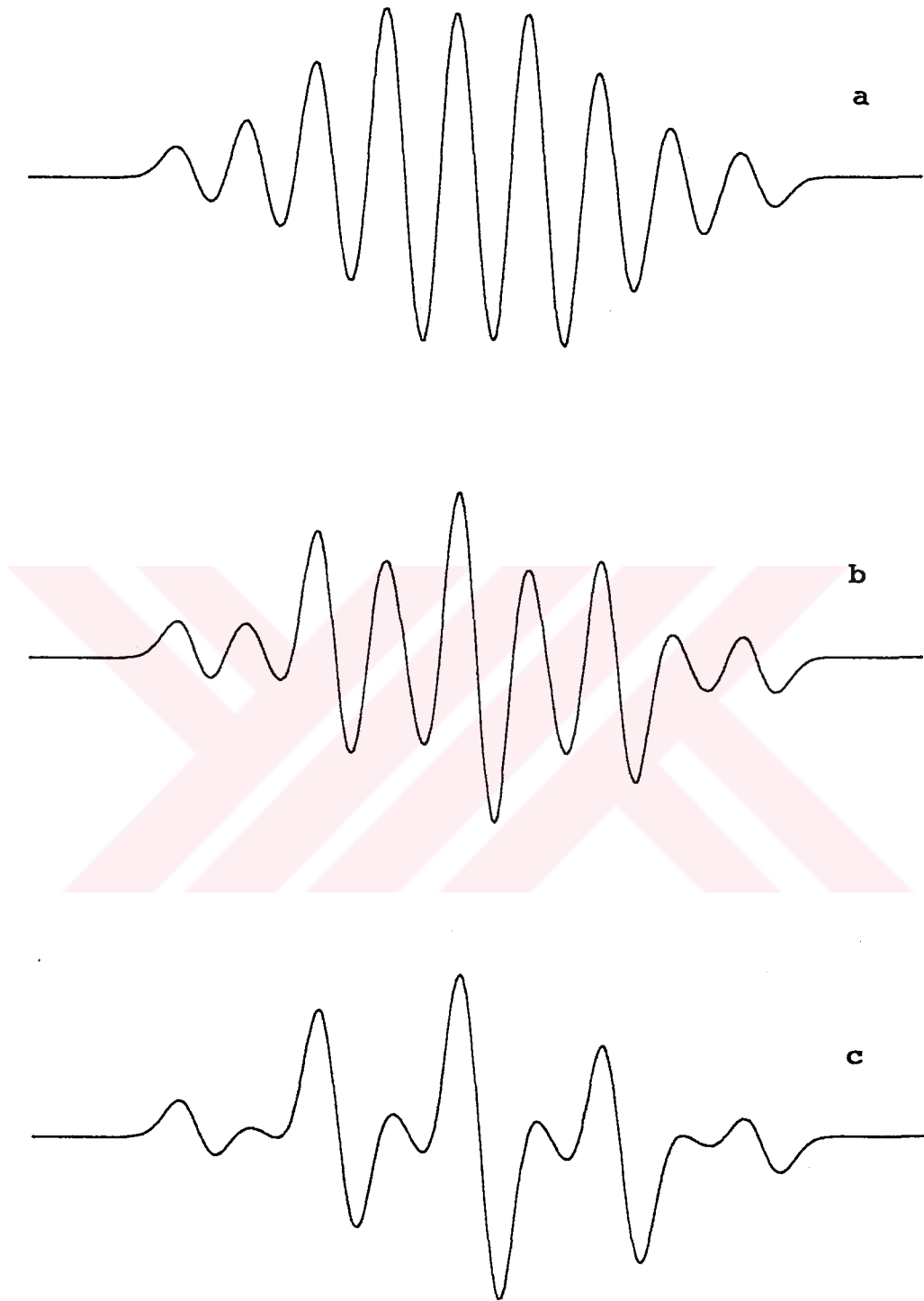
6.1.1.4.6. Konformasyon açılarının Gauss türünde dağılım gösterdiği durum için benzetişim

PMMA'da oluşan I kökçesinin konformasyonları kesikli olmaktan çok belirli bir açı etrafında dağılıma sahip olduğu görüşü, konuda araştırma yapan değişik gruplarca desteklenmiş ve bu noktadan hareketle deneysel spektrumlarla iyi uyumlu kuramsal spektrumlar elde edilmiştir. Değişik konformasyonlara sahip kökçelerin Gauss türünde bir dağılım gösterdiği varsayılarak yapılan hesaplarda; en olası sapma açısındaki konsantrasyon bir alınıp öteki açılardaki konsantrasyonların Gauss eğrisinin bu açılarda sahip olduğu değerler kadar olduğu kabul edilmiştir.

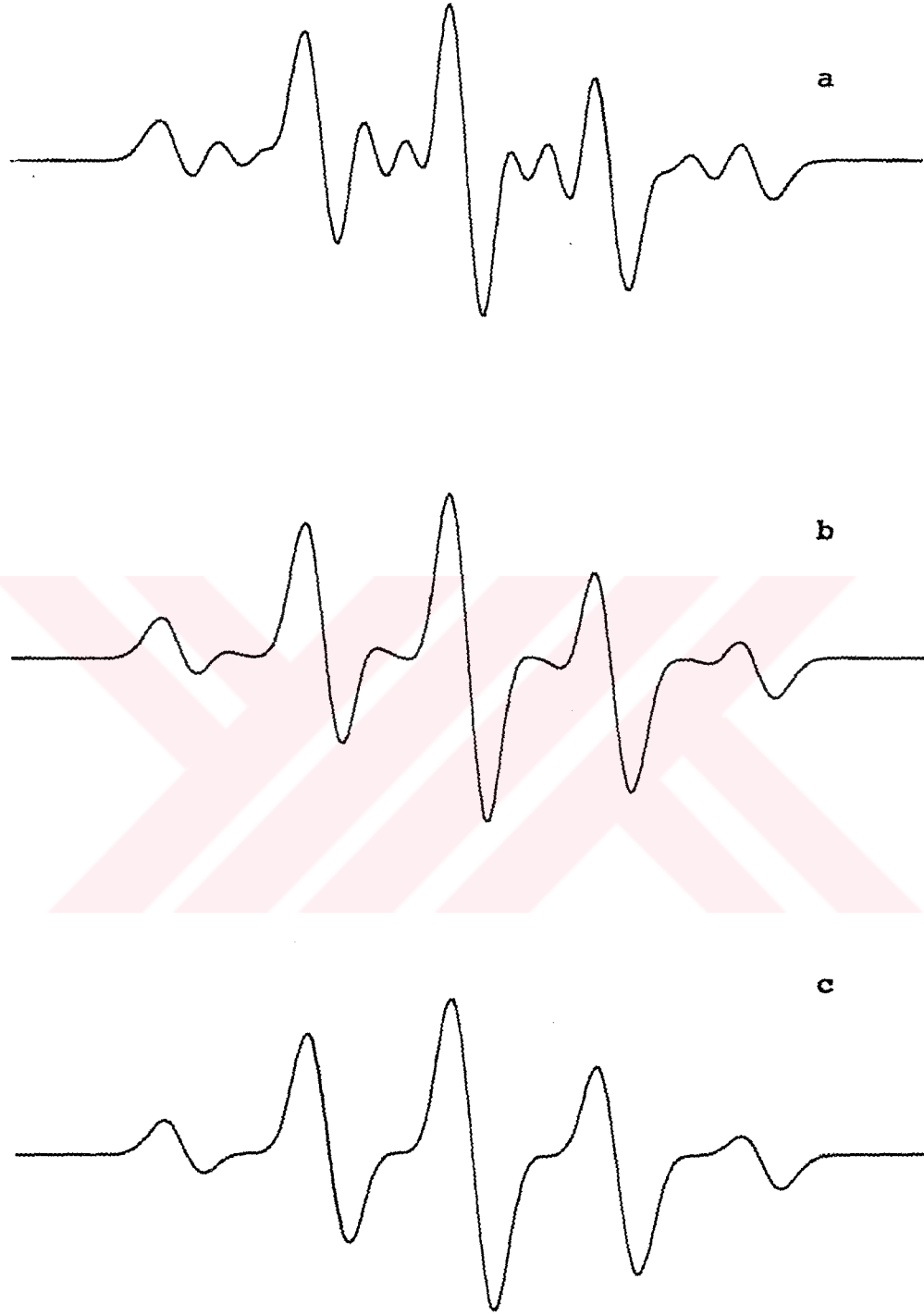
En olası sapma açısı α_0 için literatürde verilen 0° ve 5° değerleri (Iwasaki and Sakai, 1969) kullanılarak değişik yarı genişliğe sahip dağılımlar için (5.11) bağıntısı yardımıyla kuramsal spektrumlar oluşturuldu. Bu spektrumlar Şekil 6.4 ve Şekil 6.5'de verilmiştir. Bu şekillerden görüldüğü gibi, verilmiş bir α_0 değerinde $\Delta_{1/2}$ arttıkça dörtlü çizgilerin spektruma olan katkıları gittikçe azalmakta ve genel görünümü deneyselinkine çok benzeyen spektrumlar elde edilmektedir.

6.1.1.4.6.1. En iyi dağılım α_0 ve $\Delta_{1/2}$ parametrelerinin belirlenmesi

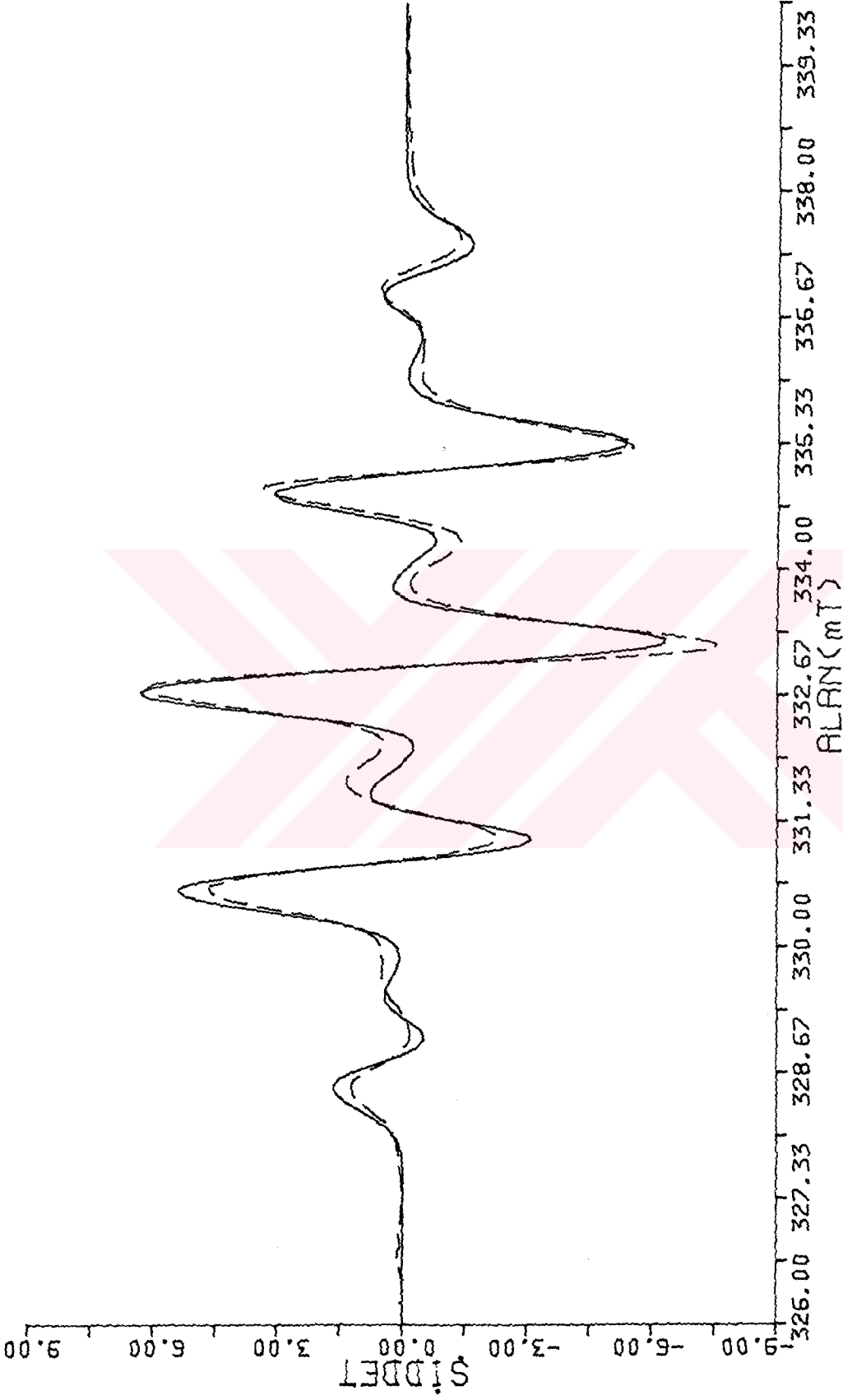
$\alpha_0 = 0^\circ$ ve 5° alınarak oluşturulan spektrumlar, deneysel spektruma genel görünüm yönünden benzemesine karşın önceki modellerle, elde edilen uyumlara göre daha kötü oldukları belirlendi. Bu nedenle, benzetişim sırasında α_0 ve $\Delta_{1/2}$ parametre değerleri aynen öteki spektrum parametreleri gibi serbest bırakıldı. α_0 ve $\Delta_{1/2}$ değerleri 0-10 aralığında, α değeri ise 0-20 aralığında taranarak, okutulmuş deneysel spektruma en iyi uyumu sağlayan α_0 ve $\Delta_{1/2}$ değerleri bulundu. Bu biçimde oluşturulan spektrum ve bu spektruma karşılık gelen parametre değerleri Şekil 6.6.'da verilmiştir. Görül-



Şekil 6.4. I kökçesi için $\alpha_0 = 0^\circ$ alındığında değişik $\Delta_{1/2}$ yarı genişlik değerleri için elde edilen kuramsal ESR spektrumları: **a)** $\Delta_{1/2} = 0.1$, **b)** $\Delta_{1/2} = 5$, **c)** $\Delta_{1/2} = 10$.



Şekil 6.5. I kökçesi için $\alpha_0 = 5^\circ$ alındığında değişik $\Delta_{1/2}$ yarı genişlik değerleri için elde edilen kuramsal ESR spektrumları: a) $\Delta_{1/2} = 0.1$, b) $\Delta_{1/2} = 5$ c) $\Delta_{1/2} = 10$.



Şekil 6.6. Benzetişim sonucunda bulunan en iyi dağılım parametre değerleri ($\alpha = 4.8^{\circ}$, $\Delta_1 = 3.9$) kullanılarak elde edilen kuramsal türey spektrumu (---) deneysel, (—) kuramsal).

düğü gibi, konformasyonların dağılım gösterdiği bu durum için bile, Δt parametresi 0,41 gibi yüksek sayılabilecek bir değerde kalmaktadır.

6.1.1.4.6.2. En iyi dağılım + tek çizgi modeli

En iyi α_0 ve $\Delta_{1/2}$ değerleri kullanılarak oluşturulan spektrum ile deneysel karşılığı arasındaki en büyük uyumsuzluğun merkez çizgide olduğu görüldü. Bunun üzerine bu kuramsal spektruma tek bir çizginin eklenmesinin daha iyi bir sonuç verebileceği düşünülerek yeni bir spektrum oluşturuldu. Bu yolla elde edilen spektrum için Δt parametre değerinin 0.31 civarında kaldığı görüldü. Bununla da yetinilmeyip sisteme iki ve üç çizgili bileşenler eklenerek denemeler yapıldı. Ancak fazladan iki ve üç çizgi eklenmesi ile elde edilen spektrumlar için bulunan Δt değerlerinin tek çizgi için bulunandan anlamlı bir üstünlüğü olmadığı görüldü.

