

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOĞAL POLİAMİT FİBERLERİN MEKANİK
ÖZELLİKLERİ, KONFORMASYON GEÇİŞLERİ VE
SENTETİK POLİAMİT FİBERLERLE
KARŞILAŞTIRILMASI**

Yüksek Fizikçi Baki AKSAKAL

**FBE FİZİK Anabilim Dalında
Hazırlanan**

DOKTORA TEZİ

Tez Savunma Tarihi : 8 Mart 2007
Tez Danışmanı : Doç. Dr. Vilayet ALEKBEROV (YTÜ)
İkinci Tez Danışmanı : Prof. Dr. Ekaterina S. TSOBKALLO (SUTD)
Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Kubilay KUTLU (YTÜ)
: Prof. Dr. Sevim AKYÜZ (İÜ)
: Prof. Dr. Hasan TATLIPINAR (YTÜ)
: Prof. Dr. Nurfer GÜNGÖR (İTÜ)

İSTANBUL, 2007

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	v
KISALTMA LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
ÇİZELGE LİSTESİ	xxi
ÖNSÖZ	xxiv
ÖZET	xxv
ABSTRACT	xxvi
1. GENEL BİLGİLER VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALARIN İNCELENMESİ.....	1
1.1 Giriş	1
1.2 Doğal ve Sentetik Poliamit Fiberlerin Yapısı	2
1.2.1 Poliamit fiberlerin molekül yapısı	2
1.2.1.1 Doğal poliamit fiberlerin (yün, ipek) molekül yapısı	3
1.2.1.2 Sentetik poliamit fiberlerin molekül yapısı	11
1.2.1.3 Poliamit fiberlerde moleküller arası bağlar ve etkileşimler.....	14
1.2.2 Poliamit fiberlerin süpermolekül yapısı ve morfolojisi	16
1.2.2.1 Doğal poliamit fiberlerin (yün, ipek) morfolojisi	16
1.2.2.1.1 α -Keratin fiberlerin morfolojisi	17
1.2.2.1.2 İpek fiberlerin morfolojisi	19
1.2.2.2 Sentetik poliamit fiberlerin süpermolekül yapısı ve morfolojisi	23
1.3 Mekanik özellikler ve onları açıklayan modeller	26
1.3.1 Yün fiberlerinin mekanik özellikleri ve bunları açıklayan yapısal modeller	27
1.3.1.1 Yün fiberlerin mekanik özellikleri	28
1.3.1.2 Yün fiberlerinin mekanik özelliklerini açıklayan yapısal modeller	31
1.3.2 İpek fiberlerinin mekanik özellikleri ve modelleri	40
1.3.3 Sentetik poliamit fiberlerin mekanik özellikleri	43
1.4 Doğal ve Sentetik Poliamit fiberlerin Mekanik Özelliklerine Su ve Sıcaklığın Etkileri	45
1.4.1 Yün fiberlerinin mekanik özelliklerine su ve sıcaklığın etkileri	46
1.4.2 İpek fiberlerinin mekanik özelliklerine su ve sıcaklığın etkileri	50
1.4.3 Sentetik poliamit fiberlerin mekanik özelliklerine su ve sıcaklığın etkileri	54
2. DENEYSEL METODLAR, CİHAZLAR VE ÖLÇÜMLER.....	57
2.1 Örneklerin Hazırlanması.....	57
2.2 Cihazlar ve Deneysel Metotlar	59
2.2.1 Instron çekme test cihazı	59
2.2.2 Sünme ve iyileşme süreçleri için otomatik relaksometre	59
2.2.3 Gerilim-relaksasyon ve iyileşme metodu	61

2.2.4	Sünme ve iyileşme metodu.....	61
2.2.5	İnfrared spektroskopisi metodu	63
2.2.6	Taramalı elektron mikroskop (SEM) metodu.....	64
2.3	Ölçümler	66
2.3.1	Gerilim-uzama (Çekme) özelliklerinin belirlenmesi ölçümleri.....	66
2.3.2	Gerilim-relaksasyon ve iyileşme özelliklerinin ölçülmesi	66
2.3.3	Sünme-iyileşme özelliklerinin ölçülmesi	67
2.3.4	İnfrared spektroskopisi ölçümleri	67
2.3.5	Taramalı elektron mikroskopu (SEM) ölçümleri	67
3.	DOĞAL VE SENTETİK POLİAMİT FİBERLERİN GERİLİM-UZAMA EĞRİLERİNİN KARAKTERİSTİK ŞEKİLLERİ VE GEÇİŞLER	68
3.1	Yün Fiberlerin Gerilim-Uzama Eğrilerinin Karakteristik Şekilleri ve Geçişler....	68
3.1.1	Yün ve benzer fiberlerin (saç) oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri ve ilk uzamanın (yönlenme) mekanik özelliklere etkisi	68
3.1.2	Yün ve saç fiberlerin çekme ve deformasyon özelliklerine suyun etkisi	83
3.1.3	Yün fiberlerin çekme ve deformasyon özelliklerine sıcaklığın etkisi	97
3.2	İpek Fiberlerinin Gerilim-Uzama Eğrilerinin Karakteristik Şekilleri ve Geçişler	107
3.2.1	Oda şartlarında ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrileri ve çekme özellikleri....	107
3.2.2	İpek fiberlerinin mekanik özelliklerine suyun etkisi	115
3.2.3	İpek fiberlerinin mekanik özelliklerine sıcaklığın etkisi	126
3.3	İnfrared Spektroskopisi Metodu ile Yün ve İpek Fiberlerinin Yapısındaki Değişimlerin İncelenmesi	134
3.4	Doğal ve Sentetik Poliamit Fiberlerin Gerilim-Uzama Eğrileri, Gözlenen Geçişler ve Çekme Özelliklerinin Karşılaştırılması	150
3.5	Doğal ve Sentetik Poliamit Fiberlerin Gerilim-Uzama Eğrileri ve Gözlenen Geçişlere Ait Genel Sonuçlar	163
4.	DOĞAL POLİAMİT FİBERLERDE GERİLİM RELAKSASYON VE İYİLEŞME SÜREÇLERİ.....	166
4.1	Normal ve Yönlenmiş Yün Fiberlerinde Gerilim-Relaksasyon ve İyileşme Süreçleri.....	166
4.1.1	Oda şartlarında normal ve yönlenmiş yün fiberlerinin gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçleri	166
4.1.2	Yün fiberlerinde su etkisinden sonra gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçleri	173
4.1.3	Yün fiberlerinin gerilim relaksasyon süreçlerinin matematik modeli	176
4.2	İpek Fiberlerinde Gerilim-Relaksasyon ve İyileşme Süreçleri.....	180
4.2.1	Oda şartlarında ipek fiberlerinde gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçleri	181
4.2.2	Suyun ipek fiberlerinin gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerine etkisi.....	187
4.3	Doğal Poliamit Fiberlerin Gerilim Relaksasyon ve İyileşme Süreçlerine Ait Genel Sonuçlar	193
5.	DOĞAL VE SENETETİK POLİAMİT FİBERLERDE SÜNME VE İYİLEŞME SÜREÇLERİ	195
5.1	Yün Fiberlerinin Sünme ve İyileşme Süreçleri	195
5.1.1	Oda şartlarında yün fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçleri	195
5.1.2	T=100 °C’de yün fiberlerinde sünme ve iyileşme süreçleri	200
5.2	İpek Fiberlerinin Sünme ve İyileşme Süreçleri	204
5.2.1	Oda şartlarında ipek fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçleri	204

5.2.2	T=100 °C’de ipek fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçleri.....	209
5.3	Doğal ve Sentetik Poliamit Fiberlerinde Sünme ve İyileşme Süreçlerinin Karşılaştırılması.....	212
5.4	Doğal ve Sentetik Poliamit Fiberlerde Sünme ve İyileşme Süreçlerine Ait Genel Sonuçlar	218
6.	GENEL SONUÇLAR.....	220
KAYNAKLAR.....		224
ÖZGEÇMİŞ.....		230

SİMGE LİSTESİ

ε	Uzama
σ	Gerilim
E_b	Başlangıç modülü
ε_{iu}	İlk uzama değeri
ε_a	Akma (yield) noktasındaki uzama
σ_a	Akma (yield) noktasındaki gerilim
ε_{g1}	1.geçiş noktasındaki uzama değeri
σ_{g1}	1.geçiş noktasındaki gerilim değeri
ε_{g2}	2.geçiş noktasındaki uzama değeri
σ_{g2}	2.geçiş noktasındaki gerilim değeri
ε_k	kırılmaya kadarki uzama değeri
σ_k	Kırılma gerilimi (dayanımı)
ε_r	Kalıcı deformasyon

KISALTMA LİSTESİ

IFs	Intermediate Filaments
CMC	Hücre zarı kompleksi

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 Nötr pH değerinde L-aminoasitin 2 gösterimi:(a) genel yapısı (b)serinin (R grubu - CH ₂ OH) şematik gösterimi (Horton vd., 2006).....	3
Şekil 1.2 Bir peptit (amit) bağının oluşumu (Horthon vd., 1993)	4
Şekil 1.3 Bir polipeptit zincirinin genel yapısı (a) oklar N ucundan C ucuna doğru yönelimi göstermektedir,(b) iskeleti renkli görünen ve yan aminoasit grupları dışarıya doğru olan bir polipeptit zinciri (Horton vd., 1993; Zubay vd., 1995).....	5
Şekil 1.4 Peptit bağının ve civarındaki bağlantıların boyutları. C-N bağının uzunluğu 1,325 Å C-N tek bağının uzunluğu, 1,47 Å'den daha küçüktür. Merkezi C-N bağı çifte bağ karakterine sahip olduğu için bu düzlem katı olma eğilimindedir (Zubay vd., 1995)	6
Şekil 1.5 Peptit zinciri iskeletinde limitli dönme: her üçüncü bağ katıdır ve düzlemsel peptid gruplarında C-N bağları dönmemektedir (Lehninger, 1972)	6
Şekil 1.6 Sağa doğru dönen α -helisin yapısı (a): katı peptit bağlarının düzlemleri helisin uzun eksenine paraleldir. Helis içi hidrojen bağlarının gösterimi (b): tekrar eden birim, α -helisin 1 tek dönümü olan, 3,6 kalıntı yüksekliğidir (Lehninger vd., 1993)	7
Şekil 1.7 β -sayfa yapısının şekli: (a) antiparalel ve (b) paralel β -sayfası. (c) zincirler arasında hidrojen bağlarıyla tamamıyla uzatılmış 2 yada daha fazla polipeptit zincirinden oluşmuş ntiparalel β -sayfa yapısı (Zubay vd., 1995).....	8
Şekil 1.8 İpeğin 3 boyutlu gösterimi (a) ve bir sayfanın yan grupları ve üst üste binmiş sayfaların yapıları (b) (Zubay vd., 1995)	9
Şekil 1.9 Amit grubu ve n-naylonun bir zinciri boyunca hemen yanındaki komşuluğu (Aharoni, 1995).....	12
Şekil 1.10 Trans konformasyonda amit grubunda sürekli bir dipol momentinin yönü (Aharoni, 1995)	12
Şekil 1.11 α -naylon 6,6' nın kristal yapısı (Morton ve Hearle, 1997)	13
Şekil 1.12 Zincir içi (a) ve zincirler arası (b) hidrojen bağı oluşumu (Başer, 1992; Hearle, 2000)	14
Şekil 1.13 2 polipeptit zincirin asidik ve bazik yan grupları arasında tuz bağlantısının oluşumu (Hearle, 2000)	15
Şekil 1.14 Kovalent bağla 1 ve 2 polipeptit zincirlerini bağlayan iki amino asit sistin kalıntılarının bağlanmasının şematik gösterimi (a) ve zincir içi bağ olarak sistin bağlantısı (b) (Feughelman, 2002; Başer, 1992).....	15

Şekil 1.15 Merinos yün fiberinin yapısını büyütülmüş olarak gösteren kesit alanı diyagramı. H.Roe tarafından Dr. R.D.B. Fraser'in çiziminden üretilmiştir (Feughelman, 2002)	17
Şekil 1.16 Protofilamenti oluşturan ikili ve dördümlü monomerik birimlerin şematik diyagramı. İkili birimlerin 2B-segmentleri arasında kükürt atomları ile gösterilen etkileşme alanı işaret edilmiştir (Wortmann ve Zahn, 1994)	18
Şekil 1.17 İpek ipliğinin (lifi) şematik dokuması (Asakura ve Zhao, 2001)	21
Şekil 1.18 Hidrojen bağlarıyla oluşturulmuş sayfa yapısı için 4 model (Takahashi vd., 1999)	22
Şekil 1.19 İpeğin kristal yapısı (Takahashi vd., 1999)	23
Şekil 1.20 Naylon fiberlerin yapısal modeli (Kvaratskheliya, 2001)	24
Şekil 1.21 Naylon 6 ve naylon 6,6'nın kristal yapısı (Dasgupta vd., 1996)	24
Şekil 1.22 Naylon kristal örgüsünün şematik gösterimi (a), düzensiz bölge (b), ve çapraz bağlantılar arasındaki zincir kısımları (c) (uygunluk için tekrar eden birimler naylon 6'dandır) (Morton ve Hearle, 1997)	25
Şekil 1.23 Naylon fiberleri için "fringed micelle" yapısı (Morton ve Hearle, 1997)	26
Şekil 1.24 Bazı fiberlerin gerilim-uzama eğrileri (Morton ve Hearle, 1997)	27
Şekil 1.25 Bir yün fiberin gerilim-uzama eğrisinin genel şekli (Wortman ve Zahn, 1994)	28
Şekil 1.26 Yün ve diğer α -keratin fiberlerin yaklaşık 20 °C civarında Hook bölgesi mekanik davranışları için yay-amortisör modeli. Fiberin Hook modülüne katkılar A ve B yaylarından gelmektedir. A yayı iki-faz modelin C fazının mekanik davranışına karşılık gelmektedir ve amortisörle seri bağlı B yayı ise suyun ilerleyebileceği M fazına karşılık gelmektedir (Feughelman, 2002)	29
Şekil 1.27 Su ile zayıflayan matris fazı (M) içinde gömülmüş ve fiber eksenine paralel olan katı ve suyun ilerleyemediği çubuklar (C)'den oluşan α -keratin fiberinin silindirik 2 faz modeli (Feughelman, 1959)	32
Şekil 1.28 Alan dizileri modeli açısından iki faz modelinin C fazı ve M fazı arasındaki ilişki: (A) M fazında Y alan dizileri ve (B) C fazında Y alan dizileri (Feughelman, 2002)	32
Şekil 1.29 Islak bir α -keratin fiberinin korteksinde mikrofibriller, globul matris proteini ve su arasındaki ilişki için model (a). Burada L ~15 nm'dir. Islak fiberler için mikrofibriller arası mesafe, d~11 nm. (b) mikrofibril-matris ilişkisinin temel korteks birimi. Boyca kesir x ise akma bölgesi sonuna kadar fiberin uzaması ile α -helislerin açıldığı mikrofibrillerin kısmına karşılık gelir. (c) akma bölgesinin sonuna kadar uzatılan temel korteks biriminin durumu. Mikrofibrillerin x kısmı	

2.25x'e kadar uzatılmış ve globul matrisi mikrofibrillerin (1-x) kısmına karşı sıkıştırılmıştır. (d) globular matris proteinlerinin mikrofibrillerin (1-x) kısmına sıkıştığında yaklaşık %65 B.N' oranında kurutulan temel korteks biriminin durumu (Feughelman, 1994).....	34
Şekil 1.30 Daha az düzenli matris M içinde paralel kristal mikrofibrilleri F gösteren iki-faz modeli (a) postüle edilmiş mikrofibriller ve matris (b) arasındaki bağlantı (Chapman, 1969).....	36
Şekil 1.31 Temel birimlerin nasıl oluştuğunu gösteren matris sistemi ile mikrofibrillerin formal gösterimi (Chapman, 1969).....	37
Şekil 1.32 İzole edilmiş mikrofibril ve matrisin gerilim-uzama eğrisi; bu iki gerilim-uzama eğrisinin toplanmasıyla elde edilen modelin bir temel biriminin gerilim-uzama eğrisi (Chapman, 1969).....	37
Şekil 1.33 Temel birimin gerilim-uzama eğrisi (a); (b) seri şeklinde sonsuz sayıda temel birimlerin gerilim-uzama eğrisi. %15 ve %30 uzama değerlerinden iyileşmelerde gösterilmiştir (Chapman, 1969).....	38
Şekil 1.34 Mikrofibril ve matristeki gerilimin değişimlerini gösteren modelin diyagram gösterimi: (a) Hook bölgesi (şekil 1.33b'deki A noktası); (b) akma bölgesi (şekil 1.33b'deki B noktası); (c) akma bölgesinin sonu (şekil 1.33b'deki W noktası); (d) ileri akma bölgesi (şekil 1.33b'deki D noktası); (e) ileri akma bölgesinden iyileşme (şekil 1.33b'deki E noktası)	39
Şekil 1.35 Gerilmemiş ve %30 gerilmiş yün fiberi için modelin gösterimi. Diyagram mikrofibrilin ve matrisin bağıl miktarlarına karşılık gelmemektedir (Crewter, 1972)	40
Şekil 1.36 T=20 °C; %65 B.N'de farklı fibroinlerin yük-uzama eğrileri (Lucas vd., 1955) ...	41
Şekil 1.37 İkili filament ve komşu tek filamentin kuvvet-uzama eğrilerinin karşılaştırılması (Rigueiro vd., 2000b).....	42
Şekil 1.38 Bazı ipek fiberlerin gerilim-uzama davranışı (Rajkhwa vd., 2000).....	42
Şekil 1.39 Farklı uzama hızlarında (%/s) naylon fiberlerinin (iplik şeklinde) gerilim-uzama eğrileri: 1) 1096; 2) 269; 3) 22; 4) 20; 5) 0,04; 6) 0,0013 (Morton ve Hearle, 1997)	44
Şekil 1.40 Fiberlerin sünme ve iyileşmesi: (a) yük-zaman diyagramı; (b) Viskoz rayon ve asetatin ve naylonun düşük yüklerdeki davranışı; (c) naylonun yüksek yüklerdeki davranışı (Morton ve Hearle, 1997).....	44
Şekil 1.41 Su moleküllerinin doğrudan ya da dolaylı olarak polimer molekülleri tarafından yutulması (Morton ve Hearle, 1997).....	46

Şekil 1.42 Yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerine bağlı nemin etkisi (Morton ve Hearle, 1997)	47
Şekil 1.43 Yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerine farklı sıcaklıkların etkisi: (a) orijinal fiberler; (b) Islak yün fiberleri (Morton ve Hearle, 1997)	49
Şekil 1.44 standart atmosferde (%65 B.N, 20 °C) ve 20 °C ve 95 °C’de yük-uzama eğrileri (Lucas vd., 1955)	50
Şekil 1.45 Kontrol örneği ile su içinde test edilen fiberin kuvvet-uzama eğrileri (test uzunlukları=30 mm) (Riguerio vd., 2000).....	53
Şekil 1.46 Naylonun güçlü bağlı su molekülleri (1) ve zayıf bağlı su molekülleri (2) ile etkileşimleri (Kvaratskheliya, 2001).....	54
Şekil 1.47 Naylon fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: (a) farklı bağlı nemlerde; (b) su içinde farklı sıcaklıklarda (Morton ve Hearle, 1997)	55
Şekil 1.48 Isı işleminden önce ve sonra elde edilen, naylon 6,6 fiberlerinin, (a) T’nin ve (b) T=225 °C’de t(T)’nin bir fonksiyonu olarak tipik yük-uzama eğrileri (Jain ve Vijayan, 2002).....	56
Şekil 1.49 Farklı sıcaklıklarda naylon fiberlerin gerilim-uzama eğrileri (Morton ve Hearle, 1997)	56
Şekil 2.1 15 kV ve 1500 büyütme ile taramalı elektron mikroskobundan elde edilen bazı yün fiberlerin görüntüleri: a) Balıkesir yün fiberi; b) Toros yün fiberi; c) Karadeniz yün fiberi.....	58
Şekil 2.2 İpek fiberlerinin SEM görüntüleri: a) 1500 büyütmeyle elde edilen ipek filament, b) 750 büyütmeyle elde edilen Bursa ipek fiberi; c) 1000 büyütme ile elde edilen Azerbaycan ipek fiberi.....	58
Şekil 2.3 Instron çekme test cihazı , “Instron-1122” nin fotoğrafı.....	59
Şekil 2.4 Otomatik relaksometrenin şematik diyagramı (Kvaratskheliya, 2001).....	60
Şekil 2.5 Sabit uzama altında gerilim relaksasyonu (I) ve gerilim ortadan kalkınca uzamadaki iyileşme (II) (Morton ve Hearle, 1997).....	61
Şekil 2.6 Sabit yük altında sünme ve yük kaldırıldığında iyileşme	62
Şekil 2.7 Sönümlü toplam yansıtma hücresi (Stuart, 1996)	64
Şekil 2.8 Bir SEM şeması (Skoog vd., 1998).....	64
Şekil 3.1 Oda şartlarında (T=20 °C; %65 B.N) uzama hızı $V=1,66 \cdot 10^{-2} s^{-1}$ ile elde edilen farklı tür yün ve saç fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: 1-Siyah yün; 2-Karadeniz yünü; 3-Balıkesir yünü; 4-Afyon yünü; 5-Toros yünü; 6-Saç.....	69
Şekil 3.2 Oda şartlarında (T=20 °C; %65 B.N) farklı yün ve saç fiberlerin tanjant modülü	

eğrileri: 1-siyah yün;2-Balıkesir yünü;3-Karadeniz yünü;4-Saç	69
Şekil 3.3 Siyah yün fiberlerin oda şartlarında ($T=20^{\circ}\text{C}$; %65 B.N) uzama hızı $V=1,66.10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ile elde edilen gerilim-uzama eğrisi	70
Şekil 3.4 Orijinal ve %20 uzatılmış fiberlerin 1500 büyütme ve 15,0 kV ile elde edilen SEM fotoğrafları: (a) Orijinal ve (b) %20 uzatılmış siyah yün fiberi; (c) orijinal ve (d) %20 uzatılmış afyon yün fiberi	71
Şekil 3.5 Siyah yün fiberlerin; (1) etki olmadan, (2) farklı ilk uzama değerlerinde uzatıldıktan sonra elde edilen gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu}=\%2$; b) $\epsilon_{iu}=\%10$; c) $\epsilon_{iu}=\%18$; d) $\epsilon_{iu}=\%24$	72
Şekil 3.6 Siyah yün fiberlerin (1) bir etki olmadan ve farklı ilk uzama değerlerinde uzatıldıktan sonra gerilim-uzama eğrileri (2) :a) $\epsilon_{iu}=\%28$; b) $\epsilon_{iu}=\%34$; c) $\epsilon_{iu}=\%38$	73
Şekil 3.7 Oda şartlarında siyah yün fiberlerin farklı ilk uzama (ϵ_{iu}) değerlerinden sonra tanjant modülü eğrileri: 1) %0; 2) %12; 3) %16; 4) %20; 5) %24; 6) %28; 7) %34; 8) %38	74
Şekil 3.8 Oda şartlarında ($T=20^{\circ}\text{C}$; %65 B.N), (1) Kozadan açılan ipek filament (ikili), (2) $\epsilon_{iu}=\%20$ 'de uzatılan siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması	75
Şekil 3.9 Oda şartlarında; (1) bir işlem yapılmadan, (2) 10 dk gerilim relaksasyonu takiben 10 dk. İyileşme sürecinden sonra elde edilen gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: a) Balıkesir yünü, $\epsilon_{iu}=\%26$ ' da; b) Afyon yünü, $\epsilon_{iu}=\%33$ 'de; c) Saç, $\epsilon_{iu}=\%38$ 'de	76
Şekil 3.10 Uzatılmış siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: 1) işlem görmemiş fiber; 2) %34 uzatılıp oda şartlarında 1 gün; 3) %34 uzatıldıktan sonra oda şartlarında 15 gün serbest tutulmuş fiber; 4) %34 seviyesinde 10 dk gerilim-gevşeme ve 10 dk iyileşme süreçlerinden sonraki fiber; 5) %34 uzatılmış ve 9 ay oda şartlarında serbest bırakılmış fiber; 6) %34 uzatılmış ve 1 saat oda şartlarında serbest bırakılmış fiber	78
Şekil 3.11 Oda şartlarında, %34 uzatılıp 1 gün serbest bırakılan fiberler (1) ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde 10 dk gerilim-relaksasyon ve 10 dk iyileşme sürecinden sonra elde edilen gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu}=\%8$; b) $\epsilon_{iu}=\%16$; c) $\epsilon_{iu}=\%24$; d) $\epsilon_{iu}=\%28$	80
Şekil 3.12 2.geçiş noktası (a) ve fiberin kopma (b) değerlerinin ilk uzama değerlerine bağlı olarak değişimleri: 1-uzama; 2-gerilim değerlerinin değişim eğrileri	81

Şekil 3.13 Oda şartlarında daha önce %34 uzatılmış siyah yün fiberlerin farklı uzama değerlerinde gerilim-relaksasyon ve iyileştirme süreçlerinden sonra elde edilen tanjant modülü eğrileri: 1- $\epsilon_{iu}=0\%$; 2- $\epsilon_{iu}=8\%$; 3- $\epsilon_{iu}=16\%$; 4- $\epsilon_{iu}=24\%$; 5- $\epsilon_{iu}=28\%$	82
Şekil 3.14 Siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: 1-Oda şartlarında orijinal; 2-Suyun içinde 1 saat tutulduktan sonra; 3-T=80 °C’de 1 saat su içinde tutulduktan sonra.....	83
Şekil 3.15 Afyon yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-Oda şartlarında (T=20 °C, B.N % 65) 2- 1 saat su içinde, 3- 25 gün su içinde tutulduktan sonra.....	84
Şekil 3.16 Karadeniz yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-Oda şartlarında, 2-Su içinde 1 saat tutulduktan sonra; 3-Su içinde 1 ay tutulduktan sonra; 4-Su içinde 1 saat tutulup, sonra oda şartlarında 1 saat bekletildikten sonra.....	85
Şekil 3.17 Toros yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-Oda şartlarında, 2-Su içinde 1 saat tutulduktan sonra; 3-Su içinde 1 ay tutulduktan sonra; 4-Su içinde 1 saat tutulup oda şartlarında 1 saat bekletildikten sonra.....	86
Şekil 3.18 Saç fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-Oda şartlarında (T=20 °C, B.N, 65%), 2-Su içinde 1 saat tutulduktan sonra.....	87
Şekil 3.19 α -keratin fiberleri 1 saat su içinde tutulduktan sonra elde edilen gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-siyah yün; 2-Afyon yün; 3-karadeniz yün; 4-toros yün; 5-saç fiberleri	88
Şekil 3.20 1 saat su içinde tutulan α -keratin fiberlerin tanjant modülü eğrileri: 1-siyah yün; 2-afyon yün; 3-toros yün; 4-karadeniz yün; 5-saç fiberleri.....	89
Şekil 3.21 Önerilen modelin genel gösterimi ve mikrofibril türleri ; (a) Uzun (b) kısa mikrofibriller.....	90
Şekil 3.22 Su moleküllerinin fiberin yapısıyla etkileşiminin genel gösterimi	91
Şekil 3.23 Farklı sayılı su moleküllerinden dolayı zayıf etkileşimler	92
Şekil 3.24 İki mikrofibril arasında bir tane su molekülünden dolayı oluşan güçlü etkileşimler.....	93
Şekil 3.25 1 saat su içinde tutulduktan sonra herhangi bir etki olmadan (1) ve (2) farklı uzama değerlerinde, 10 dk. Gerilim-relaksasyonu takiben 10 dk. İyileşme sürecinden sonra elde edilen siyah yün fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu}=3\%$; b) $\epsilon_{iu}=10\%$; c) $\epsilon_{iu}=20\%$; d) $\epsilon_{iu}=24\%$	95
Şekil 3.26 1 saat su içinde tutulduktan sonra (1) herhangi bir etki olmadan; (2) farklı uzama	