6.2. 90K Spektrumu

77K'de ışınlanmış ve 90K'de spektrumu alınmış PMMA örneğimizin verdiği ESR spektrumu, Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, genel biçim açısından 270K'de ışınlanmış ve bu sıcaklıkta spektrumu alınmış PMMA örneğinkinden pek farklı değildir. Ancak dörtlü grup sinyal şiddetinin beşlininkine oranı, 90K spektrumunda biraz daha büyüktür. 90K'deki spektrum toplam 8.8mT'lik bir alana yayıldığı halde 270K'deki spektrum 9.1mT'lik bir alana yayılmıştır. Spektrum temel çizgisine göre piklerdeki simetrisizlik 90K'dekinde daha belirgindir. Dörtlü çizgi şiddetlerinin beşlilerinkine oranlarının artması çizgi genişliklerinin artmasına neden olmuş ve bu da 90K'deki spektrumun çözünürlüğünü düşürmüştür. g değerleri açısından olaya bakıldığında, 270 ve 90K'deki spektrumlarının deneysel yanılğı sınırları içerisinde aynı g değerlerine sahip oldukları görülmektedir.

6.2.1. Birden çok kökçe durumundaki benzetişim

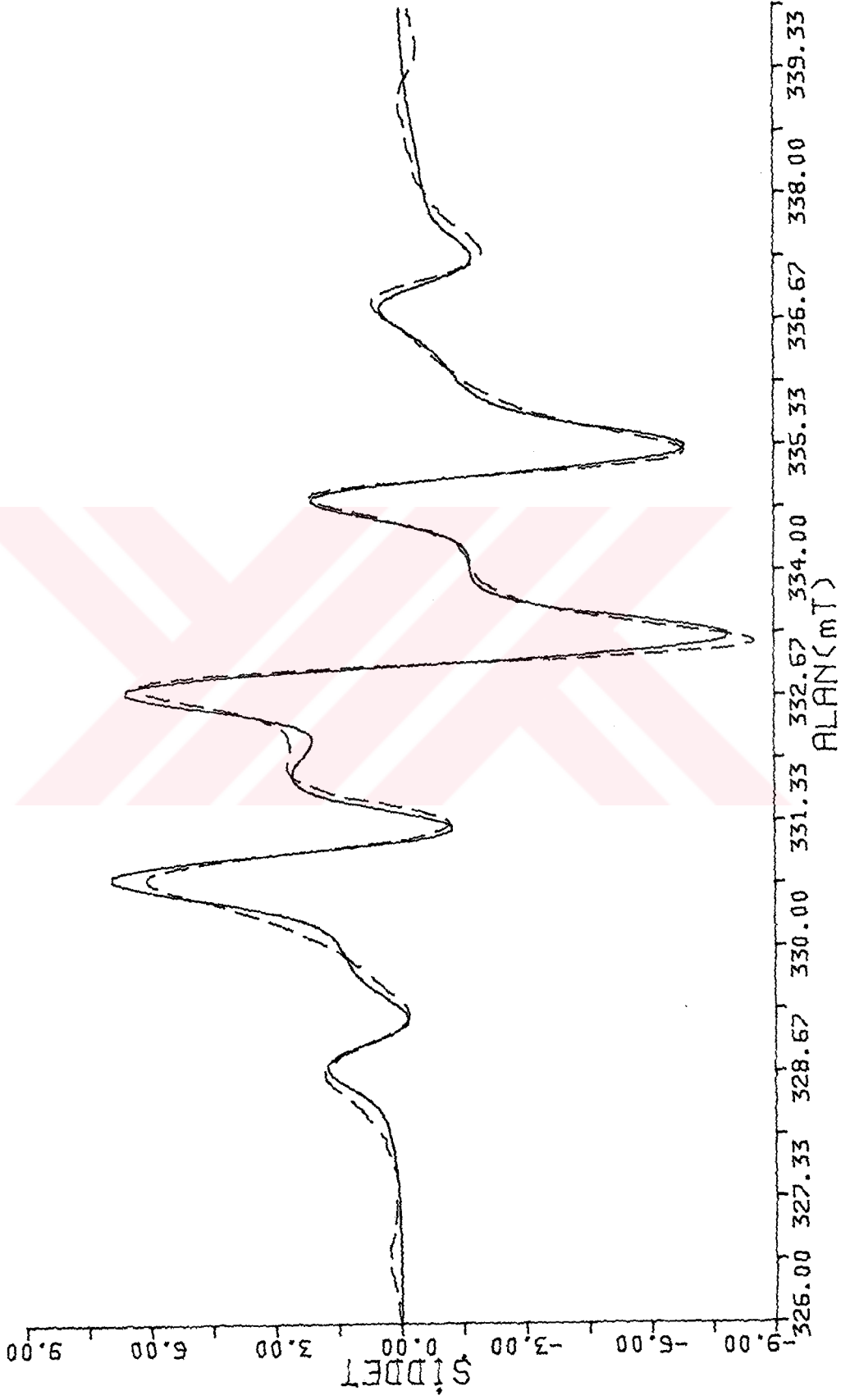
Bu bölümde; 90K spektrumunu belirleyen kökçelerin 270K spektrumunu belirleyen kökçelerle tür olarak aynı olduğu, ancak dörtlü çizgilerin hem şiddet hem de öteki parametreler açısından beşli çizgilere göre bir farklılık gösterdiği temel varsayımından hareketle değişik benzetişimler yapıldı.

6.2.1.1. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=A)$ modeli

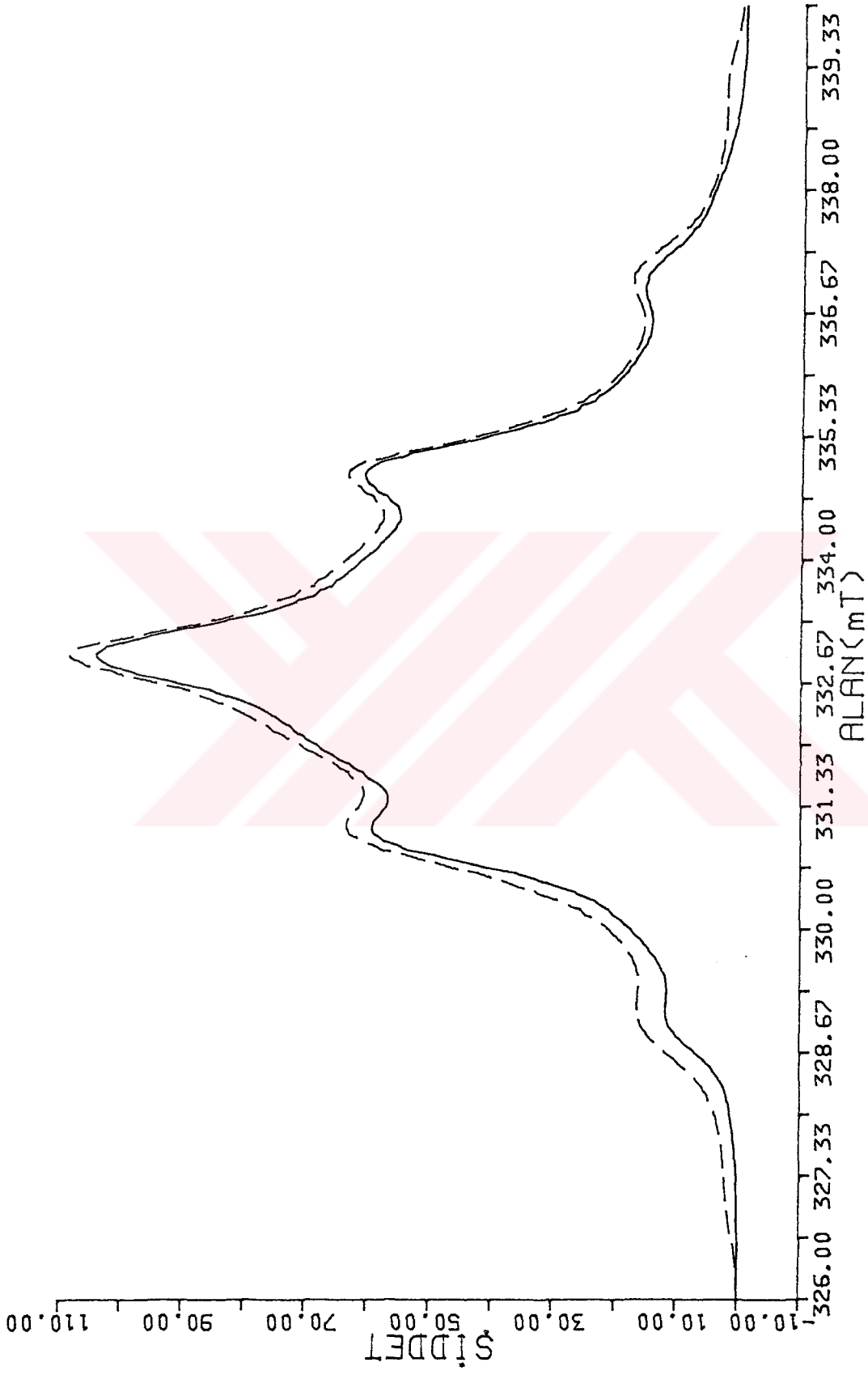
Tüm parametreler serbest bırakılarak, bu modelle, 90K spektrumu için yapılan benzetişim sonucunda uyum parametresi Δt için bulunan sayının 0.51 civarında kaldığı, aynı modelle 270K'deki benzetişim için bulunan 0.30 değerine çekilemediği görülmüştür. Kuramsal spektrum çizgileri deneysel karşılıklarıyla aynı alan değerlerinde çıkmasına karşın, şiddetlerinin iyi bir uyum göstermediği saptanmıştır. Bununla birlikte, hem 90K'deki hem de 270K'deki $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ve $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçeleri rezonans çizgi yarı eğri genişliklerinin anlamlı bir fark göstermedikleri, ancak 90K'deki spektrumda $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçesi B_1 şiddet parametresinin, $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçesi B_2 şiddet parametresinin yaklaşık üç katı olduğu belirlenmiştir. Halbuki bu şiddet parametreleri arasındaki oran 270K'deki spektrum için iki civarındadır.

6.2.1.2. $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=B)$ modeli

270K'deki spektrum benzetişiminde olduğu gibi; A modeline yeni bir çizgi grubunun eklenmesi ile 90K sıcaklığında da daha iyi bir uyum elde edilebileceği düşünüldü. Bu amaçla, A modeline $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ kökçesi eklenerek yeniden benzetişim yapıldı. Bu yolla uyum parametre değeri 0.51'den 0.38'e çekilerek daha iyi bir uyum sağlandı. Bu Δt değeri için elde edilen türev ve soğurma spektrumları Şekil 6.7 ve Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.7. 90K deneysel spektrumu kullanılarak B modeli ile elde edilen türev spektrumu ((---)deneysel, (—)kuramsal).



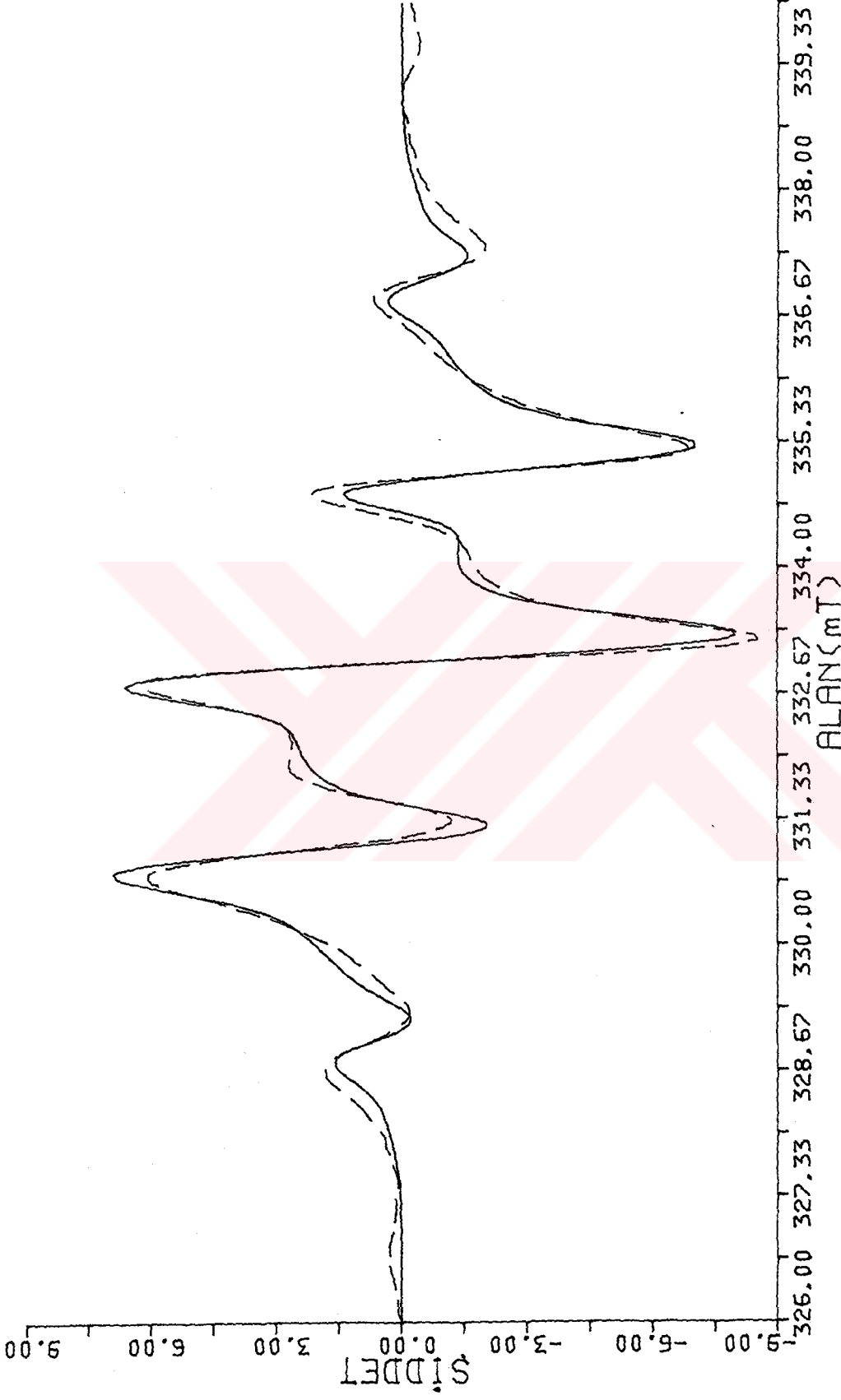
Şekil 6.8. 90K deneysel spektrumu kullanılarak B modeli ile elde edilen soğurma spektrumu ((---)deneysel, (—)kuramsal).