değerlerinde, 10 dk. Gerilim-relaksasyonu takiben 10 dk. İyileşme sürecinden sonra elde edilen siyah yün fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu}=\%28$; b) $\epsilon_{iu}=\%40$	96
Şekil 3.27 Siyah yün fiberin termomekanik eğrisi	98
Şekil 3.28 Farklı sıcaklıklarda test edilen siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-20 °C; 2-50 °C; 3-80 °C; 4-120 °C;5-150 °C; 6-180 °C; 7-220 °C	98
Şekil 3.29 Siyah yün fiberlerin (a) akma ve (b) kopma değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri: 1-uzamaların; 2-gerilim değerlerin değişim eğrileri	99
Şekil 3.30 Farklı sıcaklıklarda test edilen Afyon yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-20 °C; 2-50 °C; 3-80 °C; 4-100 °C	100
Şekil 3.31 Farklı sıcaklıklarda test edilen Karadeniz yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-20 °C; 2-80 °C; 3-100 °C; 4-180 °C	101
Şekil 3.32 Farklı sıcaklıklarda test edilen Balıkesir yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-20 °C; 2-80 °C; 3-100 °C	102
Şekil 3.33 Siyah yün fiberlerin gerilme uzama eğrileri: 1-Orijinal fiber (ısıtılmamış); 2-180 °C'de test edilmiş fiber; 3- 180 °C'de 3 saat ısıtılmış fiber; 4-180 °C'de 12 saat ısıtılmış fiber;5-180 °C'de 12 saat ısıtıldıktan sonra 1 saat su içinde tutulmuş fiber	103
Şekil 3.34 Afyon yün fiberlerin gerilme uzama eğrileri: 1-Orjinal fiber (ısıtılmamış); 2- 180 °C'de 3 saat ısıtılmış fiber; 3- 180 °C'de 12 saat ısıtılmış fiber;4- 180 °C'de 12 saat ısıtıldıktan sonra 1 saat su içinde tutulmuş fiber	105
Şekil 3.35 Balıkesir yün fiberlerin gerilme uzama eğrileri: 1-Orjinal fiber (ısıtılmamış); 2- 180 °C'de 3 saat ısıtılmış fiber; 3- 180 °C'de 12 saat ısıtılmış fiber	106
Şekil 3.36 Oda şartlarında, $1.66.10^{-2} s^{-1}$ çekme hızı ile elde edilen farklı ipek fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-ikili ipek filament (bave); 2-Bursa ipek ipliği;3-Azarbeycan ipek ipliği	108
Şekil 3.37 Bursa ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve bunu takiben 4 dk. iyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu}=\%1$; b) $\epsilon_{iu}=\%4$	110
Şekil 3.38 Bursa ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve bunu takiben 4 dk. iyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri:	

a) $\varepsilon_{iu}=\%8$; b) $\varepsilon_{iu}=\%10$; c) $\varepsilon_{iu}=\%12$	111
Şekil 3.39 Bursa ipek fiberlerinin ilk uzamaya bağlı olarak kopma uzaması (ε_k) ve gerilim değerlerinin (σ_k) değişim eğrileri.....	112
Şekil 3.40 Azerbaycan ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve bunu takiben 4 dk. iyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: a) $\varepsilon_{iu}=\%3$; b) $\varepsilon_{iu}=\%8$; c) $\varepsilon_{iu}=\%12$; d) $\varepsilon_{iu}=\%14$...	114
Şekil 3.41 Azerbaycan ipek fiberlerinin ilk uzama değerlerine bağlı olarak kopma uzaması (1) ve gerilim (2) değerlerinin değişimi	115
Şekil 3.42 Su işleminden sonra ipek filamentinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-orijinal örnek; 2-2 saat su içinde tutulan filament; 3- 4 gün su içinde tutulan filament; 4- 4 gün su içinde tutulup sonra 1 saat oda sıcaklığında tutulan filament	116
Şekil 3.43 Azerbaycan ipek fiberlerin; (1) orijinal ve (2) 1 saat su içinde tutulduktan sonra elde edilen gerilim-uzama eğrileri	117
Şekil 3.44 Bursa ipek fiberlerin 1- Orijinal fiber; 2- 1 saat su içinde tutulduktan sonra gerilim uzama eğrililerinin karşılaştırılması.....	118
Şekil 3.45 1 saat su içinde tutulan Bursa ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve bunu takiben 4 dk. iyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri: a) $\varepsilon_{iu}=\%4$; b) $\varepsilon_{iu}=\%6$; c) $\varepsilon_{iu}=\%8$	120
Şekil 3.46 1 saat su içinde tutulan Bursa ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: a) $\varepsilon_{iu}=\%10$; b) $\varepsilon_{iu}=\%12$	121
Şekil 3.47 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve 4 dk. iyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: a) $\varepsilon_{iu}=\%1$; b) $\varepsilon_{iu}=\%2$; c) $\varepsilon_{iu}=\%8$; b) $\varepsilon_{iu}=\%10$	123
Şekil 3.48 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve bunu takiben 4 dk. İyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: a) $\varepsilon_{iu}=\%14$; b) $\varepsilon_{iu}=\%16$; c) $\varepsilon_{iu}=\%19$	124
Şekil 3.49 Farklı sıcaklıklarda test edilen ipek filamentinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1) 20 °C; 2) 50 °C; 3) 80 °C; 4) 100 °C	126

Şekil 3.50 Farklı sıcaklıklarda test edilen Bursa ipek fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1) 20 °C; 2) 50 °C; 3) 80 °C; 4) 100 °C	127
Şekil 3.51 Bursa ipek fiberlerinin kopma uzaması (1) ve gerilimi (2) değerlerinin sıcaklığa bağlı değişim eğrileri	128
Şekil 3.52 Farklı sıcaklıklarda test edilen Azerbaycan ipek fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1) 20 °C; 2) 50 °C; 3) 100 °C	129
Şekil 3.53 Farklı sıcaklıklarda aynı sürelerde ısıtılan ipek filamentinin gerilim-uzama eğrileri: 1-orijinal örnek; 2- 105 °C’de 3 saat, 3-180 °C’de 3 saat ısıtılan fiber	130
Şekil 3.54 Farklı işlemlerden sonra test edilen Bursa ipek fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: 1- orijinal örnek; 2- 180 °C’de 3 saat ısıtma; 3-180 °C’de 12 saat ısıtma; 4-180 °C’de 12 saat ısıtıldıktan sonra 1 saat su içinde bekletme	132
Şekil 3.55 Düz çizgi metodu	135
Şekil 3.56 Siyah yün fiberin oda şartlarında (T=20 °C; %65 B.N) FT-IR spektrumu	136
Şekil 3.57 Karadeniz yün fiberin oda şartlarında (T=20 °C; %65 B.N) FT-IR spektrumu....	136
Şekil 3.58 Siyah yün fiberlerin FT-IR spektrumları: 1- işlem görmemiş (kontrol) fiber; 2- 1 saat, T=20 °C’de su içinde tutulmuş fiber; 3- T=105 °C’de 3 saat ısıtılmış fiber; 4- T=180 °C’de 3 saat ısıtılmış fiber	138
Şekil 3.59 Siyah yün fiberlerin FT-IR spektrumları:1- işlem görmemiş fiber; 2- 20 °C’de su içinde 1 saat tutulmuş fiber; 3- 95 °C’de su içinde 1 saat tutulan fiber	139
Şekil 3.60 Siyah yün fiberlerin FT-IR spektrumları: 1- 95 °C su içinde tutulan fiber; 2- 95 °C’de su içinde %30-35 uzatılmış (gerilmiş) fiber	139
Şekil 3.61 Siyah yün fiberlerin FT-IR spektrumları: 1-işlem görmemiş fiber, 2-oda sıcaklığında $\approx$ %30 uzatılmış fiber	143
Şekil 3.62 Oda şartlarında ipek filamentinin (ikili) FT-IR spektrumu	147
Şekil 3.63 Oda şartlarında Bursa ipek fiberlerinin (iplik) FT-IR spektrumu	147
Şekil 3.64 Bursa ipek fiberlerin FT-IR spektrumları: 1-kontrol örneği; 2- T=105 °C’de 1 saat ısıtılmış örnek; 3-1 saat su içinde bekletilmiş örnek.....	148
Şekil 3.65 Farklı ilk uzama değerlerinden sonra elde edilen siyah yün fiberlerin gerilim uzama eğrileri: 1-%0; 2-%2; 3-%6; 4-%10; 5-%12; 6-%14; 7-%16; 8-%18; 9-%20; 10-%24; 11-%28; 12-%34; 13-%38.....	151
Şekil 3.66 Su içinde 1 saat tutulan siyah yün fiberlerin farklı ilk uzama değerlerinden sonra gerilim uzama eğrileri: 1-%0; 2-%1; 3-%3; 4-%10; 5-%12; 6-%20; 7-%24; 8-%28; 9-%40	152
Şekil 3.67 Daha önce %34 uzatılmış ve 1 gün oda şartlarında serbest bırakılmış siyah yün	

fiberlerin farklı uzama seviyelerinden sonra gerilim-uzama eğrileri: 1) %0; 2) %8; 3) %16; 4) %24; 5) %28; 6) %32	153
Şekil 3.68 Farklı ilk uzama seviyelerinden sonra Bursa ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrileri: 1) %0; 2) %1; 3) %4; 4) %8; 5) %10; 6) %12	154
Şekil 3.69 Farklı ilk uzama seviyelerinden sonra Azerbaycan ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrileri: 1) %0; 2) %3; 3) %8; 4) %12; 5) %14	155
Şekil 3.70 Su içinde 1 saat tutulduktan sonra farklı ilk uzama seviyelerinde uzatılan Bursa ipek fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: 1) %0; 2) %4; 3) %6; 4) %8; 5) %10; 6) %12	155
Şekil 3.71 Su içinde 1 saat tutulduktan sonra farklı ilk uzama seviyelerinden sonra Azerbaycan ipek fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1) %0; 2) %1; 3) %3; 4) %8; 5) %10; 6) %14; 7) %16; 8) %19	156
Şekil 3.72 Farklı ilk uzama seviyelerinde uzatılmış siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin ipek filamentininkiyle karşılaştırılması: 1) orijinal siyah yün fiberi; 2) %18; 3) %20; 4) %24 uzatılmış siyah yün fiberleri; 5) ipek filamenti.....	156
Şekil 3.73 Sentetik poliamit fiberler ve yönlenmiş ipek ve α -keratin fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: a)1-orijinal naylon ipek fiberleri; 2-orijinal kapron ipek fiberleri; 3-%8 uzatılmış bursa ipek fiberi; 4-1 saat su içinde tutulduktan sonra %12 uzatılmış bursa ipek ipliği; b) 1- %34 uzatılmış siyah yün fiberi; 2-%38 uzatılmış saç fiberi	158
Şekil 3.74 Sentetik poliamit fiberlerin (iplik şeklinde) gerilim-uzama eğrileri: 1-orijinal capron fiberi; 2- %8 ilk uzatılmış capron fiberi, 3(b)- %14 ilk uzatılmış capron fiberi; 4- orijinal naylon 6.6 fiberi (Tsobkallo, 2002).....	159
Şekil 3.75 Sentetik poliamit fiberler (a) ve α -keratin fiberlerin (b) tanjant modülü ve uzama arasındaki ilişki: 1(a)-Naylon 6,6 fiberleri, 2(a)- Kapron fiberleri; 1(b)- %34 ilk uzatılmış yün fiberi; 2(b)-%38 ilk uzatılmış saç fiberi	160
Şekil 3.76 Kapronun gerilim-uzama eğrisi (1) ile farklı ilk uzama değerlerinden sonra 1742 cm^{-1} 'deki bantın (C=O) absorbansındaki değişimin (2) karşılaştırılması (Tsobkallo, 2002).....	161
Şekil 3.77 Farklı sıcaklıklarda Kapron-2'nin gerilim-uzama eğrileri: 1) 120 °C; 2) 100 °C; 3) 80 °C; 4) 60 °C; 5) 40 °C; 6) 20 °C. (Tsobkallo, 2002)	162
Şekil 3.78 Farklı sıcaklıklarda Kapron-2 fiberinin tanjant modülünün farklı sıcaklıklarla değişimi: 1) 20 °C; 2) 40 °C; 3) 80 °C; 4) 100 °C (Tsobkallo, 2002)	162
Şekil 4.1 Oda şartlarında farklı ilk uzama seviyelerinde siyah yün fiberlerin gerilim	