6.2.1.3. $\text{CH}_2\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{COOCH}_3 (=I)$ kökçesi dikkate alınarak yapılan benzetişimler

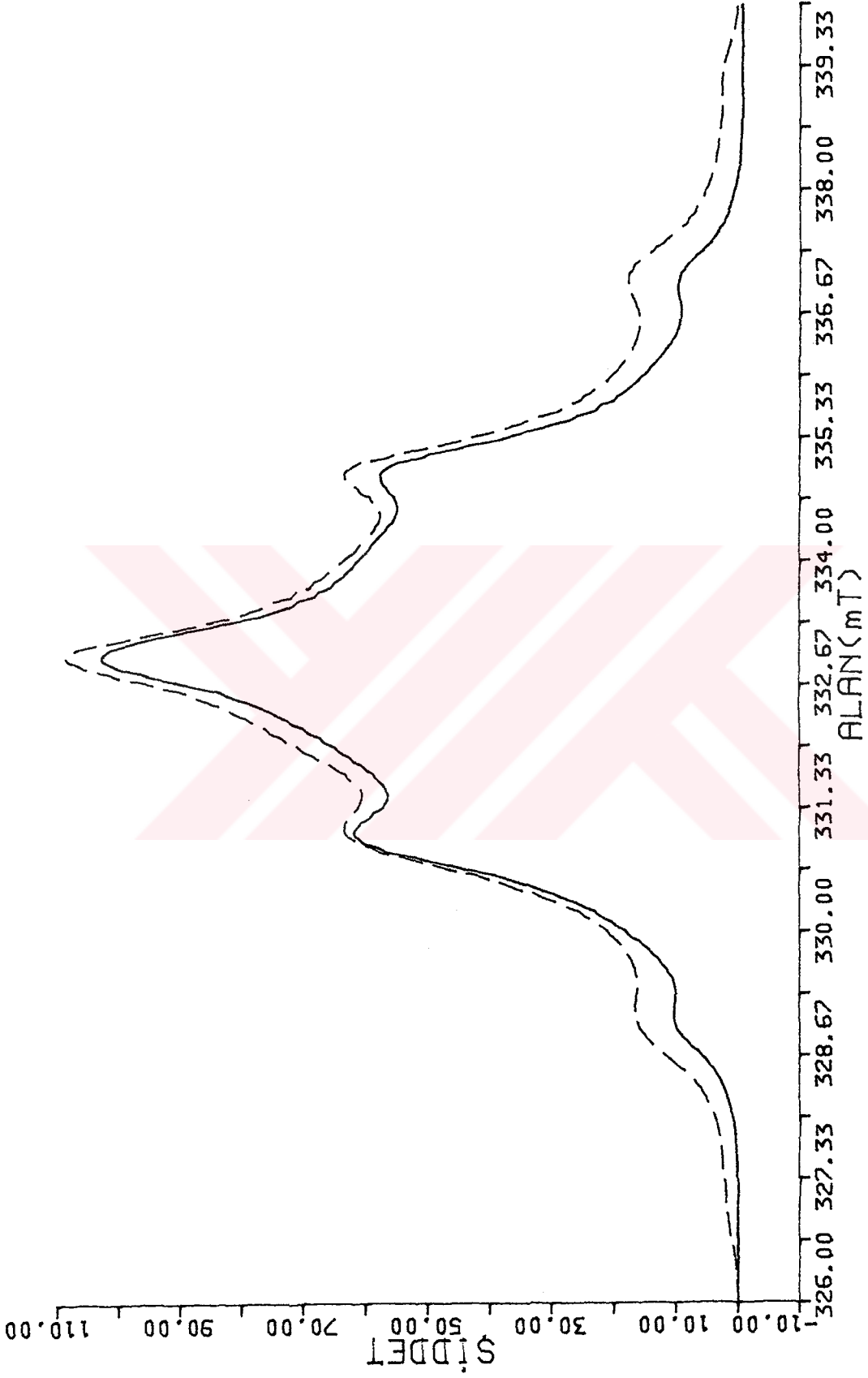
270K'deki spektrum benzetişimlerinde olduğu gibi; burada da önce I kökçesi dikkate alınarak bu kökçenin $\theta_1=\theta_2=60^\circ$ ve $\theta_1=45^\circ$, $\theta_2=75^\circ$ konformasyonlarına sahip olduğu varsayıldı. 75° 'lik konformasyon açısına sahip metilen protonunun hesaplara dahil edilmediği durumda benzetişimin daha iyiye gittiği görülerek 90K'deki spektrum benzetişimleri için bu konformasyon açısı dikkate alınmadı. Buna rağmen; bu yolla elde edilen spektrumların tatmin edici bir uyum içerisinde olmadığı ve Δt uyum parametresinin 0.68 değerinde kaldığı görüldü. Bu nedenle, spektruma yeni bileşenler eklenerek daha iyi Δt değerlerinin elde edilmesi yoluna gidildi. Bu amaçla modele bir, iki ve üç çizgili spektrum bileşenleri eklenerek yeni benzetişimler yapıldı. Bu hesaplar sonucunda en iyi Δt değerinin $\theta_1=\theta_2=60^\circ$ ve $\theta_1=45^\circ$ konformasyonları modeline üç çizgili bir bileşenin eklenmesi ile elde edildiği görüldü ve uyum parametresi için 0.41 değeri bulundu. Bu sayısal sonucu veren parametre değerleri kullanılarak oluşturulan kuramsal türev ve soğurma spektrumları Şekil 6.9 ve Şekil 6.10'da verilmiştir.

6.2.1.4. Diğer benzetişimler

90K spektrumunun da I türündeki kökçelerce oluşturulduğu, ancak bu kökçelerin farklı konformasyon açılarına sahip oldukları düşünüldü. Önce tekli, daha sonra ikili konformasyon modelleri ile hesaplar yapıldı. Bu hesaplar sırasında konformasyon açıları da öteki parametreler gibi serbest bırakılarak tarandı ve deneysel spektruma en iyi uyan tekli ve çiftli konformasyon durumları için açılar belirlenmeye çalışıldı. Ancak; hesaplar sonucunda hiçbir zaman 90K spektrumu için, B modeli ile elde edilen uyuma erişilemedi. Daha sonra aynı hesaplar, konformasyon açılarının Gauss türünde dağılım gösterdiği duruma genişletildi. Bu hesaplar sonunda da daha iyi bir uyum elde edilemedi.



Şekil 6.9. $\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ$ ve $\theta_1 = 45^\circ$, $\theta_2 = 75^\circ$ konformasyonları modelinde 75° 'lik açuya sahip protonun dikkate alınmadığı, ancak sisteme üç çizgili bir bileşenin eklenmesi ile elde edilen türev spektrumu (---)deneysel, (—)kuramsal).



Şekil 6.10. Bir önceki şekilde öngörülen modelle elde edilen soğurma spektrumu ((---)deneysel, (—)kuramsal).

6.3. Spektrumların Sıcaklıkla Değişimi

Bu bölümde; 77K'de ışınlanmış ve adım adım ısıtılarak 270K'e kadar getirilmiş ve 270K'de ışınlanmış ve adım adım soğutulmuş 85K'e getirilmiş iki PMMA örneğinin ESR spektrumlarının sıcaklıkla değişimleri incelendi. Bundan başka aynı örneklerin, 270K→366K yüksek sıcaklık bölgesinde spektrumlarının değişimleri de incelendi. 77K'de ışınlanmış örnek ısıtılıp 270K'e getirildiğinde ESR spektrumunun, 270K'de ışınlanmış ve aynı sıcaklıkta spektrumu alınmış örneğin ESR spektrumuna dönüştüğü, ancak tersi olayın doğru olmadığı görüldü.

6.3.1. 90K→270K sıcaklık değişimi

77K'de ışınlanmış ve 90K'den başlanarak 10K'lik adımlarla ısıtılmış PMMA örneğinin deneysel ESR spektrumları bir optik okuyucu ile okutulmuş önce sayısal hale dönüştürüldü. Daha sonra bu sayısal sonuçlar program girdisi olarak kullanılıp benzetişimler yapıldı ve alanlar hesaplandı.

6.3.1.1. Soğurma spektrumları altında kalan alanların sıcaklıkla değişimi

Okutulan deneysel spektrumlar girdi olarak kullanılıp, Simpson yöntemi yardımıyla, her sıcaklıktaki soğurma spektrumu altında kalan alan hesaplandı. Daha sonra bu alanlar yine Simpson yöntemi yardımıyla hesaplanan standart örneğin soğurma eğrisi altında kalan alana bölünerek A_0/A_S bağıl alan değerleri hesaplandı. Bu bağıl alan değerleri ve bunların logaritmalarının $1/T$ 'ye karşı grafikleri çizildi. Ancak belirlenen A_0/A_S bağıl alan değerlerinin okuma sırasında öngörülen spektrum temel çizgilerinin seçiminden kaynaklanan bir yanılğı içerdiği görüldü. Daha sonra bu spektrum temel çizgisi üzerinde düzeltmeler yapılarak seçimden kaynaklanan yanılğılar giderildi. Düzeltilmiş bağıl alan değerlerinin ve bunların logaritmalarının $1/T$ 'ye

göre değişimleri ile bunlardan ikincisine en iyi uyan doğru Şekil 6.11'de verilmiştir.

6.3.1.2. Spektrum bileşenlerinin sıcaklıkla değişimi

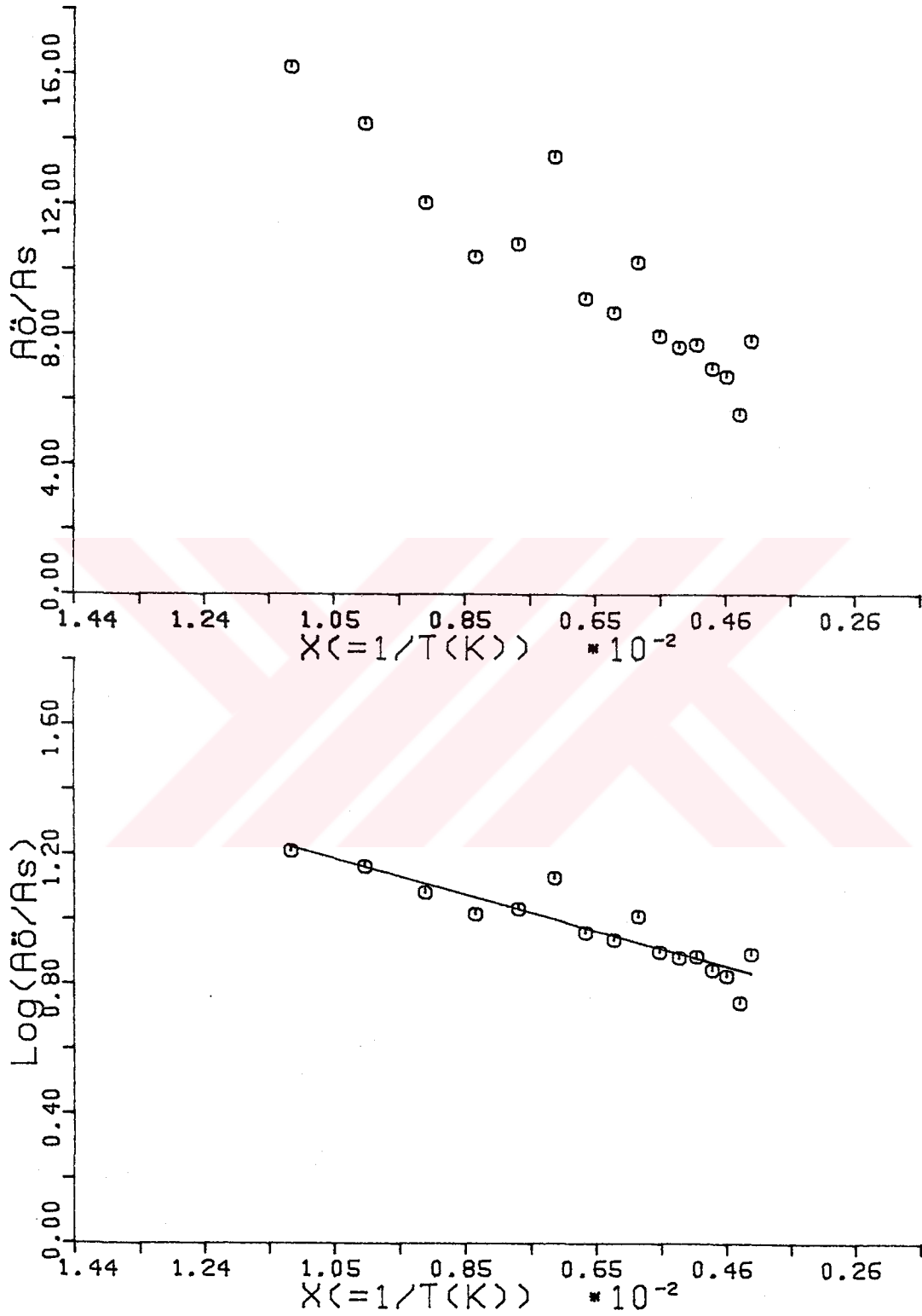
Simpson yöntemi ile belirlenen deneysel spektrumlar altında kalan alanların sıcaklıkla değişimlerini hesaplamanın yanında, her spektrum bileşeninin altında kalan alanın ve bu bileşen alanlarının toplamlarının sıcaklıkla nasıl değiştiğini görmenin de ilginç olacağını düşündük. Bu amaçla tüm sıcaklıklarda her spektrum çizgisinin alanı

$$\eta = \frac{I_{\text{ö}} \cdot \Delta H_{\text{ö}}^2}{I_{\text{s}} \cdot \Delta H_{\text{s}}^2}$$

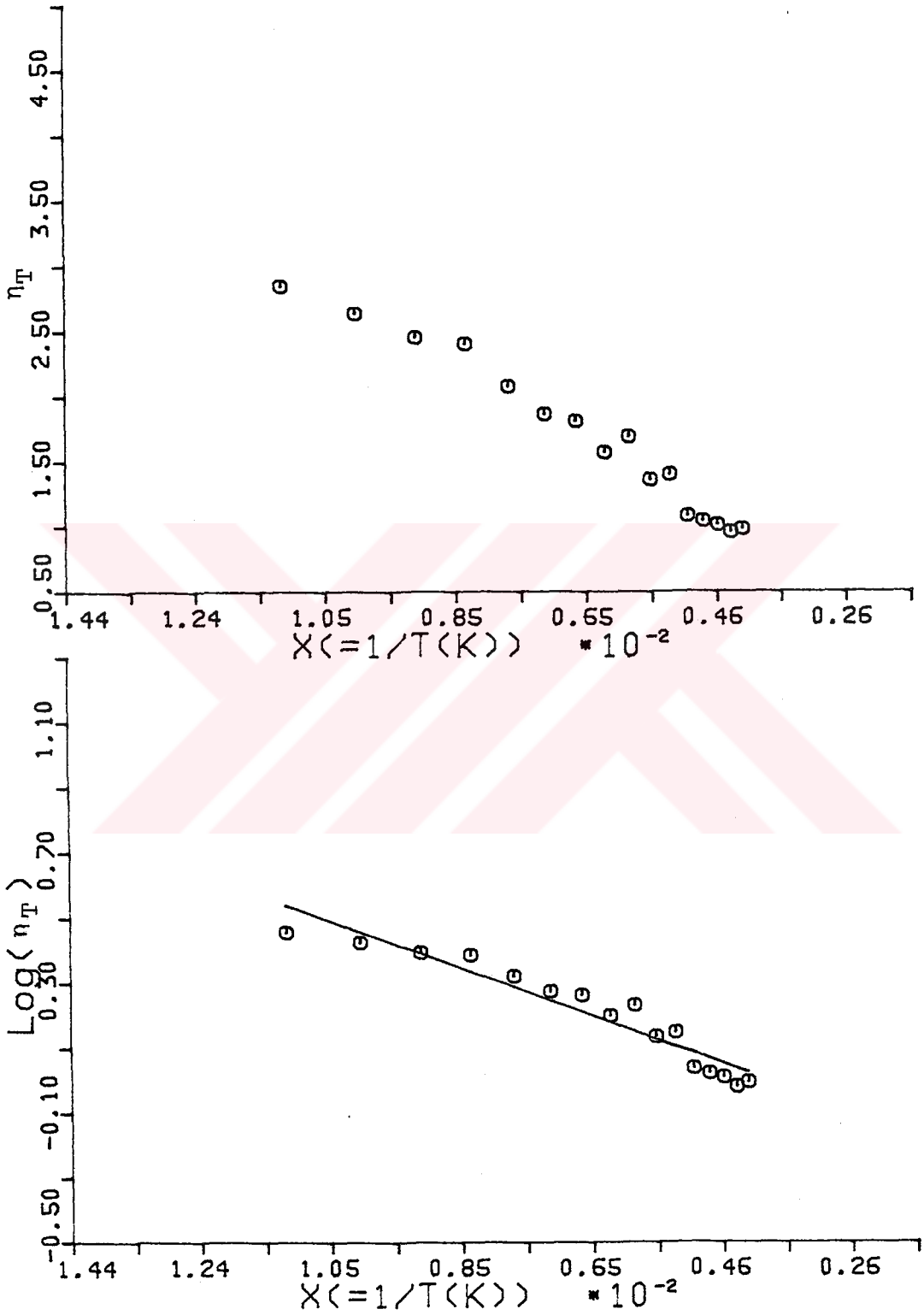
bağıntısı kullanılarak yaklaşık olarak hesaplandı. Daha sonra bunların $1/T$ 'ye göre değişim grafikleri çizildi. Sonuçların güvenli olabilmesi için ölçümler yalnızca, okumanın daha basit olduğu, beşli çizgi grubu için yapıldı. Spektrum çizgileri için belirlenen η değerlerinin toplamı olan η_{T} 'nin ve bunun logaritmasının $1/T$ 'ye göre değişimleri ile $\log \eta_{\text{T}}$ değerlerine en iyi uyan doğru Şekil 6.12'de verilmiştir.

6.3.1.3. Sıcaklıkla yalnızca Şiddet parametresinin değiştiği varsayılarak yapılan benzetilişimler

A modeli kullanılarak, sıcaklıkla yalnızca Şiddet parametresinin değiştiği varsayımından hareketle her sıcaklıkta benzetilişim yapıldı. Ancak; 270K'de uyuşumun bir ölçüsü olan Δt parametresi için 0.30 değerine bulunduğu halde, bunun 90K spektrumu için 4 katına kadar çıktığı görüldü. Aynı benzetilişimler; B modeli ve I kökçesi kullanılarak da yapıldı. Bu benzetilişimler sonucunda, sıcaklık ile yalnızca Şiddet parametresinin değişmediği; bu parametrenin yanında öteki parametrelerin de sıcaklıkla spektrumda ortaya çıkan değişimleri belirlemede etken oldukları sonucuna varıldı.



Şekil 6.11. Bağıl alan değerlerinin ve bunların logaritmalarının $1/T$ 'ye göre değişimleri. Sürekli çizgi $\log(A_0/A_s)$ değerlerine en iyi uyan doğruyu göstermektedir.



Şekil 6.12. η_T ve $\log \eta_T$ niceliklerinin $1/T$ 'ye göre değişimleri. Sürekli çizgi $\log \eta_T$ değerlerine en iyi uyan doğruyu göstermektedir.

6.3.1.4. Sıcaklıkla tüm spektrum parametrelerinin değiştiği varsayılarak yapılan benzetişimler

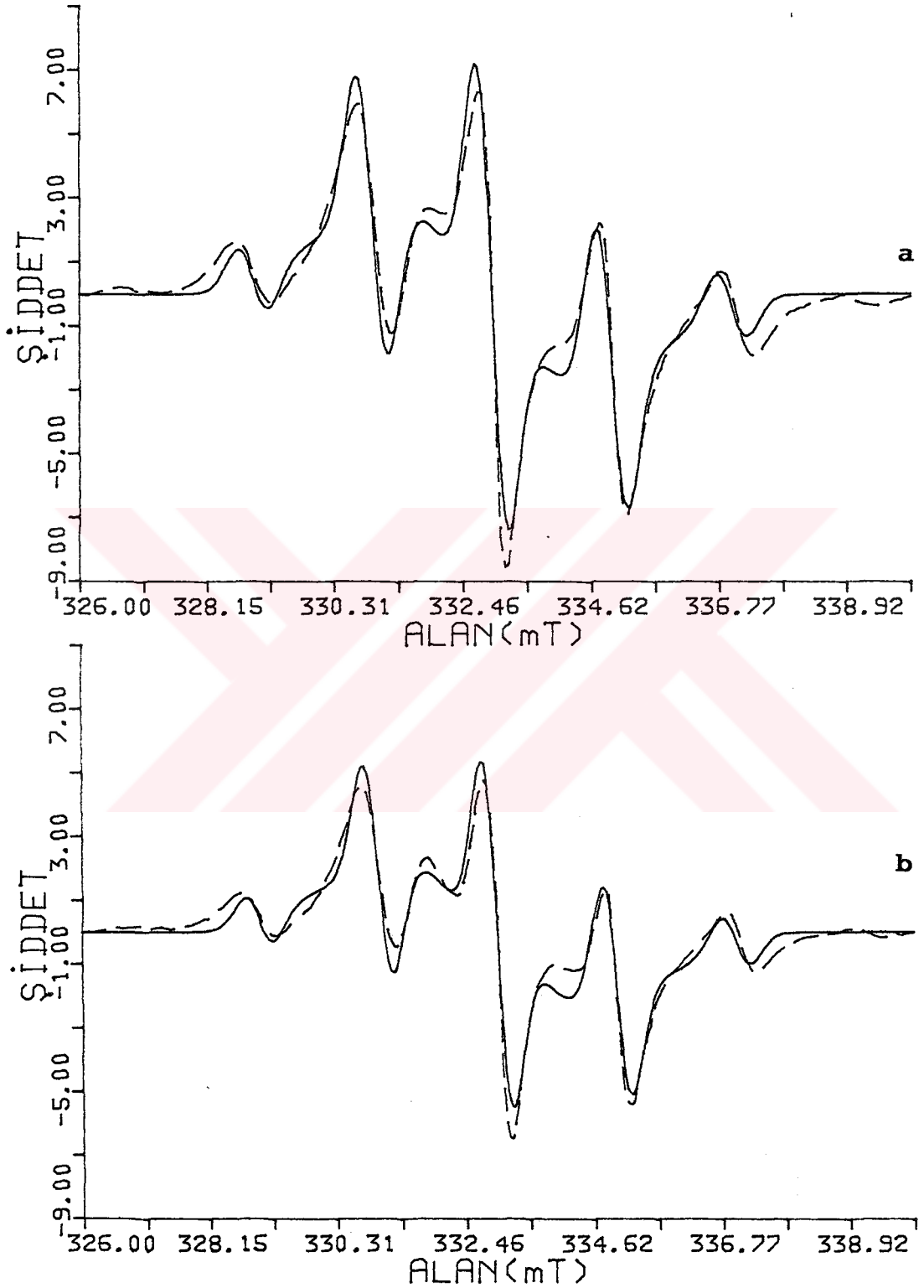
Sıcaklıkla tüm spektrum parametrelerinin değişebileceği görüşünden hareketle önceki kısımlarda öngörülen değişik modeller kullanılarak her sıcaklıkta benzetişimler yapıldı ve bu benzetişimler sonucunda elde edilen parametrelerin sıcaklıkla nasıl değiştikleri incelendi.

6.3.1.4.1. $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=A)$ modeli

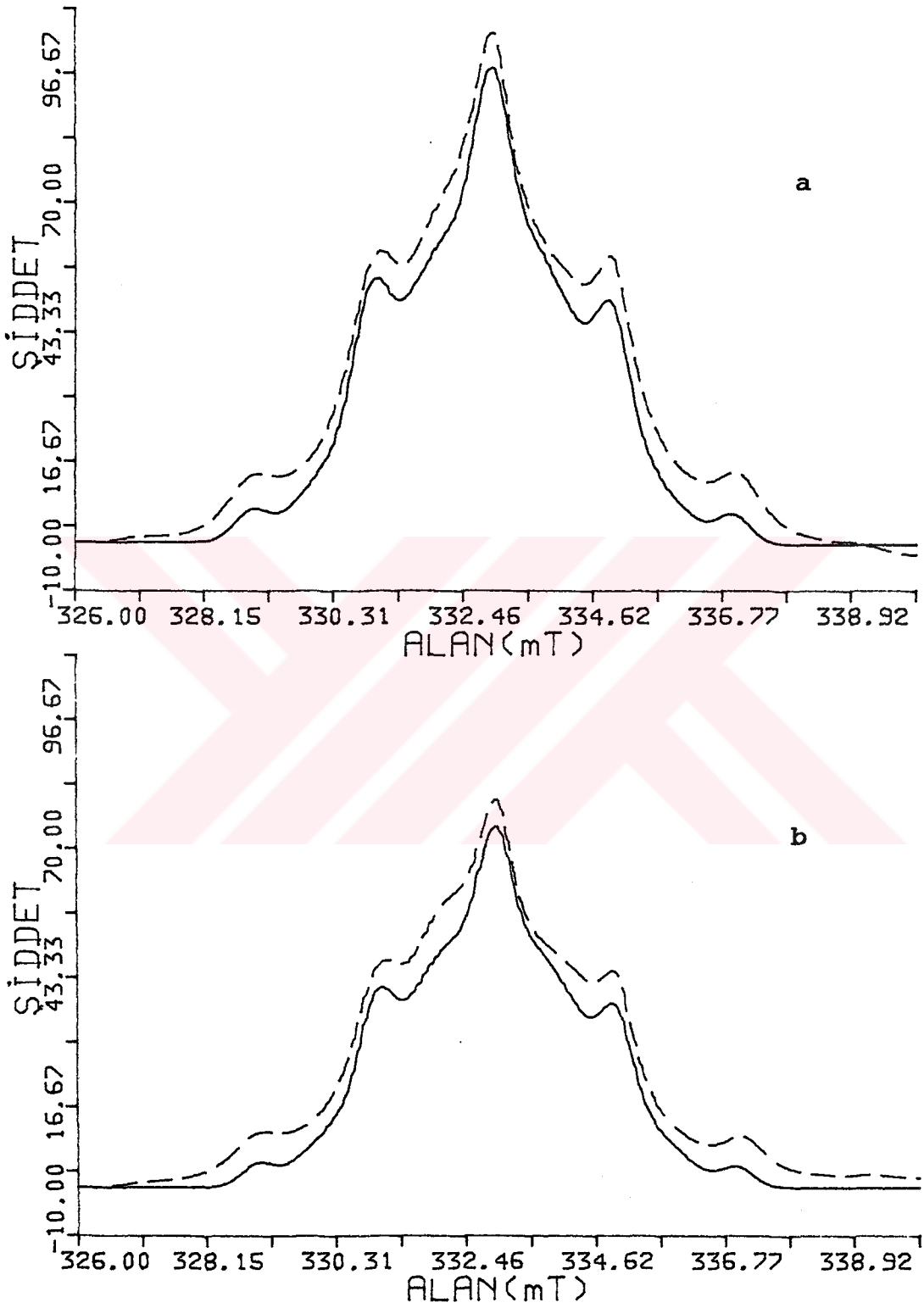
Tüm parametreler serbest bırakılarak, her sıcaklıkta okunmuş spektrum şiddetleri girdi olarak kullanılıp benzetişimler yapıldı. Bu yolla, iki değişik sıcaklıkta elde edilen türev ve soğurma spektrumları Şekil 6.13 ve Şekil 6.14'de verilmiştir. Bu benzetişim sonucunda elde edilen parametre değerleri kullanılarak, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ve $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçelerinden herbirinin toplam spektruma getirdiği katkı hesaplandı. Daha sonra bu kökçe spektrumlarının altında kalan alanlar belirlenip bunların tüm sıcaklıklardaki bağlı değerleri (A_{CH_3}/A_S , A_{CH_4}/A_S) ile toplamları (A_T/A_S) hesaplandı. Sonunda bu niceliklerin ve bunların logaritmalarının $1/T$ 'ye göre grafikleri çizilerek Şekil 6.15 ve Şekil 6.16'daki değişimler elde edildi.

6.3.1.4.2. $\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=B)$ modeli

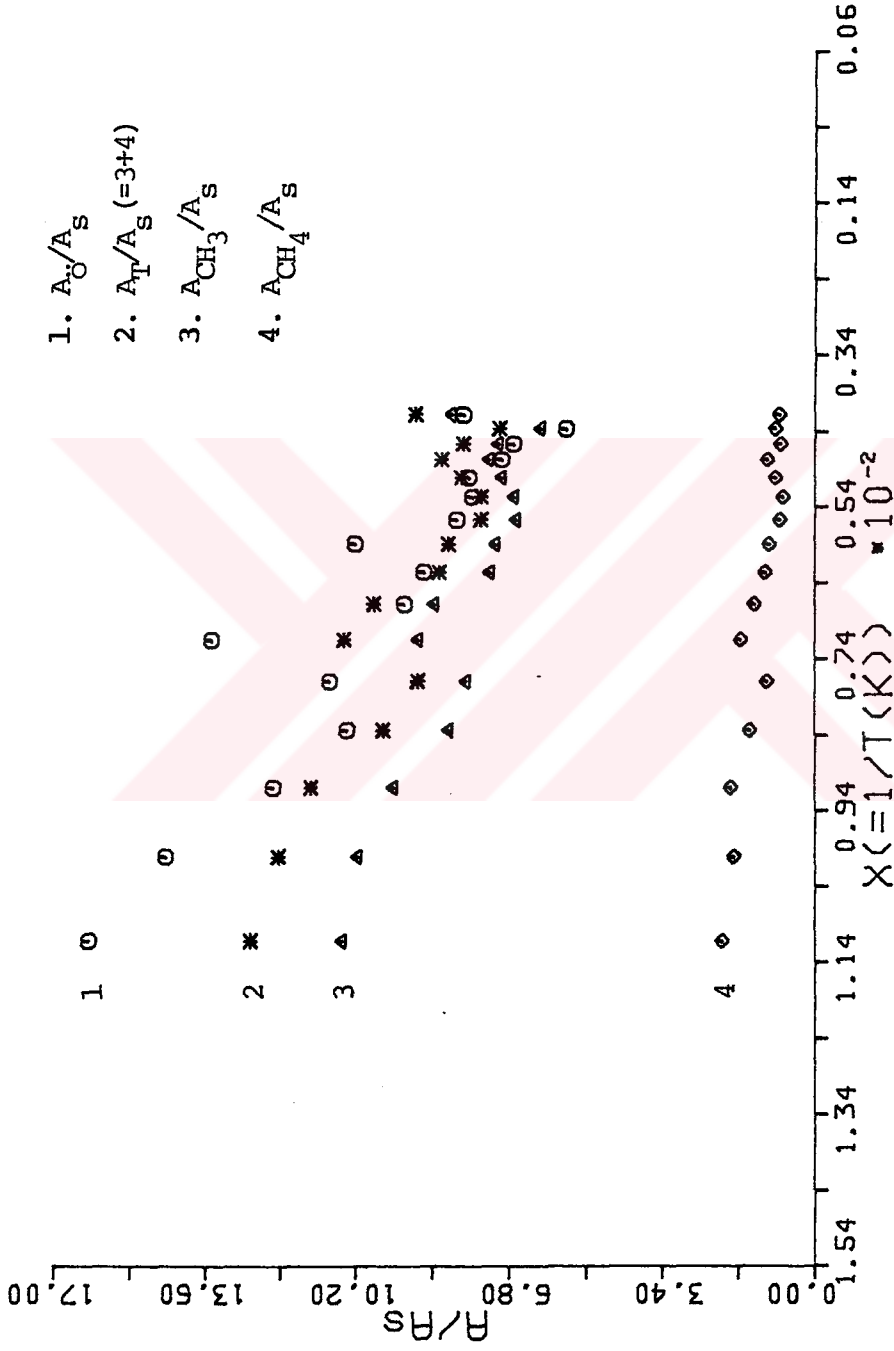
Benzer işlemler bu model içinde yapıldı ve A modeline göre çok daha iyi sonuçlar elde edildi. Bu modelle erişilen uyum üzerinde bir fikir vermek ve A modeli ile kıyaslama olanağı sağlamak için, aynı sıcaklıklarda, B modeli ile elde edilen türev ve soğurma spektrumları Şekil 6.17 ve Şekil 6.18'de verilmiştir. Bulunan parametre değerlerinin sıcaklıkla değişimleri Şekil 6.19'da, bağlı alanların değişimleri Şekil 6.20'de ve bu alanların logaritmalarının değişimleri ise Şekil 6.21'de verilmiştir.