relaksasyonu eğrileri: 1)%0,8; 2)%1; 3)%1,6; 4)%2; 5)%2,4; 6)%3; 7)%4; 8)%6; 9)%10; 10)%12; 11)%14; 12)%16; 13)%18; 14)%20; 15)%24; 16)%28; 17)%32; 18)%34; 19)%38	167
Şekil 4.2 Oda sıcaklığında farklı ilk uzama seviyelerinde siyah yün fiberlerin kalıcı deformasyonları: 1)%2; 2)%3; 3)%4; 4)%6; 5)%8; 6)%10; 7)%12; 8)%14; 9)%16; 10)%18; 11)%20; 12)%22; 13)%24; 14)%26; 15)%28; 16)%30; 17)%32; 18)%34; 19)%36; 20)%38.....	169
Şekil 4.3 İlk uzama değerleriyle t= 10 dk'dan sonraki kalıcı deformasyon değerlerinin değişim eğrileri: 1) orijinal siyah yün fiberleri; 2) %34 uzatılmış (yönlendirilmiş) 1 gün oda şartlarında serbest bırakılan fiberleri.....	170
Şekil 4.4 %34 uzatıldıktan (yönlendirildikten) sonra 1 gün oda şartlarında serbest bırakılan siyah yün fiberlerin farklı ilk uzama değerlerinde gerilim relaksasyon eğrileri: 1)%4; 2)%8; 3)%16; 4)%20; 5)%24; 6)%28; 7)%32	171
Şekil 4.5 Uzatılmış (%34) siyah yün fiberlerin farklı ilk uzama değerlerinde kalıcı deformasyon eğrileri: 1)%4; 2)%8; 3)%16; 4)%20; 5)%24; 6)%28; 7)%32..	171
Şekil 4.6 Su içinde 1 saat tutulan siyah yün fiberlerin oda şartlarında farklı uzama seviyelerinde gerilim-relaksasyon eğrileri: 1)%1; 2)%2; 3)%3; 4)%4; 5)%8; 6)%10; 7)%12; 8)%14; 9)%20; 10)%24; 11)%28; 12)%32; 13)%40	173
Şekil 4.7 Su içinde 1 saat tutulduktan sonra farklı ilk uzama seviyelerinde siyah yün fiberlerin kalıcı deformasyon eğrileri: 1)%2; 2)%3; 3)%4; 4)%6; 5)%8; 6)%10; 7)%12; 8)%14; 9)%16; 10)%20; 11)%24; 12)%28; 13)%32; 14)%36; 15)%40	174
Şekil 4.8 t=10 dk.'daki kalıcı deformasyon değerlerinin ilk uzama seviyeleriyle değişim eğrileri: 1) işlem görmemiş; 2) oda şartlarında 1 saat su içinde tutulmuş siyah yün fiberi.....	175
Şekil 4.9 Oda şartlarında farklı ilk uzama değerlerinde siyah yün fiberlerin relaksasyon modülleri ile log (t/t1) eğrileri: 1)%0,8, 2)%1,6, 3)%2,0, 4)%2,4, 5)%3,0, 6)%4,0, 7)%6,0, 8)%10, 9)%12, 10)%14, 11)%16, 12)%18, 13)%20, 14)%24, 15)%28, 16)%32, 17)%34, 18)%38, A) %2 ve B) % 2,4 için hesaplanan teorik eğriler	177
Şekil 4.10 Relaksasyon zamanı ile ilk uzama seviyeleri arasındaki ilişki.....	179
Şekil 4.11 Bursa ipek fiberlerinin oda şartlarında farklı ilk uzama değerlerinde gerilim relaksasyon (a) ve kalıcı deformasyon eğrileri (b): 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%6, 5)%8, 6)%10, 7)%12.....	181
Şekil 4.12 Bursa ipek fiberlerinin oda şartlarında farklı ilk uzama değerlerinde (a) kalıcı deformasyonla (b) kalıcı deformasyon değerleri çıkarıldıktan sonra relaksasyon	

modülü eğrileri: 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%6, 5)%8, 6)%10, 7)%12	182
Şekil 4.13 Bursa ipek fiberlerinin $t=4$ dk.'da kalıcı deformasyon değerlerinin ilk uzama değerlerine bağlılığı	183
Şekil 4.14 Oda şartlarında farklı ilk uzama seviyelerinde Azerbaycan ipek fiberlerinin gerilim relaksasyon eğrileri: 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%4, 5)%6, 6)%8, 7)%10, 8)%12, 9)%14	184
Şekil 4.15 Farklı ilk uzama değerlerinde Azerbaycan ipek fiberlerinin kalıcı deformasyonları (a): 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%6, 5)%8, 6)%10, 7)%12, 8)%14.; (b) $t=240$ s.'deki kalıcı deformasyonların ilk uzama değerleriyle değişimi	186
Şekil 4.16 Azerbaycan ipek fiberlerinin farklı ilk uzama seviyelerinde relaksasyon modüllerinin ile değişim eğrileri: a)kalıcı deformasyonlar varken, b)kalıcı deformasyonlar çıkartıldığında: 1) %1, 2) %2, 3) %3, 4) %4, 5) %6, 6) %8, 7) %10, 8) %12, 9) %14	187
Şekil 4.17 Oda şartlarında testlerden önce 1 saat su içinde tutulan Bursa ipek fiberlerinin farklı ilk uzama değerlerinde gerilim relaksasyon (a) ve kalıcı deformasyon eğrileri (b): 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%4, 5)%6, 6)%8, 7)%10, 8)%12	188
Şekil 4.18 Bursa ipek fiberlerinin ilk uzama değerlerinde kalıcı deformasyonların son değerlerinin bağımlılığı; 1) işlem görmemiş örnek; 2) 1 saat su içinde tutulan örnek	189
Şekil 4.19 Testlerden önce 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek fiberlerinin farklı ilk uzama seviyelerinde, (a)gerilim relaksasyon ve (b) relaksasyon modülü eğrileri: 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%6, 5)%8, 6)%10, 7)%14, 8)%16, 9)%19	190
Şekil 4.20 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek fiberlerinin farklı ilk uzama seviyelerinde kalıcı deformasyonların zamanla değişimi: 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%6, 5)%8, 6)%10, 7)%12, 8)%14, 9)%16, 10)%19	191
Şekil 4.21 Azerbaycan ipek fiberlerinin kalıcı deformasyonların son değerlerinin ilk uzama değerlerine bağımlılığı; 1) işlem görmemiş örnek; 2) 1 saat su içinde tutulan örnek	192
Şekil 5.1 Farklı gerilim seviyelerinde siyah yün fiberlerin sünme (I) ve iyileşme eğrileri (II): 1) 68,06 MPa, 2) 98,76 MPa, 3) 126,72 MPa, 4) 147,90 MPa, 5) 157,81 MPa, 6) 172,99 MPa, 7) 178,02 MPa, 8) 187,36 MPa	196
Şekil 5.2 Oda şartlarında siyah yün fiberlerinin farklı gerilim seviyelerinde iyileşmenin 30. dakikasındaki kalıcı deformasyon değerlerinin, sünme sonunda elde edilen uzama değerlerine bağlılığını gösteren eğri	198
Şekil 5.3 Oda şartlarında farklı gerilim seviyelerinde siyah yün fiberlerin sünme-uyumu	

(creep compliance) ile $\log(t/t_1)$ eğrileri: 1)68,06 MPa, 2) 98,76 MPa, 3) 126,72 MPa, 4) 147,90 MPa, 5) 157,81 MPa, 6) 172,99 MPa, 7) 178,02 MPa, 8) 187,36 MPa.....	199
Şekil 5.4 Siyah yün fiberlerin farklı gerilim değerlerinde ve $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sünme (I) ve iyileşme (II) eğrileri: 1) 74,49 MPa, 2) 82,03 MPa, 3) 89,32 MPa, 4) 124,77 MPa, 5) 133,16 MPa, 6) 142,81 MPa, 7) 147,981 MPa, 8) 161,29 MPa, 9)165,54 MPa.....	201
Şekil 5.5 Siyah yün fiberlerinin sünme sürecini takiben iyileşme sürecinin 30.dakikasında elde edilen kalıcı deformasyonların oda sıcaklığında (1) ve $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki değerlerinin sünme sonunda elde edilen uzama değerleriyle değişim eğrisinin (2) karşılaştırılması	203
Şekil 5.6 Farklı gerilim seviyelerinde $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de siyah yün fiberlerinin sünme uyumu eğrileri: 1) 74,49 MPa, 2) 82,03 MPa, 3) 89,32 MPa, 4) 124,77 MPa, 5) 133,16 MPa, 6) 142,81 MPa, 7) 147,981 MPa, 8) 161,29 MPa, 9)165,54 MPa	204
Şekil 5.7 Farklı gerilim seviyelerinde oda sıcaklığında Bursa ipek fiberlerinin sünme (I) ve iyileşme (II) eğrileri: 1)142,31 MPa, 2)184,11 MPa, 3)209,78 MPa, 4)278,18 MPa, 5)358,72 MPa, 6)382,57 MPa, 7)407,07 MPa, 8)461,45 MPa, 9)546,54 MPa, 10)596, 49 MPa	205
Şekil 5.8 Oda şartlarında Bursa ipek fiberlerin iyileşme süreçlerinden elde edilen kalıcı deformasyonların son değerlerinin sünmede elde edilen son uzama değerlerine bağlılık eğrisi	207
Şekil 5.9 Farklı uzama seviyelerinde Bursa ipek fiberlerinin sünme uyumu ve $\log(t/t_1)$ eğrileri: 1)142,31 MPa, 2) 84,11 MPa, 3)209,78 MPa, 4)278,18 MPa, 5)358,72 MPa, 6)407,07 MPa 7)461,45 MPa	208
Şekil 5.10 Farklı gerilim seviyelerinde $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de Bursa ipek fiberlerinin sünme (I) ve iyileşme (II) eğrileri: 1) 141,88 MPa, 2) 192,74 MPa, 3) 222,16 MPa, 4) 273,89 MPa, 5) 343,40 MPa, 6) 371,14 MPa, 7) 396,53 MPa, 8) 445,02 MPa	209
Şekil 5.11 Bursa ipek fiberlerinin oda sıcaklığında (I) ve $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de (II) farklı gerilim değerlerinde iyileşme sürecinin $t=30.$ dakikasında elde edilen kalıcı deformasyonların sünmenin son noktası olarak alınan uzama değerlerine göre değişimi.....	211
Şekil 5.12 $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de farklı gerilim seviyelerinde Bursa ipek fiberlerinin kripiplans ile $\log(t/t_1)$ eğrileri: 1)141,88 MPa, 2)192,74 MPa, 3)273,89 MPa, 4)371,14 MPa, 5)445,02 MPa.....	211

Şekil 5.13 Farklı gerilim seviyelerinde $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de naylon 6.6'nın sünme (I) ve iyileşme (II) eğrileri: 1) 0,16 GPa, 2) 0,24 GPa, 3) 0,34 GPa, 4) 0,6 GPa, 5) 0,64 GPa, 6) 0,68 GPa (Tsobkallo, 2002).....	212
Şekil 5.14 Farklı gerilim seviyelerinde $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de Kapron-2'nin sünme (I) ve iyileşme (II) eğrileri: 1)0,08 GPa, 2)0,12 GPa, 3)0,24 GPa, 4)0,32 GPa, 5)0,42 GPa, 6)0,48 GPa, 7)0,6 GPa (Tsobkallo, 2002).....	214
Şekil 5.15 $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de naylon 6.6 (I) ve Kapron-2 (II) fiber (iplik şeklinde) örneklerinin kalıcı deformasyonların sünme sürecinde oluşan uzama değerlerine bağlılığı (Tsobkallo, 2002).....	215
Şekil 5.16 Farklı sıcaklıklarda Kapron-2 örnekleri için kalıcı deformasyonların uzamalara bağlı değişimi: 1) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2) $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3) $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, 4) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Tsobkallo, 2002)	216

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 1.1 Proteinlerde bulunan 20 amino asitin yapısı (Zubay vd., 1995)	4
Çizelge 1.2 İpek fibroini ve yün keratininde yan gruplar (Morton ve Hearle, 1997).....	10
Çizelge 1.3 Bombyx mori, s.c. ricini, a.pernyi, a.yamamai ipek fibroinlerin ve bombyx mori ipek serisinin amino asit bileşenleri (%mol) (Asakura ve Zhao, 2001).....	20
Çizelge 1.4 Hindistan ipek fiberleinde, kalın (c) ve ince (f) fiberleri için kristal oranları ve yoğunluk verileri (Parantez içindeki değerler ortalama değerleri temsil etmektedir) (Rajkhowa vd., 2000)	21
Çizelge 1.5 Bazı fiberlerin çekme özellikleri (Morton ve Hearle, 1997)	27
Çizelge 1.6 Havada ve su içinde sabit, %40 /dk uzama hızında çevrimsel (cyclic) uzama ve serbest bırakmaya maruz kalan fiberlerin elastik iyileşme değerleri (Lucas vd., 1955)	51
Çizelge 1.7 Farklı fibroinlerin yüze tutunma (adsorpsiyon) şartlarıyla elde edilen nem miktarı (moisture regain) (Lucas vd., 1955).....	52
Çizelge 2.1 Tezde kullanılan Fiberlerin ortalama çapları.....	57
Çizelge 3.1 Çalışılan yün ve saç fiberlerin bazı mekanik özellikleri	70
Çizelge 3.2 Siyah yün fiberlerin, oda şartlarında (T=20°C ; %65 B.N) 10 dk. Gerilim-relaksasyon ve 10 dk. iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen bazı mekanik değerler	74
Çizelge 3.3 Oda şartlarında ϵ =%34 uzatılıp 1 gün serbest bırakılan siyah yün fiberlerin 10 dk. Gerilim relaksasyon (gevşeme) ve 10 dk. İyileşme süreçlerinden sonra elde edilen bazı mekanik değerleri	81
Çizelge 3.4 Siyah yün fiberlerin su işleminden sonra mekanik özelliklerindeki değişimler ...	84
Çizelge 3.5 Afyon yün fiberlerinin mekanik özelliklere ait değerlerin değişimi	84
Çizelge 3.6 Karadeniz yün fiberlerine suyun etkisinden sonra mekanik özelliklerin değişimi	86
Çizelge 3.7 Toros yün fiberlerine su etkisinden sonra mekanik özelliklerinin değişimi	87
Çizelge 3.8 Saç fiberlerine suyun etkisinden sonra mekanik özelliklerinin değişimi	87
Çizelge 3.9 1 saat su içinde tutulan siyah yün fiberlerin 10 dk. gerilim-relaksasyon ve 10 dk iyileşme süreçlerinden sonra gerilim-uzama eğrilerinden elde edilen mekanik değerler	97
Çizelge 3.10 Farklı sıcaklıklarda test edilen siyah yün fiberlerin mekanik özellikleri	99
Çizelge 3.11 Farklı sıcaklıklarda test edilen Afyon yün fiberlerin mekanik özellikleri	100
Çizelge 3.12 Farklı sıcaklıklarda test edilen Karadeniz yün fiberlerin çekme özellikleri.....	101
Çizelge 3.13 Farklı sıcaklıklarda test edilen Balıkesir yün fiberlerin mekanik özellikleri	102

Çizelge 3.14 Farklı Sürelerde, farklı ısı ve su işlemlerine maruz kalan siyah yün fiberlerin bazı çekme özellikleri	104
Çizelge 3.15 Farklı Sürelerde, farklı ısı ve su işlemlerine maruz kalan Afyon yün fiberlerin bazı çekme özellikleri	105
Çizelge 3.16 Farklı Sürelerde, farklı ısı işlemlerine maruz kalan Balıkesir yün fiberlerin bazı çekme özellikleri	106
Çizelge 3.17 Çalışılan ipek fiberlerin bazı mekanik özellikleri	108
Çizelge 3.18 Oda şartlarında Bursa ipek fiberlerinin 4 dk gerilim relaksasyon ve 4 dk iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen bazı mekanik özellikler	112
Çizelge 3.19 Oda şartlarında Azerbaycan ipek fiberlerinin 4 dk gerilim relaksasyon ve 4 dk iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen bazı mekanik özellikler	113
Çizelge 3.20 İpek filamentlerinin su işleminden sonra mekanik değerlerindeki değişimler ..	116
Çizelge 3.21 Su işleminden sonra Azerbaycan ipek fiberlerin mekanik özelliklerindeki değişimler	117
Çizelge 3.22 Su işleminden sonra Bursa ipek fiberlerin mekanik özellikleri	118
Çizelge 3.23 1 saat su içinde tutulan Bursa İpek fiberlerin daha sonra oda şartlarında gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen çekme değerlerindeki değişimler	122
Çizelge 3.24 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek fiberlerin daha sonra oda şartlarında gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen mekanik değerleri	125
Çizelge 3.25 Farklı sıcaklıklarda test edilen ipek filamentinin mekanik özelliklerine ait değerlerdeki değişimler	127
Çizelge 3.26 Farklı sıcaklıklarda test edilen Bursa ipek fibelerin çekme değerlerindeki değişimler	128
Çizelge 3.27 Farklı sıcaklıklarda test edilen Azerbaycan ipek fiberlerinin çekme özelliklerine ait değerlerin değişimleri	130
Çizelge 3.28 İpek filamentlerin farklı sıcaklık işlemlerinden sonra çekme özelliklerine ait değerlerin değişimleri	131
Çizelge 3.29 Bursa ipek fiberlerin farklı sıcaklık ve su işlemlerinden sonra çekme özelliklerine ait değerlerin değişimleri	133
Çizelge 3.30 Proteinlerin karakteristik infrared amit bantları (Stuart B., 1996)	135
Çizelge 3.31 Siyah yün fiberlerin karakteristik bantları ve absorbansları	142
Çizelge 3.32 siyah yün fiberlerin karakteristik bantlarını ve soğurulmaları	144
Çizelge 3.33 Karadeniz yün fiberlerin karakteristik bantları ve soğurulmaları	146

Çizelge 3.34 Bursa ipek fiberlerin (iplik şeklinde) karakteristik bantlarını ve soğurulmaları	149
Çizelge 4.1 Farklı ilk uzama seviyelerinde hesaplanan relaksasyon zamanları	179
Çizelge 4.2 Bazı hesaplanan ve deneysel E_{et} değerlerinin karşılaştırılması	180
Çizelge 4.3 Farklı ilk uzama değerleri uygulanmasından sonra 240 s'deki ipek fiberlerinin relaksasyona uğramış gerilim yüzde değerleri	183
Çizelge 4.4 Farklı ilk uzama değerlerinden sonra Bursa ipek fiberlerin $t=240$ s.'deki relaksasyona uğramış gerilim değerlerinin yüzdeleri	188
Çizelge 4.5 Farklı ilk uzama değerlerinden sonra Azerbaycan ipek fiberlerin $t=240$ s.'deki relaksasyona uğramış gerilim değerlerinin yüzdeleri	190
Çizelge 5.1 Farklı gerilim seviyelerinde siyah yün fiberlerin deformasyonunun farklı bileşenlerinin değişimi	197
Çizelge 5.2 $T=100$ °C'de farklı gerilim seviyelerinde siyah yün fiberlerin deformasyonunun farklı bileşenlerinin değişimi	201
Çizelge 5.3 Oda şartlarında farklı gerilim seviyelerinde Bursa ipek fiberlerin deformasyonunun bileşenlerinin değişimi	206
Çizelge 5.4 Kaynaklardan alınan elastik iyileşme değerleriyle bizim hesapladığımız değerlerin karşılaştırılması	208
Çizelge 5.5 $T=100$ °C'de, farklı gerilim seviyelerinde Bursa ipek fiberlerin deformasyon bileşenlerinin değişimi	210

ÖNSÖZ

Bu tez çalışmamda, tezimi yöneten ve elinden gelen yardımı esirgemeyen 1. tez danışmanı hocam sayın Doç. Dr. Vilayet Alekberov'a ve Rusya'nın St. Petersburg şehrinde, St. Petersburg Teknoloji ve Dizayn Devlet Üniversitesinin Malzemelerin Direnci Bölümünde yaptığım çalışmaları yöneten, tezin şekillenmesine deneysel ve teorik açıdan elinden gelen bütün gayreti gösteren 2. tez danışmanım sayın Prof. Dr. Ekaterina S. Tsobkallo'ya çok teşekkür ederim.

Rusyadaki tez çalışmamı destekleyen, bu olanağı bana sağlayan öncelikle eski Bölüm Başkanımız sayın Prof.Dr. Emel Çıngı'ya, Bölümümüze ve Dekanımız sayın Prof. Dr. Metin Subaşı'ya ve aynı zamanda St.Petersburg'da gruplarında deneysel çalışma olanağı sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen, Malzemelerin Direnci Bölümü'nün başkanı sayın Prof. Dr. V.G. Tiranov'a çok teşekkür ederim.

Tezde Gerilim-relaksasyon süreçlerinin incelenmesinde yardımcı olan, matematik modellemesini yapan sayın Prof. Dr. A.M. Stalyevich'e teşekkürlerimi borç bilirim.

Tezin deneysel çalışmalarında laboratuardaki deneysel cihazların kullanılmasında bana her zaman yardımcı olan arkadaşım Dr.Oleg N. Stolyarov'a, tezdeki FT-IR spektroskopisi ile ilgili deneyleri yapan ve yorumlanmasında bize yardımcı olan arkadaşım Svetlana P.Phoshkina'ya çok teşekkür ederim.

Tezin yazım aşamasında ihtiyaç duyduğumda laboratuvarlarındaki imkanları kullanmama izin veren hocam sayın Doç.Dr. Çetin Taşseven ve grubundaki değerli arkadaşlarıma, tezle ilgili bazı belgeleri ve hesaplamaları St. Petersburg'da bulunduğu sürede temin eden ve bana ulaşmasına yardımcı olan değerli arkadaşım Arş. Gör. Altan Bozdoğan'a, ve tezin düzeltilmesinde ve yazımında bana her zaman yardımcı olan değerli arkadaşım Diana M. Darvish'e ayrıca çok teşekkür ederim. Ayrıca ismini sayamadığım fakat tezde emeği geçen herkese çok teşekkür ederim.

Beni maddi ve manevi açıdan her zaman destekleyen aileme teşekkürü borç bilir şükranlarımı sunarım.

ÖZET

Doğal poliamit fiberler özellikle tekstil endüstrisinde, mühendislikte ve tıpta önemli kullanım alanlarına sahiptir. Daha iyi özellikli fiberden yapılmış malzemeler üretmek ve onların performanslarını arttırmak kullanım koşullarına bağlı olarak bu fiberlerin mekanik özelliklerinin nasıl değiştiğini belirlemeyi gerektirir. Yün ve ipeğin mekanik özelliklerini anlamaya yönelik birçok çalışma olmasına rağmen yine de bu fiberlerin tamamıyla incelenmediği görülmektedir.

Bu tezde, ilk uzama, sıcaklık ve su gibi farklı etkilerden sonra alfa-keratin (yün ve saç) ve ipek fiberlerinin mekanik özellikleri incelenmiştir. Alfa-keratin fiberleri %16-%24 bölgesinde ilk uzatıldıktan sonra alfa-beta konformasyon geçişlerinden dolayı ipek fiberlerinkine benzer gerilim-uzama eğrileri göstermektedir. %32'den büyük ilk uzama değerleri sentetik poliamit fiberlerin gerilim-uzama eğrilerine benzerliğe yol açmaktadır. Bu fiberlerde gözlenen yeni geçişler naylon ve kapron fiberlerinin gerilim-uzama davranışlarıyla karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Yüksek ilk uzama değerlerinin ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinde daha yüksek gerilim değerlerine yol açtığı ve %8'den büyük değerler için 2. bir geçişin ortaya çıktığı gözlenmiştir.

Su etkisinden sonra yün ve ipek fiberleri daha düşük kırılma gerilimleri ve daha yüksek elastik özellikleri göstermiştir. Burada, alfa-keratin fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinde kaynaklarda daha önce gözlenmemiş yeni bir geçiş ortaya çıkmıştır. Termal etkiden dolayı bu fiberlerin mekanik özelliklerinde önemli derecede kötüleşme 150 °C'den daha büyük sıcaklıklarda ısıtmadan sonra görülmüştür. Fiberler artan ısıtma süresiyle daha kötü mekanik özellikler göstermişlerdir.

Gerilim-relaksasyon ve sünme-iyileşme süreçleri detaylı olarak incelenmiştir. Yün fiberlerinin, 0-%10 aralığındaki ilk uzama değerleri için lineer olmayan viskoelastik ve %10'dan büyük uzama değerleri için lineer viskoelastik davranışa sahip olduğu görülmüştür. Yün fiberlerinin lineer olmayan viskoelastik bölgesinde uzun sürelerde relaksasyon modülünün tahmini ve relaksasyon davranışı için matematik model önerilmiştir.

Anahtar Kelimeler: alfa-keratini, yün, ipek, konformasyon geçişi, mikrofibril, gerilim, uzama, gerilim relaksasyonu, sünme.

ABSTRACT

Natural polyamide fibres have important application fields especially in textile industry, engineering and medicine. To produce fibrous materials with higher characteristics and improve their performances requires determining how the mechanical properties of these fibres change depending on usage conditions. Although there are a lot of researches to understand the mechanical characteristics of wool and silk fibres but still it is seen these fibres were not investigated completely.

In this thesis, the mechanical characteristics of alpha-keratin (wool and hair) and silk fibres after different effects such as preliminary stretching, temperature, and water were investigated. It was shown that after the alpha-keratin fibres were pre-extended in the region of 16% to 24% they show similar stress-strain curves of silk fibres due to alpha-beta conformational transitions. Pre-extension more than 32% leads to similarity to the stress-strain curves of synthetic polyamide fibres. New transitions observed on these fibres were interpreted by comparing with stress-strain behaviour of nylon and kapron fibres. It was seen that preliminary stretching effect on mechanical properties of silk fibres depends on extension level either. It was observed higher pre-extension level leads to higher stress values and a second transition appears for pre-extension more than 8% on the stress-strain curve.

After water effect, wool and silk fibres show lower breaking stress and higher elastic properties. Here, a new transition which has not been observed in the literature before appears on the stress-strain curves of alpha-keratin fibres. Important decrease on mechanical properties of these fibres due to thermal effects is seen after heating more than 150 °C. With increasing time of heating, the fibres show worse mechanical characteristics.

The stress-relaxation and creep-recovery processes are investigated in detail. It was seen that wool fibres have nonlinear viscoelastic in the preliminary extension region of 0 to 10% and linear viscoelastic behaviour for extension more than 10%. Mathematical model for estimating of relaxation modulus and behaviour of wool fibres in the nonlinear region for long time was proposed.

Keywords: alpha-keratin, wool, silk, conformational transition, microfibril, stress, strain, stress relaxation, creep.

1. GENEL BİLGİLER VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALARIN İNCELENMESİ

1.1 Giriş

Fiberler ya da fiberlerden üretilmiş malzemeler günlük yaşantımızda önemli kullanım alanlarına sahiptir. İster sentetik ister doğal fiberler sadece giyim amaçlı kullanımlara sahip değildirler, aynı zamanda teknik ve tekstil endüstrisinde de büyük kullanım alanlarına sahiptirler. Bunlardan doğal fiberler, özellikle doğal poliamit fiberler insanoğlunun uzun yıllardır devamlı kullandığı ve günlük yaşantıda vazgeçemediği birçok malzemenin temelini oluşturmaktadır. Sentetik poliamit fiberler ise özellikle yüksek dayanım, katılık ve ısıya karşı dirençlerinden dolayı hem teknik hem de tekstil amaçlı olarak güçlendirici elementler olarak da geniş kullanım alanlarına sahiptirler. İster doğal ister sentetik poliamit fiberler olsun, bunların mekanik özelliklerini daha iyileştirmek ve mekanik özellikleri arasında benzerlikler bulmak bunların tüketicinin ihtiyacını daha iyi karşılayacak malzemeler üretmek açısından oldukça önemlidir.