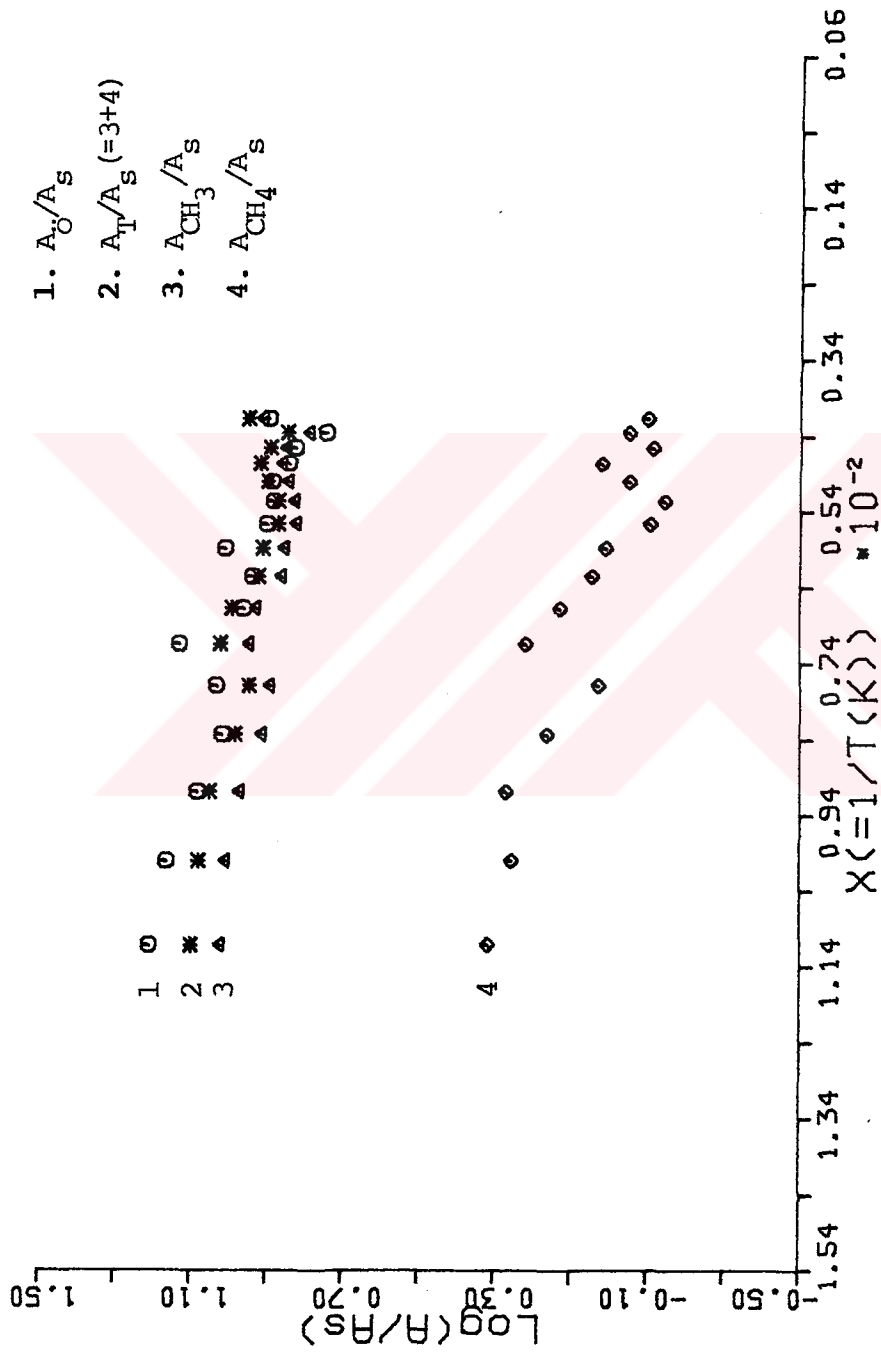
Şekil 6.13. A modeli kullanılarak iki değişik sıcaklıkta elde edilen türev spektrumları ve bunların deneysel karşılıkları: a) 100K, b) 170K ((---)deneysel, (—)kuramsal).



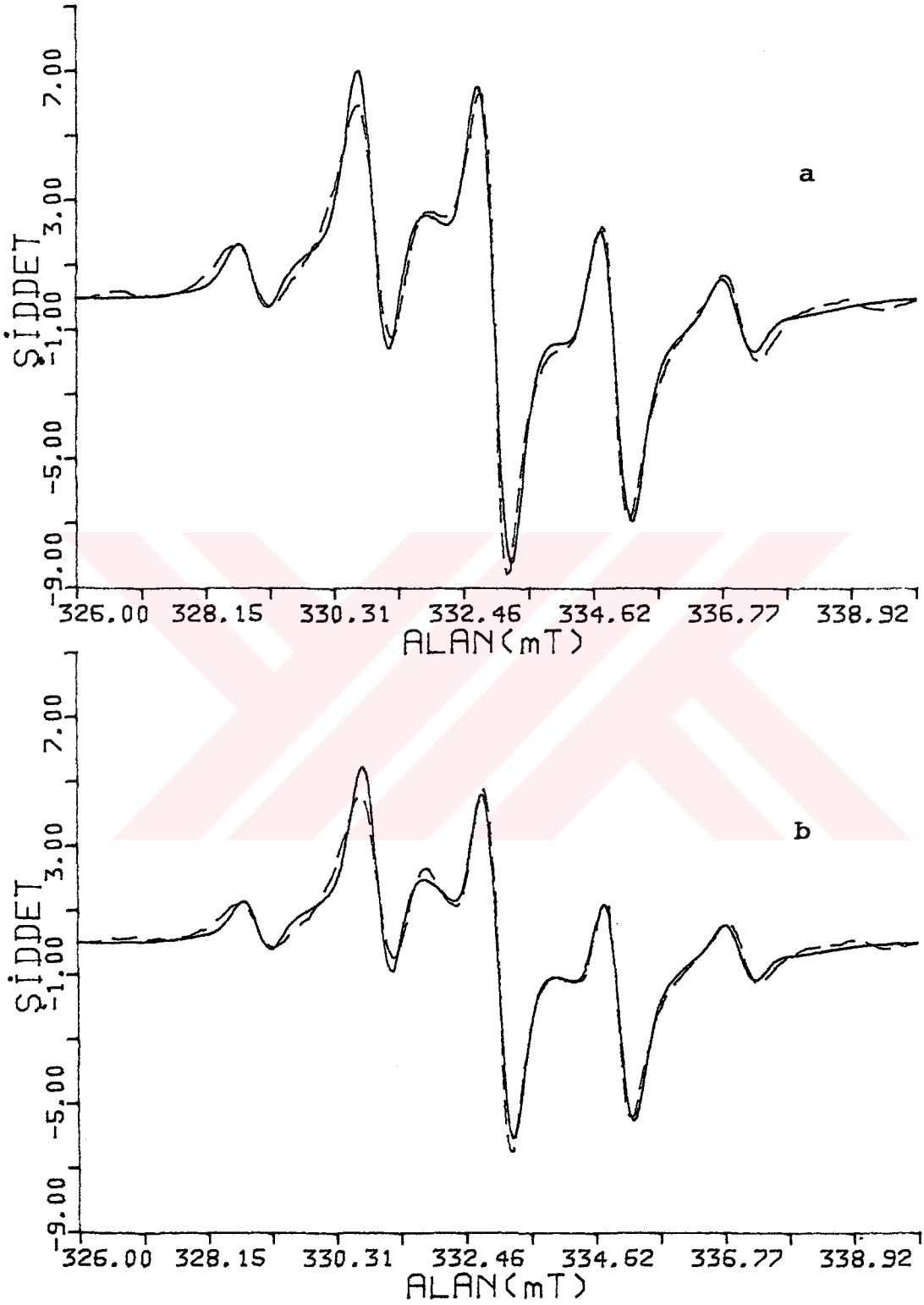
Şekil 6.14. Aynı modelle aynı sıcaklıklarda elde edilen soğurma spektrumları ve bunların deneysel karşılıkları: a) 100K, b) 170K ((---)deneysel, (—)kuramsal).



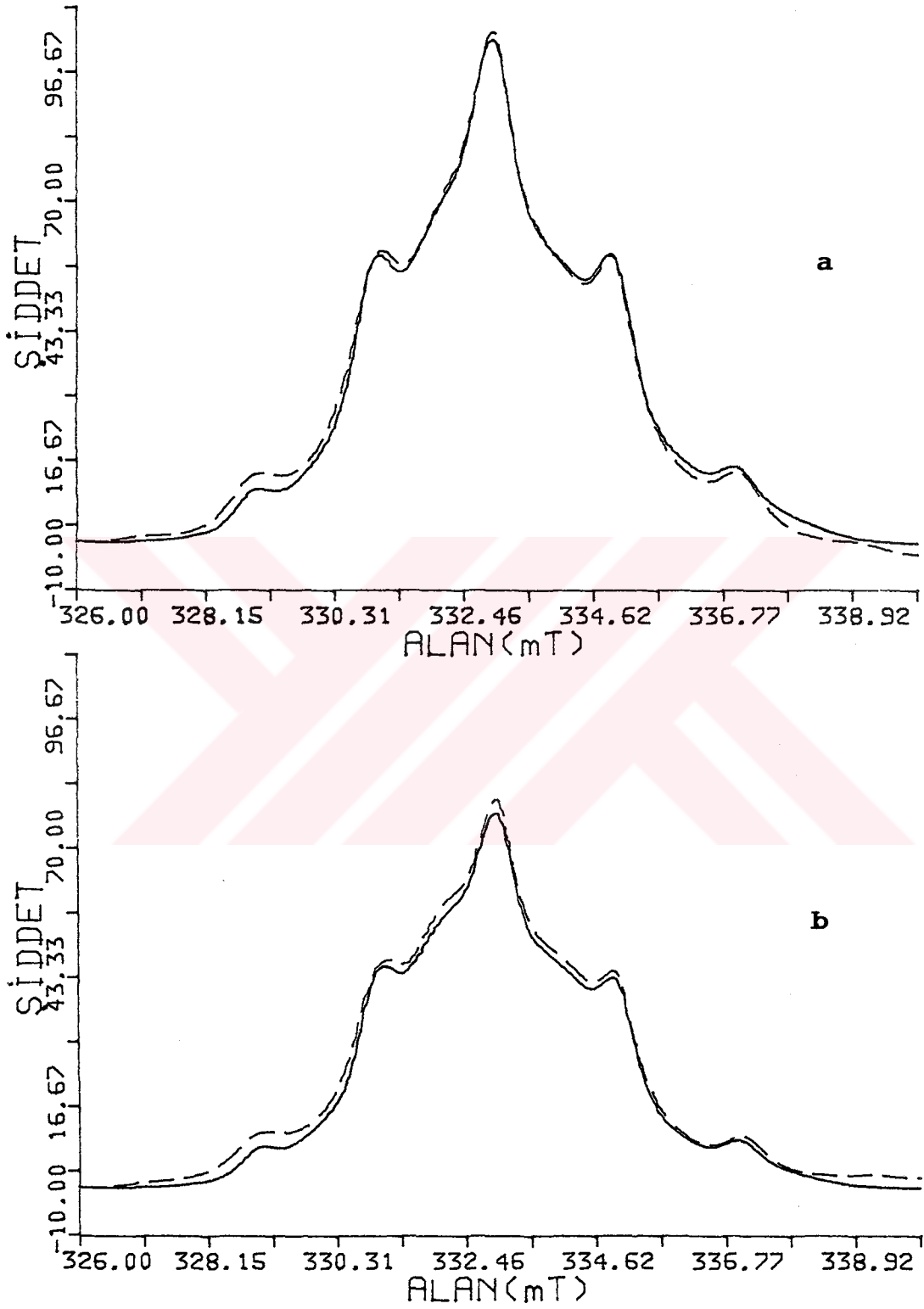
Şekil 6.15. A modeliyle bulunan kuramsal bağıl alanların ve bunların toplamalarının $1/T$ 'ye göre değişimleri.



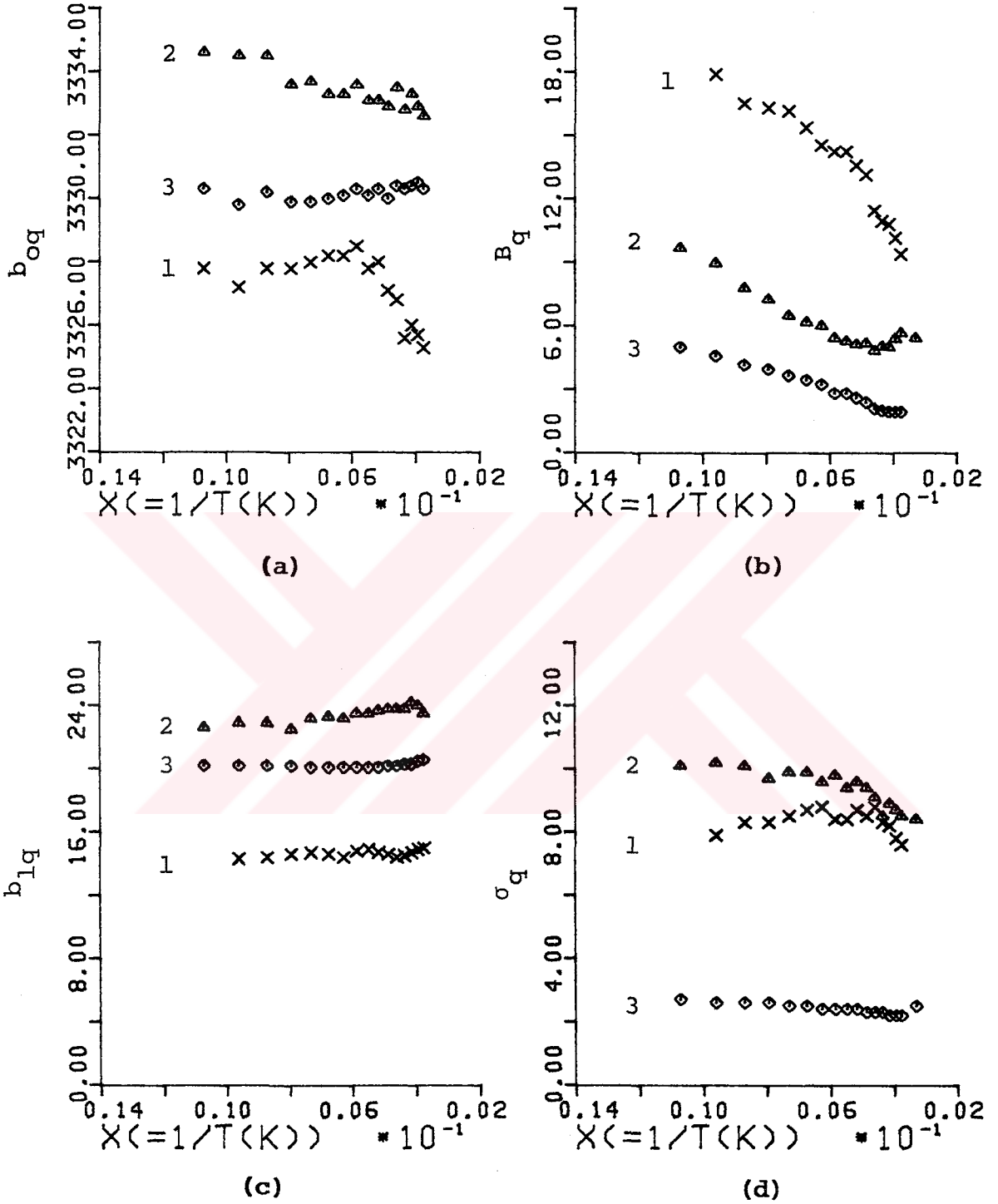
Şekil 6.16. Aynı alanların logaritmalarının $1/T$ 'ye göre değişimleri.