Tekstil endüstrisinde bu tür fiberleri işleme sürecinde mekanik özelliklerini değiştirebilecek sıcaklık, nem ve uzama gibi farklı faktörlerin etkisi altında kalacağı bilinmektedir ve mekanik özelliklerin değişimlerini incelemek önem taşımaktadır.

Kaynaklarda doğal ve sentetik poliamit fiberlerin mekanik özelliklerini anlamaya yönelik bir çok çalışma olmasına rağmen, özellikle doğal poliamit fiberlerin mekanik özelliklerini açıklayan geçerli bir modelin ortaya koyulamadığı görülmektedir. Bunun yanında kaynaklarda doğal poliamit fiberlerin (yün ve ipek) gerilim-relaksasyon ve iyileşme ve sünme-iyileşme süreçleri ve bu süreçlerin mekanik özelliklerini nasıl etkilediğine dair çok fazla bir bilgi yoktur. Fakat bu tür süreçleri ve mekanik özelliklerdeki değişimleri incelemek tekstil endüstrisi için çok önemlidir ve fiberlerin yapısını anlamak için daha fazla bilgi vermesi açısından oldukça önem taşımaktadır.

Amaçlar

Bu çalışmanın amacı:

- Sıcaklık, su ve ilk uzama gibi farklı faktörlerin etkisinden sonra yün ve ipek gibi doğal poliamit fiberlerin mekanik özelliklerini incelemek ve mekanik özelliklerin değişimleriyle yapısal değişimler arasındaki ilişkiyi yorumlamak.

- Doğal poliamit fiberlerin moleküler konformasyon geçişlerini incelemek ve bu geçişlerin doğasını anlamak için sentetik poliamit fiberlerde (naylon ve kapron) gözlenen geçişlerle karşılaştırmak.
- Doğal poliamit fiberlerin gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerini incelemek ve bu süreçlerin mekanik özellikleri ve yapıyı nasıl değiştirdiğini anlamak.
- Yün fiberlerin gerilim-relaksasyon süreçlerinden sonra relaksasyon süreçlerinin matematik modelini tanımlamak.
- Yün ve ipek fiberlerin sünme ve iyileşme süreçlerini inceleyerek sentetik poliamit fiberlerin sünme ve iyileşme özellikleriyle karşılaştırmak.
- Doğal poliamit fiberlerin farklı faktörlerden sonra elastik iyileşmesini kısa sürelerde incelemek, kalıcı deformasyonları tahmin etmek ve bunların yapısal değişimlerle ilişkilerini açıklamaktır.

1.2 Doğal ve Sentetik Poliamit Fiberlerin Yapısı

Fiber olarak sınıflandırılan malzemelerin büyük bir kısmı doğal ve sentetik, organik ve inorganik ürünleri içerir. Naylon ve selüloz asetatı gibi fiber olarak kullanılan bazı polimerler aynı zamanda plastik olarak da kullanılmaktadır. Bir maddenin fiber olarak sınıflandırılması onun diğer özelliklerinden daha fazla şekline bağlıdır. Bir fiberin ortak tanımı onun uzunluğunun çapının en azından 100 katına sahip olmasını gerektirir. Doğal fiberler arasında pamuk, yün ve (flax) uzunlukları çaplarının 1000-3000 katı olduğu bilinir ve jute ramie kenevir gibi kaba fiberler çaplarının 100-1000 katı uzunluğa sahiplerdir. Sentetik fiberler üretildikleri için arzu edilen (uzunluk/çap) oranlarında kullanılabilirler. Sentetik fiberlerin kimyasal bileşimi ve molekül konformasyonlarına göre poliamit, polyester, akrilik, poliolefinler v.b gibi bazı gruplara ayrılırlar. Bu gruplar içinde naylon 6, naylon 6,6, kevlar ve fenilon gibi poliamit fiberler yün ve ipek gibi doğal poliamit fiberlere benzer şekilde ana zincirlerinde aynı gruplara (amit bağlarına) sahiptir. Ancak bu fiberler bizimde detaylı olarak göreceğimiz gibi farklı molekül konformasyonlarına sahiplerdir.

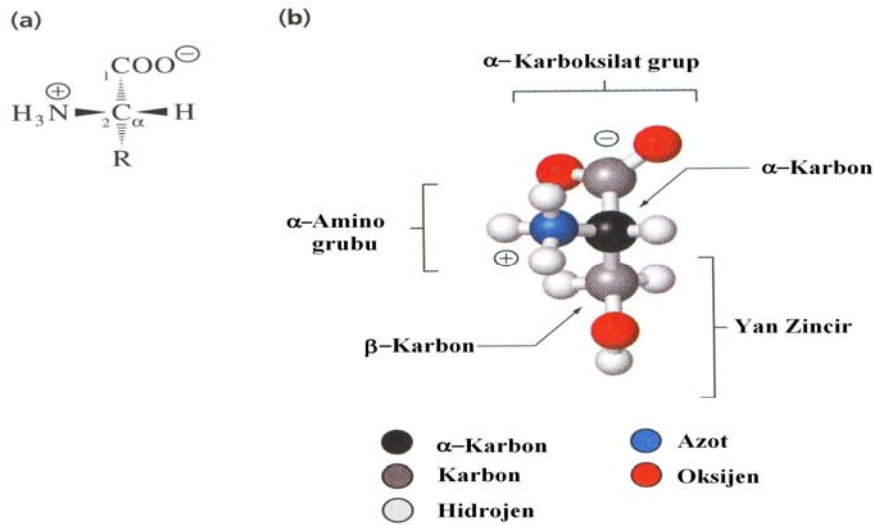
1.2.1 Poliamit fiberlerin molekül yapısı

Yukarıda bahsettiğimiz gibi doğal ve sentetik fiberler bizim de detaylı olarak inceleyeceğimiz farklı yapı ve morfolojiye sahip olmasına rağmen hem sentetik hem de doğal poliamit fiberler ana zincirlerinde aynı temel birim yani peptit bağına sahiptir. Bu fiberlerin mekanik özelliklerini anlamak ve moleküler değişimler temelinde karşılaştırma yapabilmek için molekül yapıları açık bir şekilde anlaşılmalıdır. Aşağıdaki kısımlarda poliamit fiberlerde

molekül yapıları, makromoleküllerin etkileşimleri ve morfolojiyi detaylı olarak inceleyeceğiz.

1.2.1.1 Doğal poliamit fiberlerin (yün, ipek) molekül yapısı

Fibril proteinler ailesinden doğal poliamit fiberler lineer polimerler ya da zincirler ve aminoasitleri içeren makromoleküllerdir. Bilindiği gibi aynı zamanda bütün organizmalar protein molekülleri dizileri için yapısal bloklar olarak aynı 20 aminoasit kullanırlar. Çizelge 1.1’de görülen bu 20 aminoasit sık sık ortak ya da standart aminoasitler olarak bilinir. (Zubay vd., 1995). Bir proteinin birincil yapısı bir polipeptit zincirini oluşturmak için kovalent bağlı aminoasitlerin bir dizisidir. Bu bir proteinin lineer ya da tek boyulu yapısını tarif eder. 20 ortak aminoasit α -aminoasitleri olarak adlandırılır çünkü, bunlar bir amino grubu ve C-2 yani α karbon atomu olarak bilinen bu C-2 ye bağlanmış bir asidik karboksil grubuna sahiptir. Bunlara ilaveten bir H atomu ve bir yan zincir α karbonuna bağlıdır. Ortak olarak –R olarak gösterilen yan zincirler her bir aminoasit için farklıdır. Şekil 1.1a aminoasitin genel yapısını göstermektedir



Şekil 1.1 Nötr pH değerinde L-aminoasitin 2 gösterimi:(a) genel yapısı (b)serinin (R grubu - CH_2OH) şematik gösterimi (Horton vd., 2006)

Şekil 1.1’de temsili olarak bir aminoasit yan zincir olarak CH_2OH grubuna sahip serin aminoasitini göstermektedir. Nötr pH değerinde amino grubu protonlaşmıştır ($-\text{NH}_3^+$) ve karboksil grubu iyonlaşmıştır ($-\text{COO}^-$).

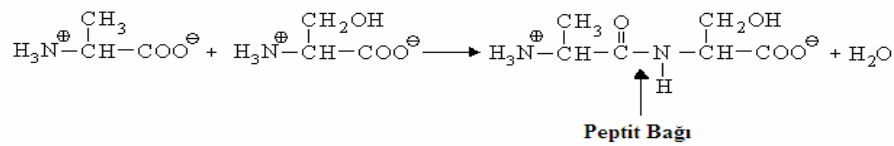
Onların net yükleri 0 olmasına rağmen fizyolojik pH değeri 7.4’te aminoasitler dipol iyonlarıdır. Amino asitler bir amino asitin α karboksil grubu ile diğer amino asitin α amino

grubuyla yoğunlaşma ile bir zincirde birbirlerine bağlanırlar. Böylece bu amino asitler arasında oluşan bağlantı peptit bağı olarak adlanan ikincil amit bağıdır.

Çizelge 1.1 Proteinlerde bulunan 20 amino asitin yapısı (Zubay vd., 1995)

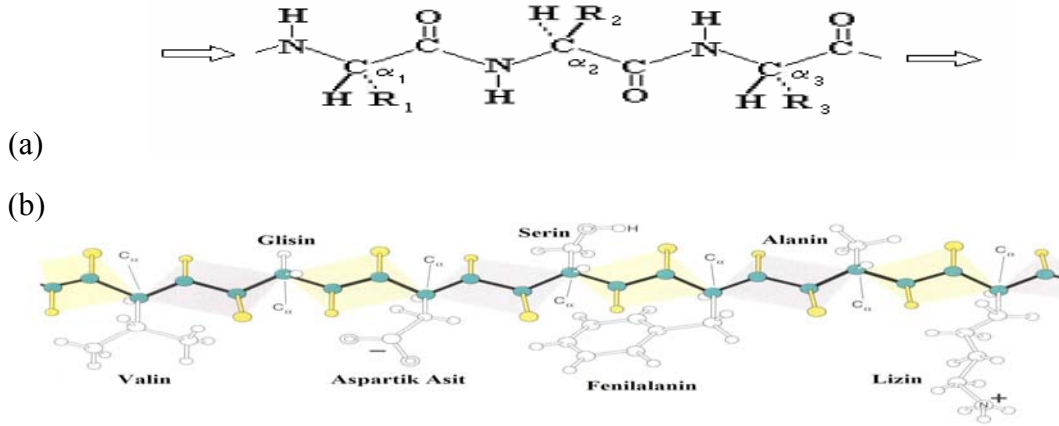
Grup I. Apolar R grublu Amino Asitler		Grup II. Yüksüz Polar R Grublu Amino Asitler		Grup III. Yüklü R Grublu Amino Asitler	
R Grupları	Ortak Grup	R Grupları	Ortak Grup	R Grupları	Ortak Grup
Alanine Ala A M_r 89 ^a		Glycine Gly G M_r 75		Aspartic acid Asp D M_r 133	
Valine Val V M_r 117		Serine Ser S M_r 105		Glutamic acid Glu E M_r 147	
Leucine Leu L M_r 131		Threonine Thr T M_r 119		Lysine Lys K M_r 146	
Isoleucine Ile I M_r 131		Cysteine Cys C M_r 121		Arginine Arg R M_r 174	
Proline Pro P M_r 115		Tyrosine Tyr Y M_r 181		Histidine (at pH 6.0) His H M_r 155	
Phenylalanine Phe F M_r 165		Asparagine Asn N M_r 132			
Tryptophan Trp W M_r 204		Glutamine Gln Q M_r 146			
Methionine Met M M_r 149					

Bu oluşum şekil 1.2’de görülmektedir. Burada reaksiyonda yoğunlaşan amino asitlerden bir su molekülü kaybolur. Bir polipeptit zincirinin iskeleti peptit bağlarıyla birleştirilmiş tekrar eden NC α -C birimlerinden oluşmaktadır.(şekil 1.3) Ana zincire bağlı atomlar amit hidrojenleri karbonil oksijenleri ve α karbonlarına bağlı çeşitli yan zincirlerdir.



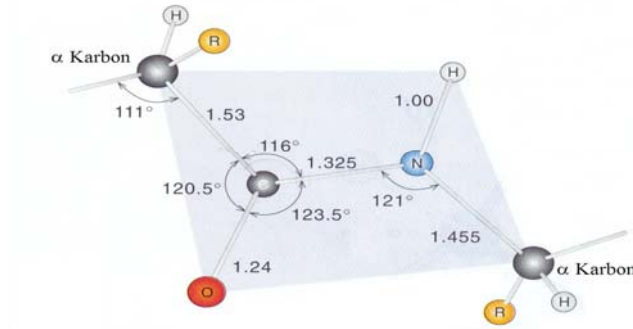
Şekil 1.2 Bir peptit (amit) bağının oluşumu (Horthon vd., 1993)

Doğal ya da sentetik poliamit fiberlerinin mekanik özelliklerini araştırmak ve anlamak için öncelikle polipeptit zincirindeki polipeptit grubunun doğasına dönme ve molekül konformasyonunu kısaca incelemeliyiz. Bir peptit bağlantısında sadece iki atom değil aynı zamanda onların 4 bağlantıda bulunduğu atom yani karbonil O atomu, amit H atomu ve 2 α karbon atomu içermektedir. Bu 6 atom peptit grubunu oluşturmaktadır.

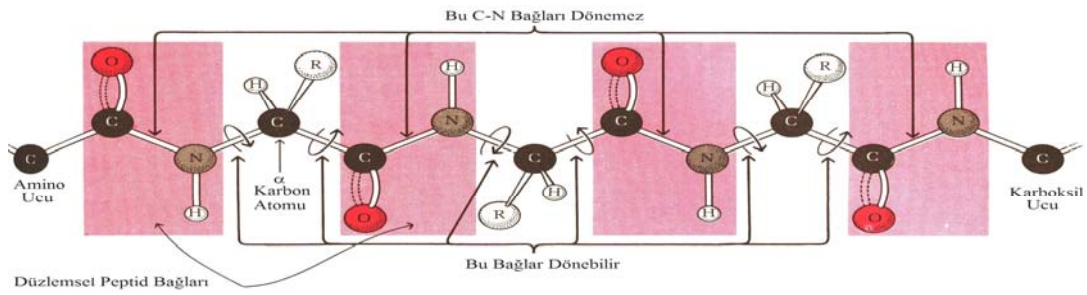


Şekil 1.3 Bir polipeptit zincirinin genel yapısı (a) oklar N ucundan C ucuna doğru yönelimi göstermektedir, (b) iskeleti renkli görünen ve yan aminoasit grupları dışarıya doğru olan bir polipeptit zinciri (Horton vd., 1993; Zubay vd., 1995)

Amino asit kristalleri üzerinde yapılan ölçümler ve Linus Pauling ve R.B. Corey tarafından 1939 yılında x ışınları kırınımı metodu yardımıyla basit 2 peptit ve 3 peptitin üzerinde yapılan deneyler her bir molekülün 3 boyutlu kesin yapısını ve özellikle peptit bağının kendi yapısını ortaya çıkarmıştır (Lehninger 1972). Buradaki en önemli sonuç bir peptit grubunun karbonil karbon-azot bağı tipik karbon-azot tek bağından daha kısa fakat tipik karbon-azot çifte bağından uzundur. Bu bağı %40 çifte bağ karakterine sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Bu sebepten dolayı bu bağ serbestçe dönmemektedir. Burada, oksijen azottan daha elektronegatif olduğu için peptid bağlarının lokalleşmemiş elektronları oksijene doğru kaymaktadır. Böylece peptid grubu polar (kutuplaşmış) olmaktadır. Karbonil oksijen kısmi bir negatif yüke sahiptir ve hidrojen bağlarında hidrojen alıcısı gibi davranır. Diğer taraftan azot kısmi bir pozitif yüke sahiptir ve sonuçta zayıf asitler $-NH$ grubu H bağlarında hidrojen verici gibi davranır. Şekil 1.4'de ise peptid bağını oluşturan 4 atom ve iki α -karbon atomu bir düzlemde kaldığı peptid grubunun boyutları görülmektedir. Bir Peptit zincirinin iskeleti şekil 1.5'de görüldüğü gibi metilen grupları ($-CHR$) ile ayrılan göreceli olarak katı olan düzlemlerin bir dizisi olarak resmedilebilir. Burada da görüldüğü gibi peptid bağlarının çifte bağ karakteri C-N bağı etrafında serbestçe dönebilmeyi engelleyecek yeterlidir. Fakat, N- C_α bağı ve C_α -C bağları etrafında dönme meydana gelebilmektedir.



Şekil 1.4 Peptit bağının ve civarındaki bağlantıların boyutları. C-N bağının uzunluğu 1,325 Å C-N tek bağının uzunluğu, 1,47 Å'den daha küçüktür. Merkezi C-N bağı çift bağ karakterine sahip olduğu için bu düzlem katı olma eğilimindedir (Zubay vd., 1995)



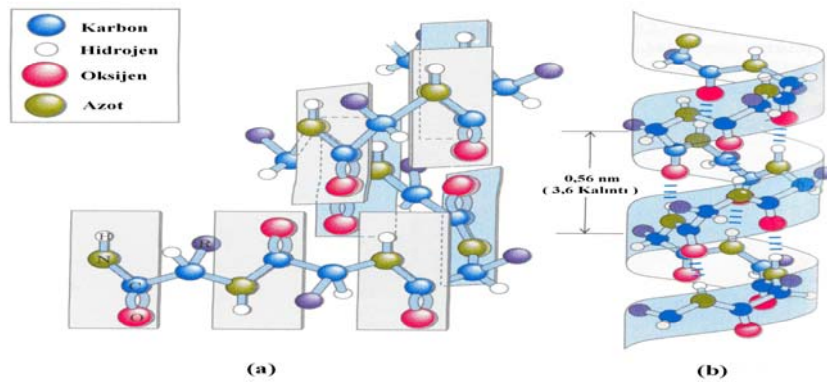
Şekil 1.5 Peptit zinciri iskeletinde limitli dönme: her üçüncü bağ katıdır ve düzlemsel peptid gruplarında C-N bağları dönememektedir (Lehninger, 1972)

Fizyolojik şartlar altında protein ana konformasyonu denilen tek bir kararlı şekli almaktadır. Proteinlerde konformasyon esnekliği (bükülebilirliği) şekil 1.5'de görüldüğü gibi, bir polipeptit zincirindeki katı peptit gruplarını birleştiren, N-C_α ve C_α-C bağları etrafındaki dönmelerle sağlanmaktadır.

Diğer taraftan bir polipeptit zincirindeki peptit bağının boyutları ve konfigürasyonlarının yanında, bir protein makromolekülünün 3 boyutlu yapısını tanımlayan bazı konformasyonlar vardır. Bu konformasyonlar bizim de inceleyeceğimiz gibi özellikle doğal poliamid fiberlerin ana yapılarını oluşturduğu için böyle molekül konformasyonlarını anlamak oldukça önemlidir. Temel 2 konformasyon, α-helis ve β-tabaka (sayfa) yapısı gibi ana konformasyonlar hakkında x-ışınlarına kırınimleri çalışmalarına dayanan uzun ve eski bir hikaye vardır.

Saç ve yün gibi keratin fiberlerin x-ışınları kırınımı çalışmaları 1930'lu yıllara, Astbury ve çalışma arkadaşlarının oldukça gerilmiş yün veya saç fiberlerinde iki farklı kırınım deseninin gözlemlenebileceğini rapor ettikleri zamana dayanmaktadır. Meridyende 5,1 Å ve ekvatorda 9,8

A karakteristik kırınım spotlarına sahip ilk yapı α -keratin olarak adlandırılır, 4,65 Å ve 9,8 Å ekvatorunda karakteristik spotlarına sahip diğer yapı ise β -keratin olarak adlandırılmıştır (Cao vd., 1999). Aynı zamanda Pauling ve Corey (Lehninger vd, 1993) peptid bağları ve onların özel boyutlarından dolayı oluşan kısıtlamaları altında bir polipeptit zincirinin büküleceği yada katlanabileceği mümkün yolları incelemiştirler. Özellikle α -keratinde 5,0 ve 5,5 Å'lük tekrar eden birimleri açıklayan konformasyonları araştırmışlardır. Şekil 1.6'da görülen en basit düzenleme, yani α -helis yapısını bulmuşlardır. Yünün korteksinde mikrofibrillerde temel birimi oluşturan α -helis olarak adlanan bu yapıda her bir dönmeye 3,6 amino asit kalıntısı vardır. Amino asitlerin R grupları oldukça sıkı helis formundan dışarı doğru uzanmaktadır.



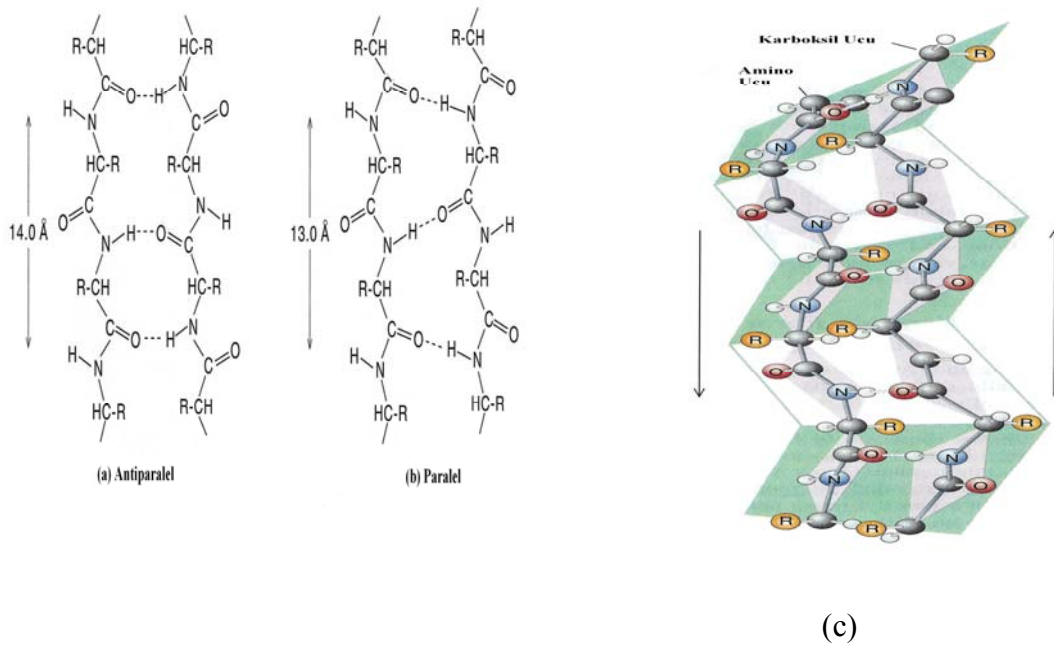
Şekil 1.6 Sağa doğru dönen α -helisin yapısı (a): katı peptid bağlarının düzlemleri helisin uzun eksenine paraleldir. Helis içi hidrojen bağlarının gösterimi (b): tekrar eden birim, α -helisin 1 tek dönüşü olan, 3,6 kalıntı yüksekliğidir (Lehninger vd., 1993)

Böyle bir yapıda helisin bir tek dönüşü eksen boyunca yaklaşık 5,6 Å olarak uzanmakta ve α -keratin fiberlerin x-ışınları analizinde gözlenen 5,0-5,5 Å periyodikliğine oldukça yakın bir şekilde karşılık gelmektedir. Bu sarmalda, x-ışınları kırınımı desenlerinde küçük periyodiklik, 1,5 Å'e karşılık gelen kalıntı başına boşluk 1,5 Å'dür. α -helis düzeni tekrar eden dönmeler arasında molekül içi hidrojen bağının oluşumuna izin verdiği için, bu düzen diğer mümkün sarmal ya da helis düzenlemelerinden daha mümkün görülmektedir. α -heliste şekil 1.6'de görüldüğü gibi, her bir hidrojen bağı bir peptid bağlantısının elektronegatif N atomuna tutulmuş H atomu ile onun gerisinde 4. amino asitin karbonil grubunun oksijen atomu arasında oluşmaktadır. H bağlarının elektrik vektörleri hemen hemen maksimum bağ dayanaklığı verecek şekilde yönlenmektedirler.

En önemli sonuç ise her peptid bağının hidrojen bağının oluşumuna katkıda bulunması ve sistemin böylece maksimum hidrojen bağlı olması gerçeğidir. Böylece, özellikle yün ve saç fiberlerinde nem, sıcaklık, yük v.b. dış faktörlerin altında fiberin davranışını belirlemede

böyle hidrojen bağları çok önemli olduğu gerçeği görülmektedir. Bir α -helis oluşurken amino asitleri ya L- (sola doğru dönen) yada D (sağa doğru dönen) -amino asitlerden oluşmaktadır, çünkü helis bu ikisinin karışımı olan peptid zincirinden oluşamaz. Genel olarak fibril α -keratinlerin (saç, yün, boynuz, tırnak, deri v.b) sağa doğru dönen α -helis düzeninde paralel polipeptit zincirlerinden oluştuğu kabul edilmektedir.

Bunların temelinde, Pauling ve Corey (Cao vd., 1999) helis molekül zincirlerinin bir birleşik helis, yani 3'lü bir iplik ya da 7'li bir kablo şeklinde yapıyı oluşturmak için büküleceklerini önermişlerdir. Bu düşünceler temelinde, Freaser v.d. (Cao vd., 1999) bizimde daha sonra tartışacağımız mikrofibrillerin yada modern terminolojide orta filament (intermediate filament) olarak kullanılan yapı için 2 model oluşturmuşlardır. Bu α -helis konformasyonunun yanı sıra, Pauling ve Corey tarafından önerilen diğer bir ikincil yapı yani karbonil oksijenler ve amit hidrojenleri arasındaki hidrojen bağları ile kararlı olan uzatılmış polipeptit zincirlerin β -tabaka (sayfa) yapısı vardır (Lehninger, 1972).