Şekil 6.17. B modeli kullanılarak iki değişik sıcaklıkta elde edilen türev spektrumları ve bunların deneysel karşılıkları: a) 100K, b) 170K ((---)deneysel, (—)kuramsal).

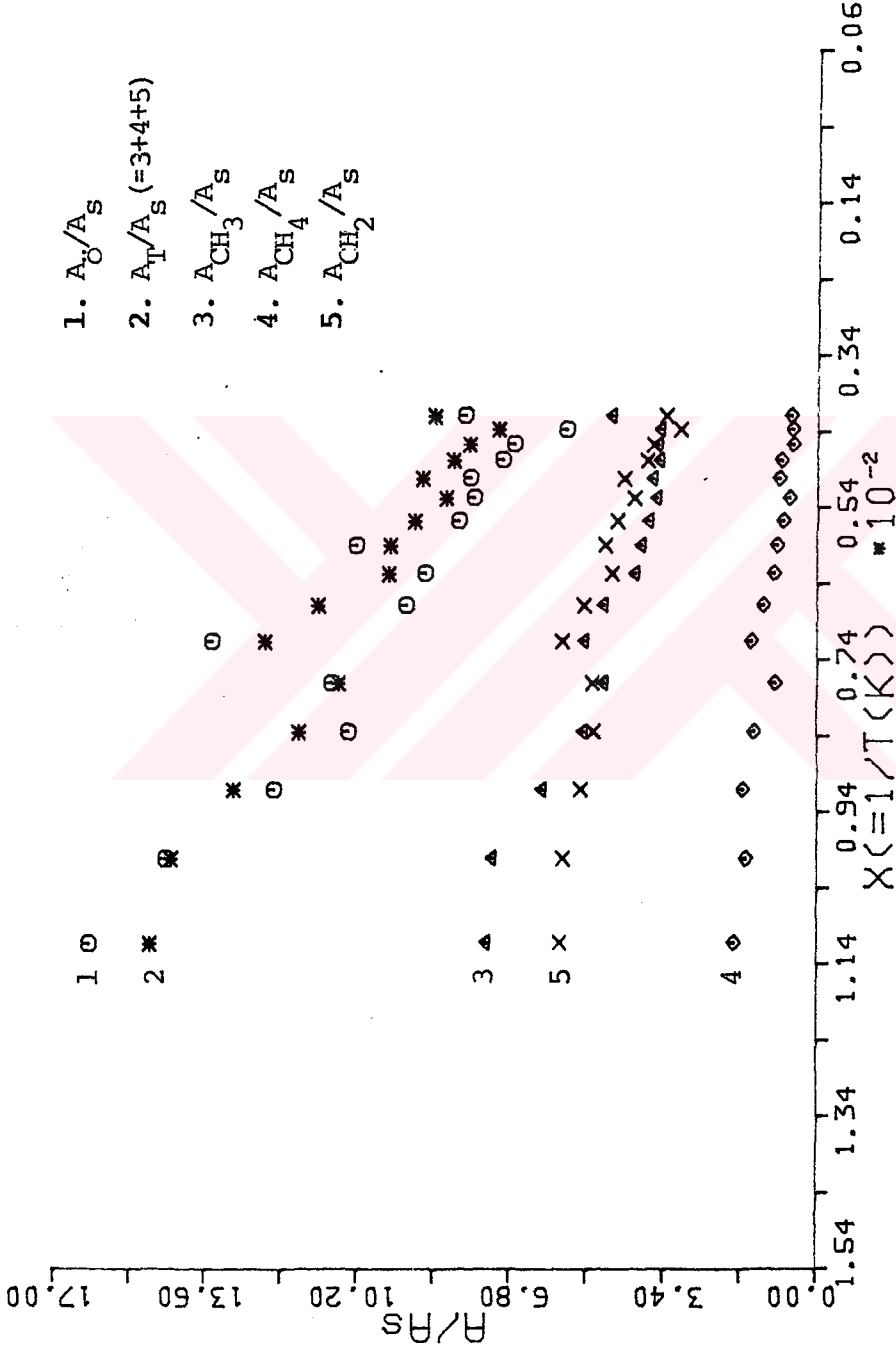


Şekil 6.18. Aynı model kullanılarak aynı sıcaklıklarda elde edilen soğurma spektrumları ve bunların deneysel karşılıkları: **a)** 100K, **b)** 170K ((---)deneysel, (—)kuramsal).

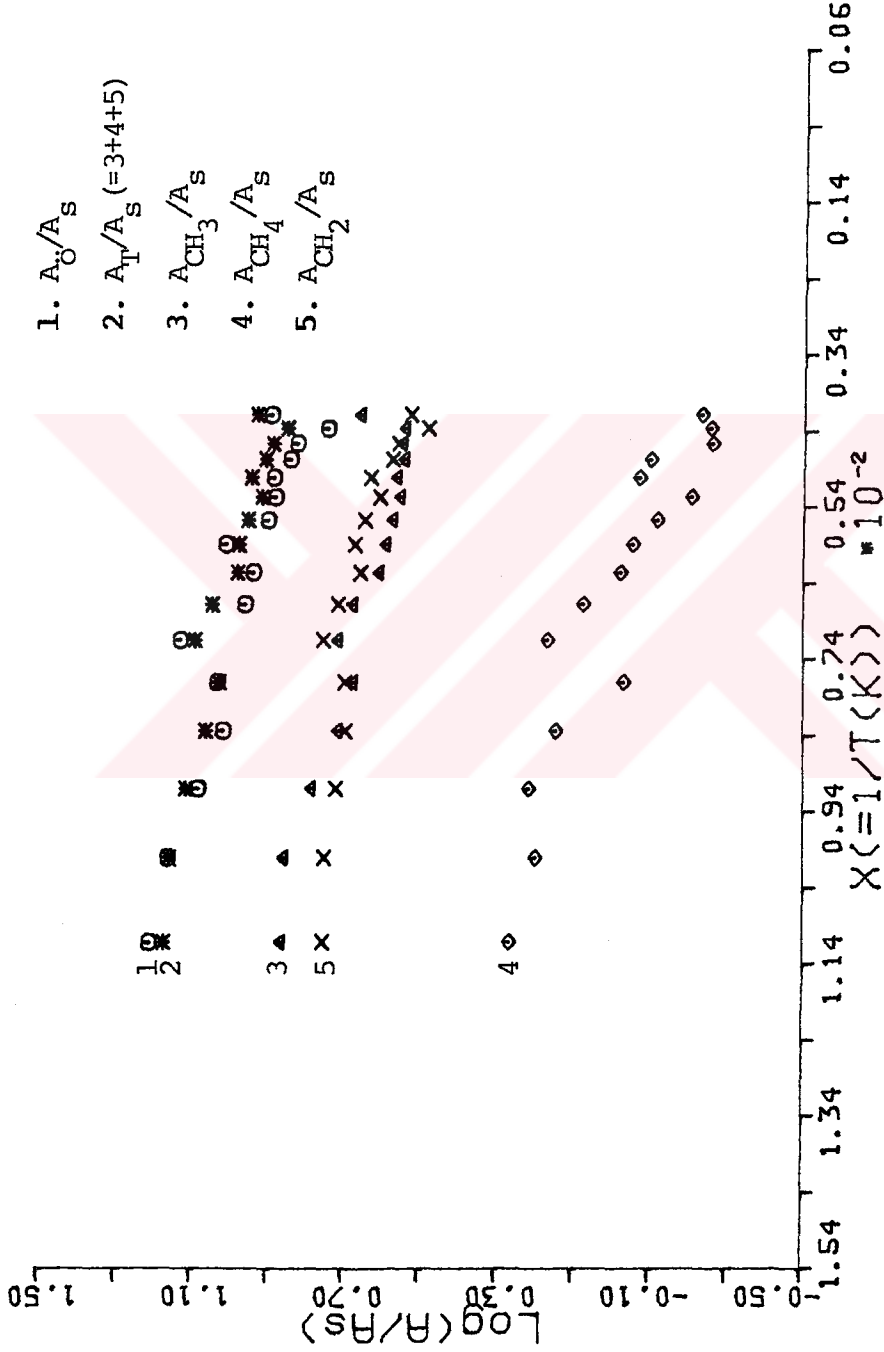


Şekil 6.19. B modeli kullanıldığında bulunan spektrum parametrelerinin sıcaklıkla değişimleri :

a) merkez çizgi (b_{0q}), b) bağıl şiddet (B_q),
 c) aşırı ince yapı (b_{1q}), d) yarı eğri genişliği (σ_q). (1.- $\dot{C}H_2$, 2. $\dot{C}H_3$, 3. $-CH\dot{C}H_3$)



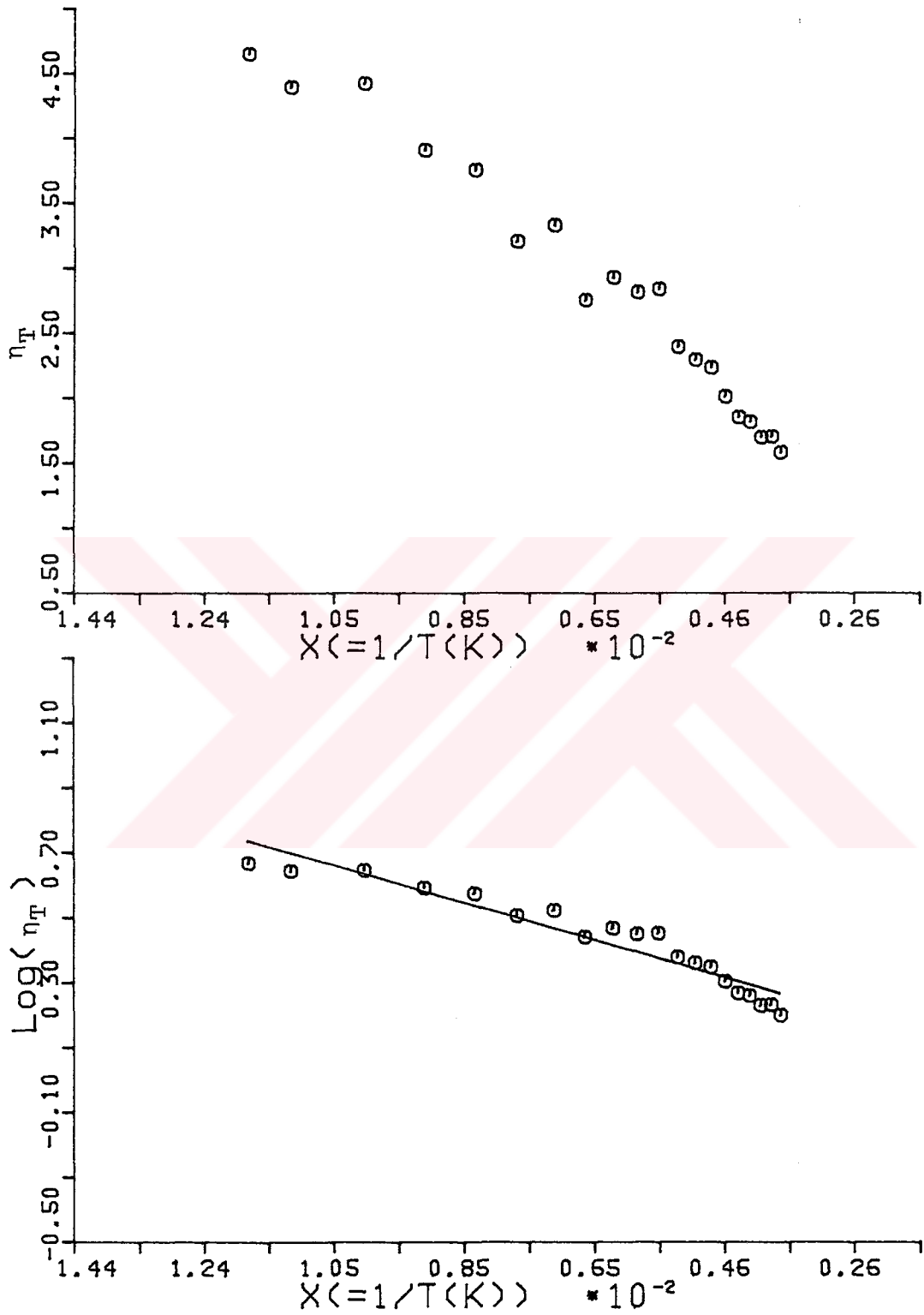
Şekil 6.20. B modeliyle bulunan kuramsal bağıl alanların ve bunların toplamalarının $1/T'$ 'ye göre değişimleri.



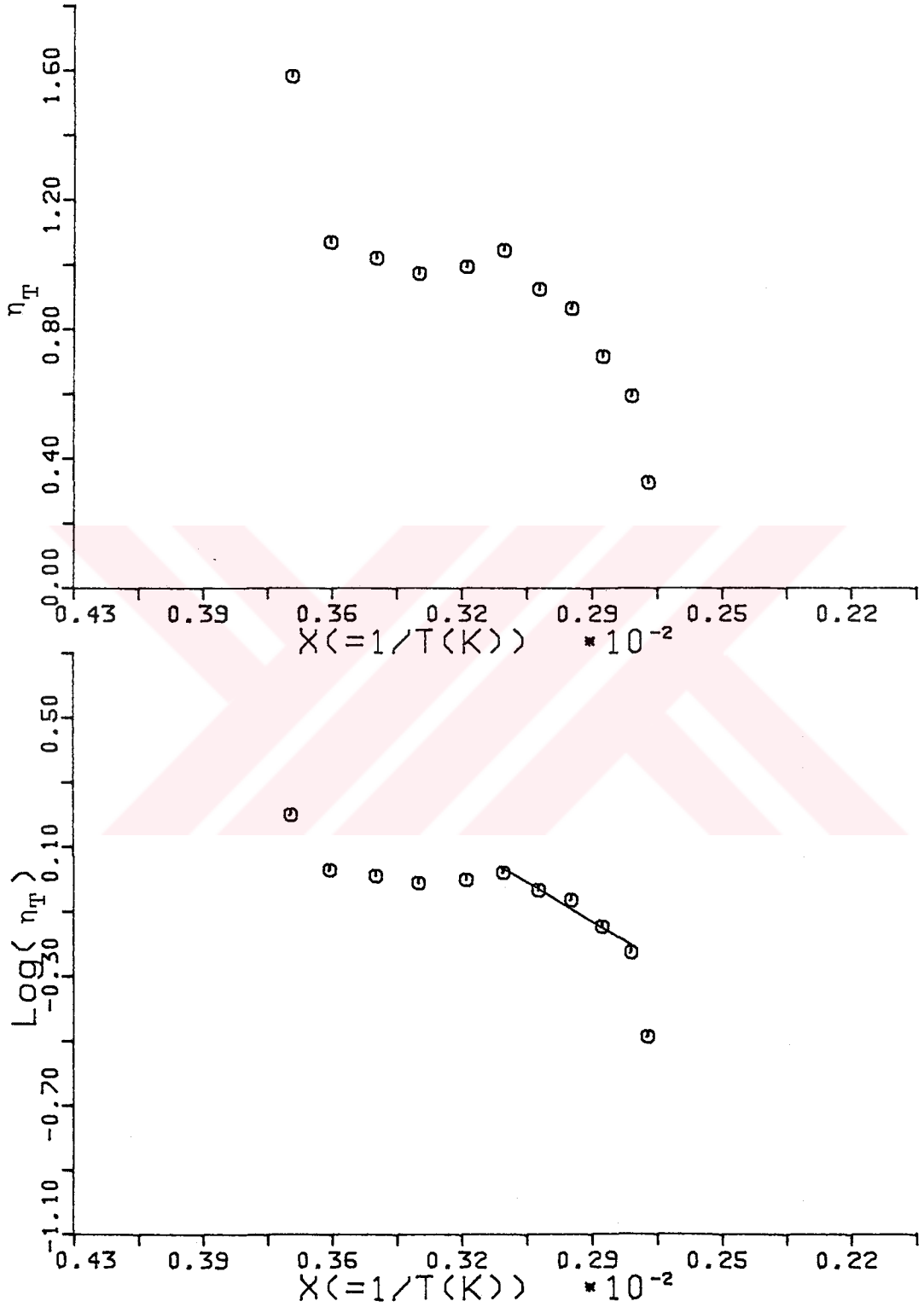
Şekil 6.21. Aynı alanların logaritmalarının $1/T$ 'ye göre değişimleri.

6.3.2. 270K→85K ve 270K→366K değişimleri

$\eta_T (= \eta_1 + \dots + \eta_5)$ niceliğinin, spektrumun sıcaklıkla değişi-
mini ana çizgileriyle yansıttığı dikkate alınarak, 270K→
85K ve 270K→366K sıcaklık aralıklarında yalnızca bu nice-
liğin kendisinin ve logaritmasının $1/T$ ile nasıl değişi-
ti incelendi. Bu sıcaklık değişimleri için η_T niceliği
daha önceki kesimlerde verilen tanımına uygun olarak alın-
dı. Her iki sıcaklık aralığında da $\log \eta_T$ niceliğinin
 $1/T$ 'ye çizgisel bir bağlılık gösterdiği saptandı ve bu
doğruların eğimleri belirlendi. Bu değişimler Şekil 6.22
ve Şekil 6.23'de verilmiştir.



Şekil 6.22, 270K→85K soğutması sırasında η_T ve $\log\eta_T$ niceliklerinin $1/T$ 'ye göre değişimleri. Sürekli çizgi $\log\eta_T$ değerlerine en iyi uyan doğruyu göstermektedir.



Şekil 6.23. 270K→366K ısıtması sırasında η_T ve $\log \eta_T$ niceliklerinin $1/T$ 'ye göre değişimleri. Sürekli çizgi $\log \eta_T$ değerlerine en iyi uyan doğruyu göstermektedir.

7. YORUM VE TARTIŞMA

Öngörülen modeller yardımıyla, sayısal hale dönüştürülmüş 270K spektrumu kullanılarak yapılan benzetişimler sonucunda elde edilen spektrum parametre değerleri ile ΔF fark ve Δt uyum nicelikleri için bulunan sonuçlar Çizelge 7.1' de toplu olarak verilmiştir. Son sütunda verilen ΔF ve Δt değerlerinin incelenmesinden, deneysel 270K spektrumuna en iyi uyumun B modeli ve $(\theta_1=\theta_2=60^\circ)+(\theta_1=45^\circ, \theta_2=75^\circ)$ ikili konformasyon modelinde 75° 'lik konformasyon açısına sahip protonun dikkate alınmadığı ve bu spektruma tek çizgili bir bileşenin eklendiği durumlarda elde edildiği görülmektedir (Bkz. Şekil 6.1, Şekil 6.2, Şekil 6.3). Bu sonuncu modelin öngördüğü kökçe, literatürde önerilen I kökçesinin özel bir durumundan başka birşey değildir. 75° 'lik konformasyon açısına sahip protonun verdiği aşırı ince yapının $0.3mT$ civarında olması bu protonun yalnızca eğri genişlemesine katkı getirmesine neden olmaktadır. Hesaplarda doğrudan dikkate alınmayan bu protonun etkisi, benzetişim sırasında σ yarı eğri genişliği parametresi serbest bırakılarak, bir bakıma dolaylı yoldan hesaplara katılmaktadır. 270K spektrumuna en iyi uyum, literatürde de, bu ikili konformasyon durumunda elde edilmiştir (Sohma, et.al., 1965).

$\theta_1=\theta_2=60^\circ$ 'lik simetrik konformasyon açılarına sahip β protonlarının verdiği yarılmalarda, metil protonlarının verdiği aşırı ince yapı yarılmasının yarısı kadardır. Halbuki $\theta_1=45^\circ$ 'lik konformasyon açısına sahip β protonunun neden olduğu yarılma, metil protonlarınınkinden kadardır. Işınlanmış PMMA örneğinde bu konformasyon durumları birlikte var olduklarından; deneysel spektrum, bu konformasyon açılara sahip kökçelerden kaynaklanan spektrumların bir toplamıdır.

$\theta_1=\theta_2=60^\circ$ 'lik simetrik konformasyonuna sahip kökçenin g değeri, $\theta_1=45^\circ$ ve $\theta_2=75^\circ$ 'lik konformasyon açılarında sahip

ÇİZELGE 7.1. 270K Spektrumu için Değişik Modeller Yardımıyla Belirlenen Parametre Değerleri

MODEL	BULUNAN PARAMETRE DEĞERLERİ			
$\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{-}\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3 (=A)$	$b_{01} = 333.07\text{mT}$ $B_1 = 9.4$ $b_{11} = 1.85\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.82\text{mT}$	$b_{02} = 332.99\text{mT}$ $B_2 = 4.7$ $b_{12} = 2.1\text{mT}$ $\sigma_2 = 0.25\text{mT}$	$b_{03} = 332.99\text{mT}$ $B_3 = 4.7$ $b_{13} = 2.11\text{mT}$ $\sigma_3 = 0.25\text{mT}$	$\Delta F = 24.6$ $\Delta t = 0.30$
$\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}_2+A (=B)$	$b_{01} = 332.72\text{mT}$ $B_1 = 4.1$ $b_{11} = 1.1\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.5\text{mT}$	$b_{02} = 333.09\text{mT}$ $B_2 = 7.9$ $b_{12} = 2.03\text{mT}$ $\sigma_2 = 0.84\text{mT}$	$b_{03} = 333\text{mT}$ $B_3 = 7.6$ $b_{13} = 1.92\text{mT}$ $\sigma_3 = 0.79\text{mT}$	$\Delta F = 17.58$ $\Delta t = 0.26$
$\text{-}\dot{\text{C}}\text{H}+B (=C)$	$b_{01} = 333.11\text{mT}$ $B_1 = 6.1$ $b_{11} = 1.64\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.42\text{mT}$	$b_{02} = 333.02\text{mT}$ $B_2 = 2.5$ $b_{12} = 1.7\text{mT}$ $\sigma_2 = 0.3\text{mT}$		$\Delta F = 19.1$ $\Delta t = 0.27$
$(\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ) + (\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ)$	$b_{04} = 332.99\text{mT}$ $B_4 = 4.9$ $b_{14} = 2.14\text{mT}$ $\sigma_4 = 0.26\text{mT}$	$b_{02} = 332.99\text{mT}$ $B_2 = 2.6$ $b_{12} = 2.09\text{mT}$ $\sigma_2 = 0.2\text{mT}$		$\Delta F = 48.6$ $\Delta t = 0.42$
$(\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ) + (\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ) +$ tek çizgi	$b_{01} = 333.01\text{mT}$ $B_1 = 4.5$ $b_{11} = 2.09\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.5\text{mT}$	$b_{02} = 332.98\text{mT}$ $B_2 = 2.3$ $b_{12} = 2.09\text{mT}$ $\sigma_2 = 0.21\text{mT}$	$b_{03} = 333\text{mT}$ $B_3 = 4.5$ $\sigma_3 = 0.13\text{mT}$	$\Delta F = 28.9$ $\Delta t = 0.33$

$(\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ) + (\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ) +$
üç çizgi

$(\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ) + (\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ)$

$(\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ) + (\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ) +$
tek çizgi

$(\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ) + (\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ) +$
üç çizgi

En iyi konformasyon açıları
durumu (tek konformasyon)

En iyi konformasyon açıları
durumu (ikili konformasyon)

En iyi dağılım durumu

$b_{01} = 333.04 \text{ mÅ}$
 $B_1 = 4.6$
 $b_{11} = 2.04 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{11} = 0.42 \text{ mÅ}$

$b_{01} = 332.98 \text{ mÅ}$
 $B_1 = 4.3$
 $b_{11} = 2.09 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{11} = 0.53 \text{ mÅ}$

$b_{01} = 332.95 \text{ mÅ}$
 $B_1 = 2.7$
 $b_{11} = 2.09 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{11} = 0.5 \text{ mÅ}$

$b_{01} = 333.04 \text{ mÅ}$
 $B_1 = 4.4$
 $b_{11} = 2.12 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{11} = 0.53 \text{ mÅ}$

$b_{01} = 332.98 \text{ mÅ}$
 $B_1 = 9.2$
 $b_{11} = 2.07 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{11} = 0.31 \text{ mÅ}$
 $\alpha_1 = 4.9^\circ$

$b_{01} = 332.99 \text{ mÅ}$
 $B_1 = 5.4$
 $b_{11} = 2.07 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{11} = 0.29 \text{ mÅ}$
 $\alpha_1 = 3.9^\circ$

$b_{01} = 332.98 \text{ mÅ}$
 $b_{11} = 2.08 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{11} = 0.3 \text{ mÅ}$
 $\alpha_1 = 4.8^\circ$
 $\Delta \frac{1}{2} = 3.9$

$b_{02} = 332.96 \text{ mÅ}$
 $B_2 = 1.3$
 $b_{12} = 2.04 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{12} = 0.42 \text{ mÅ}$

$b_{01} = 332.99 \text{ mÅ}$
 $B_2 = 4.1$
 $b_{12} = 2.09 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{12} = 0.24 \text{ mÅ}$

$b_{02} = 333 \text{ mÅ}$
 $B_2 = 2.3$
 $b_{12} = 2.09 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{12} = 0.23 \text{ mÅ}$

$b_{02} = 332.95 \text{ mÅ}$
 $B_2 = 3.1$
 $b_{12} = 2.12 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{12} = 0.25 \text{ mÅ}$

$b_{02} = 332.96 \text{ mÅ}$
 $B_2 = 2.4$
 $b_{12} = 2.07 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{12} = 0.52 \text{ mÅ}$
 $\alpha_2 = 10.9^\circ$

$b_{03} = 332.96 \text{ mÅ}$
 $B_3 = 7.2$
 $b_{13} = 2.11 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{13} = 0.2 \text{ mÅ}$

$b_{03} = 332.78 \text{ mÅ}$
 $B_3 = 4.9$
 $\sigma_2 = 0.43 \text{ mÅ}$

$b_{03} = 333.05 \text{ mÅ}$
 $B_3 = 4.2$
 $b_{13} = 2.01 \text{ mÅ}$
 $\sigma_{13} = 0.3 \text{ mÅ}$

$\Delta F = 61.63$
 $\Delta t = 0.46$

$\Delta F = 36.1$
 $\Delta t = 0.36$

$\Delta F = 47.0$
 $\Delta t = 0.41$

$\Delta F = 41.4$
 $\Delta t = 0.28$

$\Delta F = 31.1$
 $\Delta t = 0.34$

$\Delta F = 18.4$
 $\Delta t = 0.26$

$\Delta F = 20.9$
 $\Delta t = 0.28$

En iyi dağılım + tek çizgi	$b_{01} = 332.99\text{mT}$ $b_{11} = 2.08\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.29\text{mT}$ $\alpha_1 = 4.80$ $\Delta_{1/2} = 3.6$	$b_{02} = 332.76\text{mT}$ $b_{12} = 0.92\text{mT}$ $\sigma_2 = 0.61\text{mT}$		$\Delta F = 26.7$ $\Delta t = 0.31$
En iyi dağılım + üç çizgi	$b_{01} = 332.98\text{mT}$ $b_{11} = 2.08\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.37\text{mT}$ $\alpha_1 = 4.20$ $\Delta_{1/2} = 3$	$b_{02} = 332.99\text{mT}$ $B_2 = 6.7$ $b_{12} = 2.09\text{mT}$ $\sigma_2 = 0.2\text{mT}$		$\Delta F = 25.4$ $\Delta t = 0.30$

kökçeninkinden pek farklı değildir. Şiddet oranları da çok yakın olan bu kökçelerin yalnızca yarı eğri genişlikleri biri diğerinin iki katı civarındadır.

270K gibi yüksek bir sıcaklık için sentetik gibi görünse de, I kökçesi için elde edilen uyum parametresine benzer bir değer B modeli ile de elde edilebilmiş olması, hesapları basitleştirmesi açısından ilginçtir. Ancak; I kökçesi için öngörülen ikili konformasyon modelinin, ($\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ$) + ($\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ$) özel konformasyon açı değerleri için $\dot{\text{C}}\text{H}_3 + \dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçeleri modeline indirgendiği dikkate alınır, bunun yadırganacak tarafı yoktur. B modeli ile elde edilen parametre değerlerine bakıldığında; $\dot{\text{C}}\text{H}_2$, $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ve $\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçelerinin g parametrelerinin hemen hemen eşit oldukları, buna karşın $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçesi şiddet parametresinin $\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 'ünkünün iki katı kadar olduğu görülmektedir. Aşırı ince yapılar için bu oran üç civarındadır.

$\theta_2 = 75^\circ$ 'lik konformasyon açısına sahip protonun hesaplarda gözardı edilmediği durumlarda Δt uyum parametresinin değeri 0.42 dir. Bu modele; tek ve üç çizgili bileşenlerin eklenmesi ile uyum parametresi sırası ile 0.33 ve 0.28'e düşmektedir. Bu son uyum parametre değeri ise en iyi Δt değeri olan 0.26'dan %8 civarında daha kötüdür.

Konformasyon açılarının dağılım gösterdiği modelle daha iyi bir uyum sağlanamamış, ancak bu modele üç çizgili bir bileşenin eklenmesi ile Δt değerinin 0.30 gibi bir değere çekilebileceği ortaya çıkmıştır. Bu değer ise 0.26'dan ancak %15 kadar daha büyüktür. Dolayısıyla konformasyonların dağılım modeli PMMA spektrumunu açıklamada kullanılacak bir diğer ilginç modeldir.

Sayısal hale dönüştürülmüş 90K deneysel spektrumu kullanılarak, aynı modellerle yapılan benzetişim sonuçları Çizelge 7.2'de verilmiştir. Görüldüğü gibi, 90K spektrumu için yapılan benzetişimler sonucunda elde edilen en iyi uyum değeri 270K spektrumu için bulunan Δt değerinden %46 ora-

MODEL	BULUNAN PARAMETRE DEĞERLERİ			
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 + \text{---CH} \\ \\ \text{---CH}_2 \end{array} \text{CH}_3 \text{ (=A)}$	$b_{01} = 332.97\text{mT}$ $B_1 = 16.8$ $b_{11} = 1.15\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.84\text{mT}$	$b_{02} = 332.02\text{mT}$ $B_2 = 5.4$ $b_{12} = 2.01\text{mT}$ $\sigma_2 = 0.28\text{mT}$	$\Delta F = 71.0$ $\Delta t = 0.51$	
$\begin{array}{c} \text{---CH}_2 + \text{A} \end{array} \text{ (=B)}$	$b_{01} = 332.78\text{mT}$ $B_1 = 14.4$ $b_{11} = 1.17\text{mT}$ $\sigma_1 = 1.06\text{mT}$	$b_{02} = 333.46\text{mT}$ $B_2 = 9.7$ $b_{12} = 2.26\text{mT}$ $\sigma_2 = 1.01\text{mT}$	$b_{03} = 333.03\text{mT}$ $B_3 = 5$ $b_{13} = 2.02\text{mT}$ $\sigma_3 = 0.27\text{mT}$	$\Delta F = 38.9$ $\Delta t = 0.38$
$(\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ) + (\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ)$	$b_{01} = 333.04\text{mT}$ $B_1 = 7.9$ $b_{11} = 1.94\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.39\text{mT}$	$b_{02} = 333.0\text{mT}$ $B_2 = 8.5$ $b_{12} = 1.94\text{mT}$ $\sigma_2 = 0.55\text{mT}$	$\Delta F = 128.0$ $\Delta t = 0.68$	
$(\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ) + (\theta_1 = 45^\circ, \theta_2 = 75^\circ) +$ üç çizgi	$b_{01} = 333.06\text{mT}$ $B_1 = 4.3$ $b_{11} = 2.02\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.57\text{mT}$	$b_{02} = 333.04\text{mT}$ $B_2 = 3.9$ $b_{12} = 2.02\text{mT}$ $\sigma_2 = 0.24\text{mT}$	$b_{03} = 332.88\text{mT}$ $B_3 = 21.3$ $b_{13} = 1.67\text{mT}$ $\sigma_3 = 0.7\text{mT}$	$\Delta F = 45.0$ $\Delta t = 0.41$
En iyi konformasyon açıları durumu	$b_{01} = 333.02\text{mT}$ $B_1 = 14$ $b_{11} = 2.0\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.36\text{mT}$ $\alpha_1 = 4.9^\circ$		$\Delta F = 162.0$ $\Delta t = 0.77$	
Konformasyonun dağılım gösterdiği durum	$b_{01} = 333.02\text{mT}$ $b_{11} = 2.0\text{mT}$ $\sigma_1 = 0.36\text{mT}$ $\alpha_1 = 4.8^\circ$ $\Delta_{1/2}$		$\Delta F = 161.6$ $\Delta t = 0.77$	

nında daha büyüktür (Bkz. Çizelge 7.2) . Ancak, gene en iyi uyum B modeli ile elde edilmiştir. Bu modelle elde edilen 0.38 en iyi uyum değerinden %0.08 kadar daha kötü bir uyum I kökçesinin $(\theta_1=\theta_2=60^\circ)+(\theta_1=45^\circ, \theta_2=75^\circ)$ konformasyon durumlarına üç çizgili bir bileşen eklenmesi ile elde edilebilmiştir. Sonuçlar; 77K'de ısıtılan örnekte, bu çalışmada dikkate alınan $-\dot{C}H_2, -\dot{C}H$ gibi kökçelerin yanında, daha değişik türde kökçelerinde varolduğunu göstermektedir.

90K ve 270K spektrumları kullanılarak B modeli ile elde edilen en iyi benzetişim sonuçları kıyaslandığında; bu sıcaklıklarda g parametrelerinde önemli bir değişiklik olmadığı, ancak şiddet parametresinde, özellikle $\dot{C}H_3$ kökçesininde, 90K sıcaklığına gidildiğinde bir artma olduğu bunun yanında aşırı ince yapı yarılmalarının da arttığı görülmektedir. Ancak, bu kıyaslama mutlak bir kıyaslama olamaz. Çünkü, 90K ve 270K spektrumları için en iyi uyum B modeli ile elde edilmiş olmasına karşın bu uyumlar aynı değere çekilememiştir.

90K→270K ısıtılması sırasında kaydedilmiş, daha sonra sayısallaştırılmış olan deneysel spektrumlar kullanılarak Simpson yöntemi ile yapılan alan hesapları, kökçe konsantrasyonunun bir göstergesi olan spektrum altındaki alanın sıcaklık arttıkça azaldığını göstermektedir (Bkz. Şekil 6.11). Bu değerlerin logaritmalarının $1/T$ 'ye göre değişimleri ise eğimi -74 olan bir doğruya uymaktadır. Ters bir değişim Chen(1987) ve arkadaşlarınca aynı sıcaklık aralığında incelenen bir başka PMMA örneği için elde edilmiştir.

Alan hesaplanması ile bulunan $\log(A_g/A_s)$ değerlerinin $1/T$ 'ye göre değişimleri hem dördü ve hem de beşli çizgileri içermesi nedeniyle, toplam alandan hareketle hangi grubun sıcaklıkla nasıl değiştiğini belirlemek zordur. Bu amaca yönelik olarak, beşli çizgilerin toplam alana getirdikleri katkının kaba bir ölçüsü olarak alınabilecek $\eta_T(=\eta_1+\eta_2+\dots+\eta_5)$ niceliğinin $1/T$ 'ye göre değişimi çizilerek beşli

çizgilerden ileri gelen katkı belirlendi. Bunun, spektrum altında kalan alanın sıcaklıkla değişimine çok benzediği görüldü (Bkz. Şekil 6.12).

Sıcaklık arttıkça spektrum altında kalan alanın azalması, kökçe konsantrasyonlarının azalması sonucunda ortaya çıkmaktadır. Kökçe konsantrasyonlarındaki bu azalma ise iki kökçenin yüksek sıcaklıklarda birleşerek manyetik özelliği olmayan bir molekül oluşturması sonucunda ortaya çıkmaktadır.

Benzetişim sonuçları, sıcaklıkla yalnızca şiddet parametresinin değiştiğini varsaymanın doğru olmadığını göstermiştir. Başka deyimle, kökçeleri niteleyen öteki parametreler de sıcaklıkla değişmektedir.

A ve B modelleri kullanılarak tüm sıcaklıklarda yapılan benzetişimler yardımıyla, modele giren kökçelerin spektrum altında kalan alana getirdikleri katkılar ayrı ayrı belirlendi. Bunların toplamları, deneysel spektrumlardan hesapla doğrudan bulunanlarla kıyaslandı. Her iki modelle yapılan benzetişimler sonucunda elde edilen parametreler kullanılarak hesaplanan alan değerlerinin deneysel karşılıklarıyla tam bir uyum içersinde oldukları görüldü (Bkz. Şekil 6.15 ve Şekil 6.20). A modelinde sıcaklıkla olan değişimine en büyük katkının $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçesinden ileri geldiği, tersine $-\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 'ün spektrum altındaki alana katkısının çok küçük olduğu ve bunun sıcaklıkla büyük değişim göstermediği saptandı.

Deneysel spektrumlara çok daha yakın kuramsal spektrumların elde edilebildiği B modeli durumunda ise, spektrum altındaki alana büyük katkıların $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ ve $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçelerinden kaynaklandığı ve $-\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçesinden ileri gelen katkının daha küçük olduğu belirlendi. Bu durumda; 90K→270K sıcaklık aralığında $-\dot{\text{C}}\text{H}\dot{\text{C}}\text{H}_3$ kökçesinin $\dot{\text{C}}\text{H}_3$ ve $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ kökçelerine göre çok daha kararlı olduğu sonucuna varıldı. Söz konusu olan bu sıcaklık aralığında spektrum şiddetinde görülen azalma ise,

$-\dot{C}H_2$ ve $\dot{C}H_3$ kökçelerinin birleşme yoluyla sönmülerinden kaynaklandığı biçiminde yorumlandı.

Kararlı durumda; PMMA için kökçe konsantrasyonunun ortamın difüzyon katsayısı ile orantılı olduğu (Chen, et.al, 1987) varsayımından hareketle, Şekil 6.11.'de verilen doğrusal gidiş kullanılarak, 90K→270K ısıtması sırasındaki serbest kökçe birleşme tepkimesi ($\dot{R}+\dot{R}\rightarrow R_2$) için aktivasyon enerjisi belirlendi ve bunun 1,4KJ/mol olduğu görüldü. Aynı işlemler 270K→90K soğutması (Şekil 6.22) ve 290K→366K ısıtması (Şekil 6.23) için yapılarak bu sıcaklık aralıklarında aktivasyon enerjileri için sırası ile 1,1KJ/mol ve 13.2KJ/mol değerleri bulundu. Bu sonuçlar; 260K→290K bölgesi hariç tüm sıcaklık aralıklarında kökçe sönmü olayının, bir kökçe-kökçe birleşmesi mekanizması ile olduğunu göstermektedir. Sıcaklık arttıkça viskozluğun azalması PMMA camsı geçiş sıcaklığına erişmeden tüm kökçelerin birleşme yoluyla sönmelerine neden olmaktadır.

DEĞİNİLEN BELGELER DİZİNİ

- Abraham, R.J., Whiffen, D.H., 1958, ESR Spectra of Some Gamma Irradiated Polymers : Trans.Faraday Soc.,54(9), 1291.
- Akovalı, G., 1984, Giriş ve Temel Tanıtım : Tumka, Polimer Yaz Okulu Ders Notları, 1-47.
- Baysal, B., 1981, Polimer Kimyası : ODTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Yayını, Ankara, 366s.
- Billmeyer, F.W., 1971, Textbook of Polymer Science, John Wiley and Toppan Company Ltd., 597p.
- Birks, J.B., 1973, Organic Molecular Photophysics : John Wiley, New York.
- Bueche, F., 1962, Physical Properties of Polymers : W.Inter-science, New York.
- Bullock, A.T., Sutcliffe, L.H., 1964, ESR Spectra of Free Radicals Derived From PMMA : Trans.Faraday Soc., 60, 625-633.
- Carrington, A., McLachlan, A.V., 1967, Introduction to Magnetic Resonance, Harper and Row, New York.
- Chapiro, A., 1962, Radiation Chemistry of Polymeric Systems: Wiley, New York, 509-512.
- Charlesby, A., 1960, Comperative Effects of Radiations : (Ed) Burton, M., Kerby-Smith, J.S., Magee, J.I., John Wiley, New York, page 240.
- Chen, C.R., Randall, L., Pollock, K., Pollock, L., 1987, Temperature Dependence of ESR Spectra of PMMA Radicals From 77K to 300K, J. Polymer Sci., Part A, 25,127-136.
- Dadaylı, D., 1990, $M_2\{Cu(C_2O_4)_2\}.xH_2O$ Türü Bileşiklerde Manyetik Etkileşmelerin EPR Yöntemi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara
- Dole, M., 1973, The Radiation Chemistry of Macromolecules: Academic Press, New York, Vol.1, 73-92.
- Geuskens, C., David, C., 1973, Identification of Free Radicals Produced by the Radiolysis of PMMA and PMA, at 77K, Die Makromolekulere Chemie, 165, 273-280.

- Grassie, N., 1956, *Chemistry of High Polymer Degradation Processes*, Interscience Publishers, New York.
- Hajimoto, J., 1965, ESR Spectra of PMMA Irradiated at 77K, *J. Polymer Sci., Part A*, 3, 255-263.
- Iwasaki, M., Sakai, Y., 1969, ESR Spectra of PMA and PMMA: Reinterpretation of the 9-Line Spectra, *J. Poly. Sci., A*, 7, 1537-1547.
- Kaptan, H.Y., 1987, PMMA ve PVAc Polimerlerinde Bazı Moleküler Hareketlerin ve O₂ Difüzyonunun ESR Yöntemi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara.
- Kircher, J.F., Sliemers, F.A., Markle, R.A., Gayer, W.B., Leininger, R.I., 1965, Degradation of ESR Spectra of Irradiated Methacrylate Polymers: *J. Phys. Chem.* 69, 183.
- Lee, J.D., Lee, T.D., 1982, *Statistics and Computer Methods in Basic*: Alden Press, Oxford, Chapt. 1, 2, Appendix-6.
- Marquardt, D.W., Bennett, R.G., Burell, E.J., 1961, Least Squares Analysis of EPR Spectra, *J. Mol. Spec.* 7, 269-279.
- McCrum, N.G., Read, B.E., Williams, G., 1967, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*: Wiley, New York.
- Michel, R.E., Chapman, F.W., Mao, T.J., 1966, ESR Studies of Photodegradation in PMMA: *J. Chem. Phys.*, Vol. 45, No. 12, 4604-4611.
- Miller, A.A., Lawton, E.J., Balwit, J.S., 1954, *The Radiation Chemistry of Hydrocarbon Polymers*: *J. Phys. Chem.*, 60(5), 599-604.
- Nielson, L.E., 1962, *Mechanical Properties of Polymers* : Reinhold, New York.
- Ohnishi, S.I., Isamunitta, O., 1959, Rate of Formation and Decay of Free Radicals in γ -Irradiated PMMA by Means of ESR Absorption Measurements, *J. Polymer Sci.* Vol. 38, 451-458.
- Ormerod and Charlesby, 1964, *The Radiation Chemistry of Polymetacrylic Acid, Polyacrylic Acid and Their Esters - An ESR Study*: *Polymer*, 5, 67-87.

- Özbey, T., 1980, Tek Kristallerde Aşırı İnce Yapı Etkileşmelerinin EPR Yöntemi ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Ankara.
- Özbey, T., Kaptan, Y., Korkmaz, M., 1989 (Yayınlanmamış Çalışma)
- Pişkin, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, İnkilap Yayınevi, Ankara, 199s.
- Poole, C.P., Farach, H.A., 1972, The Theory of Magnetic Resonance, Wiley, New York.
- Pryor, W.A., 1966, Free Radicals, Mc-Graw Hill, New York.
- Ranby, B., Rabek, J.F., 1977, ESR Spectroscopy in Polymer Research : Springer, Berlin.
- Reich, L., Stivala, S.S., 1971, Elements of Polymer Degradation : Mc Graw-Hill, New York.
- Schnabel, W., 1978, Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers : Jallinek, H.H.G., Elsevier, (Eds.), Amsterdam, Chp.4.
- Schanbel, W., 1981, Polymer Degradation : Hanser, Munich.
- Slichter, C.P., 1980, Principles of Magnetic Resonance, Springer, New York.
- Sohma, J., Komatsu, T., Kashiwabara, H., 1965, Origin of the ESR Spectrum of the Radical From PMMA : Polymer Letters, Vol.3, 287-293.
- Szöcs, F., Placek, J., Kotlarik, B., 1977, Correlation of Molecular Motion and Free Radical Decay in Irradiated PMMA, J.Appl. Polymers, 21, 854-861.
- Symons, M.C.R., 1959, Unstable Intermediates. Part III Proton Interaction in Aliphatic Free Radicals : J.Chem. Society, 277.
- Tager, A., 1978, Physical Chemistry of Polymers : Mir Publishers, Moscow.
- Ungar, I.S., Gager, W.B., Leininger, R.I., 1960, ESR Spectra of PMMA and PEMA: J.Polym.Sci. Vol. XLIV, 295-302.
- Wertz, J.E., Bolton, J.R., 1972, Electron Spin Resonance : Mc Graw-Hill, New York.