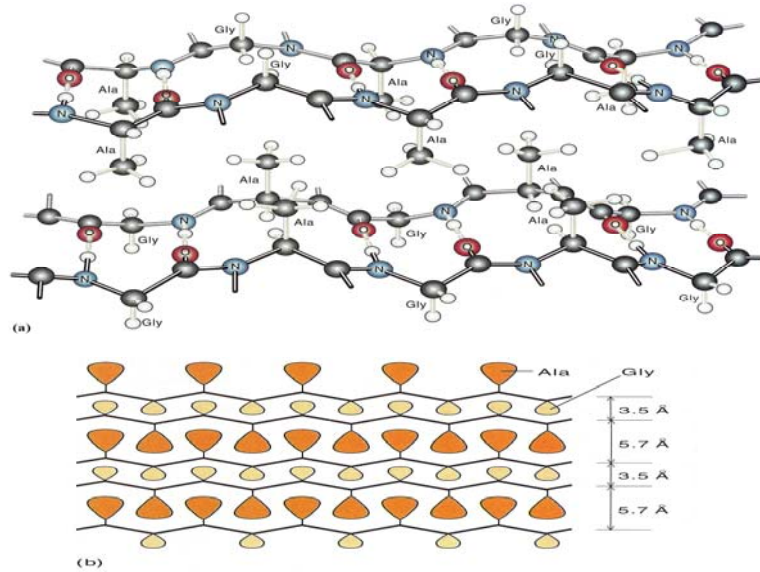


Şekil 1.7 β -sayfa yapısının şekli: (a) antiparalel ve (b) paralel β -sayfası. (c) zincirler arasında hidrojen bağlarıyla tamamiyle uzatılmış 2 yada daha fazla polipeptit zincirinden oluşmuş antiparalel β -sayfa yapısı (Zubay vd., 1995)

Buharlama işlemi süresince α -helislerini normalde kararlı halde tutan molekül içi hidrojen bağlarının ısı kırılmasından dolayı α -keratinden β -keratin yapısına, yani daha uzatılmış polipeptid zincirin zig-zag konformasyonuna geçişin olduğu gösterilmiştir. Bunu β -konformasyonu olarak isimlendirmişlerdir. β -konformasyonunda paralel zincirler moleküller

arası hidrojen bağlarıyla çapraz bağlı tabaka sayfaları olarak adlanan yapıları oluştururlar. Bütün peptit bağlantıları bu çapraz bağlanmaya katkıda bulunduğundan dolayı yapıya çok büyük kararlılık vermektedirler. Bu bağlar komşu iki ya da daha fazla polipeptit zincirini bağlayabilirler. Şekil 1.7'de görüldüğü gibi bu hidrojen bağları aynı N-'den C-'ucu yönünde ilerleyen paralel (şekil 1.7b) ya da N-'den C- ucu yönünde ters yönde ilerleyen (şekil 1.7a) antiparalel uzatılmış polipeptit zincirlerine hemen hemen diktirler.

Burada, fibril proteinlerin kırınım desenlerinde gözlenen 13 Å ve 14 Å uzatılmış polipeptit zincirin yönünde tekrar eden kısımları göstermektedir. Uzatılmış β -sayfa yapısı tamamıyla düzlemsel olmamasına rağmen, peptit grupları arasındaki bağ açılarından dolayı hafifçe tabakalaşmıştır. Yan zincirler ise alternatif olarak sayfanın düzleminin yukarısında ve aşağısında olacak şekilde yönlenmişlerdir. Özellikle ipek fibroini böyle konformasyonda bu tür yapı için önemli bir örnek olarak görünmektedir. Bombyx mori ipek böceğinin ürettiği fibril protein ipek fibroini, şekil 1.8'de görülen antiparalel β -sayfa düzeninde düzenlenmiş polipeptit zincirlerinden oluşmaktadır. Marsh vd. (Takahashi vd., 1991) ilk defa doğal Bombyx mori ipek fibroini fiberinin fiber kırınımı üzerindeki çalışmalara dayanarak bir anti paralel β -sayfası modelini öne sürmüştür.



Şekil 1.8 İpeğin 3 boyutlu gösterimi (a) ve bir sayfanın yan grupları ve üst üste binmiş sayfaların yapıları (b) (Zubay vd., 1995)

Anti paralel sayfa yapılarının düzenli bir formunu içeren bu yapı bu güne kadar kabul edilmiştir. Onlar bu tür bir yapı için antiparalel polar sayfa moleküllerini önermişlerdir. Fakat bizim de ilerde göreceğimiz gibi bu yapının yerini alacak bazı sayfa yapısı modelleri vardır.

Şekil 1.8’de görülen bu yapıda ipek böceği fiberinde glisin-alanin kristal tekrarlarından oluşan β -sayfaları asimetrik, yani bir yüzeyde alanil metil grupları (sayfanın bu yüzeyinde aynı zamanda bazı serin kalıntıları da vardır) ile aynı sayfanın diğer yüzeyinde ise glisin kalıntılarında hidrojen atomları vardır.

Çizelge 1.2 İpek fibroini ve yün keratininde yan gruplar (Morton ve Hearle, 1997)

Tipi	Yan grup	Amino asit	100 g proteinde amino asit oranları (g olarak)	
			İpek Fibroini	Yün keratini
Etkisiz	-H	Glisin	43.8	6.5
	-CH ₃	Alanin	26.4	4.1
	-CH(CH ₃) ₂	Valin	3.2	5.5
	-CH ₂ ·CH(CH ₃) ₂	Leusin	0.8	9.7
	-CH(CH ₃)·CH ₂ ·CH ₃	Izoleusin	1.37	-
	-CH ₂ ·C ₆ H ₅	Fenilalanin	1.5	1.6
Asidik	-CH ₂ ·COOH ₂ N	Aspartik Asit	3.0	7.27
	-CH ₂ ·CH ₂ ·COOH ₂ N	Glutamik Acit	2.03	16.0
Bazik	-CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·NH ₂	Lizin	0.88	2.5
	-(CH ₂) ₃ ·NH·C(NH)NH ₂	Arginin	1.05	8.6
Hidroksil	$ \begin{array}{c} \text{N:CH} \\ \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{C:CH} \text{---} \text{NH} \end{array} $	Histidin	0.47	0.7
	-CH ₂ OH	Serin	12.6	9.5
	-CH(OH)·CH ₃	Troin	1.5	6.6
	-CH ₂ ·C ₆ H ₄ OH	Tirozin	10.6	6.1
Halka	$ \begin{array}{c} \text{---CH}_2 \text{---} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array} $	Prolin	1.5	7.2
Double Miscellaneous	-CH ₂ ·S·S·CH ₂ -	Sistin	-	11.8
	-CH ₂ ·CH ₂ ·S·CH ₃	Metionin	-	0.35
	$ \begin{array}{c} \text{---CH}_2 \text{---} \text{C} \text{---} \\ \quad \\ \text{CH} \quad \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \\ \\ \text{NH} \end{array} $	Triptopan	-	0.7

Şekil 1.8’de verilenlere benzer şekilde olan düzenlemede, glisinde alternatif sayfalar arası boşluk 3,70 Å ve alaninde etkileşen sayfalar arası mesafe 5,27 Å olarak verilmektedir (Kaplan, 1998). Molekül konformasyonlarına ilaveten, bir çok yazar (Nakamae vd., 1985; Viney, 1997; Rajkhowa vd., 2000; Asakura ve Zao, 2001; Riguerio vd., 2002; Zhang vd., 2002) ipek fibroinin amino asit sırası (birincil yapı) hakkında hemen hemen aynı düşünceye sahiptirler. Kristal bölgede ipek fibroinin amino asit sırası, ilk olarak $(-GA-)_n$ olarak tahmin edilen, $(-GAGAGS-)_n$ şeklindedir.

Bombyx Mori ipek fibroinin kimyasal bileşiminin %73 mol’ünün glisin (G) ve alanin (A) içeriklerinin toplamı ve diğer amino asitler Serin %12,2 mol, Y, %4,8 mol, ve V %2,5 mol olduğu görülmektedir. Burada yaklaşık olarak %90 molü oluşturan 4 amino asit G, A, S, ve Y’ dir. Bu yüzden ipek fibroinin karakteri orijinal olarak G ve A kalıntılarının varlığından dolayıdır. G, A, ve S amino asitlerini 3:2:1 mol oranında içermektedir (Asakura ve Zao, 2001; Zhang vd., 2002). Bunun yanında, Çizelge 1.2’ye baktığımızda ipek fibroini ve yün keratinini oluşturan benzer amino asit oranları görülmektedir.

Çizelge 1.2’de kimyasal bileşimleri ve yapıların karşılaştırılmasından bu iki fiber türünün konformasyonları arasındaki farklılıklara ilaveten kolayca α -keratinlerin komşu peptit zincirleri arasında –S-S- çapraz bağları sağlayan bir çok sistin kalıntılarını içerdiği görülmektedir. Bunlar α -keratinlerine önemli bir kararlılık ve dayanıklılık vermektedir. Bunun tersine, ipek fibroini ise hemen hemen böyle hiçbir –S-S- çapraz bağlarını içermez. Ancak, bazı yazarlar (Takahashi vd., 1999) ipek fibroinin kristalin kısmıyla ilgili olduğu düşünülmeyen bazı hafif zincirleri bağlayan bazı –S-S- bağlarından bahsetmektedirler.

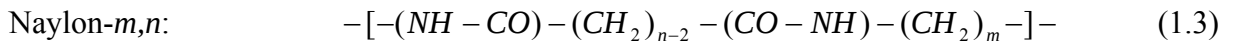
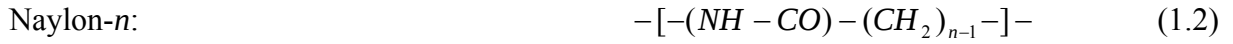
1.2.1.2 Sentetik poliamit fiberlerin molekül yapısı

Sentetik fiberler arasında, sentetik poliamit fiberler yapılarında makromoleküllerin katılığını yada esnekliği belirleyecek tekrar eden monomer birimlerinden oluşmaktadır. Ana zincirdeki moleküllere bağlı olarak, sentetik poliamit fiberler katı, yarı-katı veya esnek zincirlere sahip olabilirler. Fakat hepsi monomer birimlerini ya da bir monomer içinde moleküleri bağlayan amit bağlarına sahiptirler. Fenilon, SVM ve terlon gibi sentetik poliamit fiberler ana zincirlerinde aromatik gruplara sahiptirler ve böylece oldukça katıdırlar. Ancak, Kapron, naylon 6, ve naylon 6,6 gibi sentetik poliamit fiberler ise esnek olanlarıdır. Alifatik poliamitlerde aşağıda görülen amit grupları ana zincirde yer almaktadır:

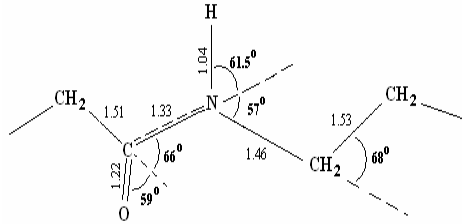


Bu yapıda R_1 poliamit ailesinde hidrojen atomudur. R_2 ise $(CH_2)_{n-1}$ $n-1=0,1,2,3,\dots$ temsil etmektedir. Nylon 6 için, bu $(CH_2)_5$.

Nylon polimerler peptid birimleriyle (NH-CO) ayrılmış ya paralel ya da anti paralel olan polietilen (CH_2) segmentlerinden oluşmuştur (Dasgupta vd., 1996). Kimyasal formülleri

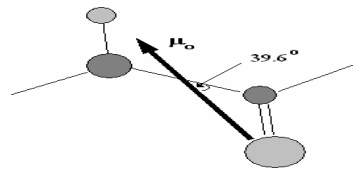


Gibi yazılabilir. Peptid birimleri naylona onun önemli özelliklerini veren polimer zincirleri arasında hidrojen bağlanmayı sağlama özelliği vermektedir



Şekil 1.9 Amit grubu ve n-naylonun bir zinciri boyunca hemen yanındaki komşuluğu (Aharoni, 1995)

Amit grubunun geometrik boyut parametreleri ve valans açılarıyla komşu ana zincir bağları şekil 1.9'da görülmektedir. Bu şekilde n-naylonun ($n \geq 4$) amit grubu onun trans konformasyonunda görülmektedir.

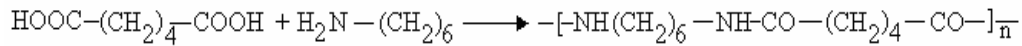


Şekil 1.10 Trans konformasyonda amit grubunda sürekli bir dipol momentinin yönü (Aharoni, 1995)

Ortak trans konformasyonunda amit grubunun sürekli dipol momentinin yönü merkezi NH-CO amit bağına göreceli olarak $39,6^\circ$ eğik olduğu şekil 1.12'de görülmektedir. N-naylonların

ana zincirleri bir helis formunda düzenlenirse, o zaman dipol momentleri tek bir yönde yönelirler ve büyük bir toplam kutuplaşabilirlik elde edilebilir. Böyle toplam kutuplaşabilirlik bütün amit dipollerinin göreceli olarak düz sayfalarda var olduğu ve aynı yönde yönlendiği, $n=5,7,9,11,13$ olan n -nylonların belirli kristal şekillerinde ölçülmüştür.

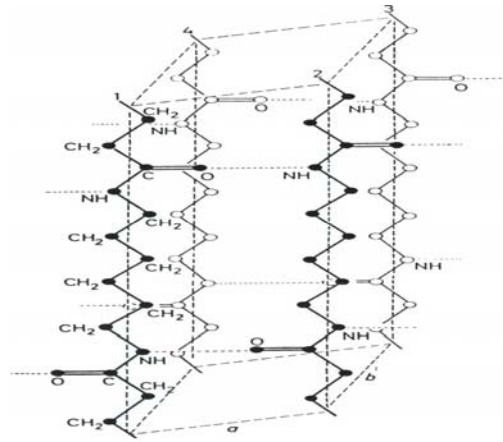
Diğer taraftan, çok önemli iki poliamit fiberleri olan nylon 6 ve nylon 6,6 fiberleri zincir boyunca aynı oranlarda aynı grupları içerirler. Nylon 6 (polikaprokam) doğrusal ana zincirlerinde tekrar eden $-[NH-(CH_2)_5-CO-]_n$ birimlerine sahiptir (Aharoni, 1995). Nylon 6,6 ise iki amin (daimine) ve bir karboksilik asitten aşağıdaki reaksiyonla türetilir:



Adipik asit (6 karbon atomu) Hekzametilen diamin

(1.4)

Tekrar eden birimi göz önüne aldığımızda, nylon 6'da tekrar eden birimin uzunluğu nylon 6,6'ın tekrar eden biriminin uzunluğunun yarısı olduğu anlaşılır. Fiziksel bakış açısı ile, bu moleküllerin önemli özellikleri tekrar eden ve alternatif olarak var olan $-CH_2-$ ve $-CONH-$ gruplarıdır.



Şekil 1.11 α -nylon 6,6' nın kristal yapısı (Morton ve Hearle, 1997)

38 atomlu Nylon 6,6 da uzun tekrar eden birim 1,7 nm kristal paketlenmesinde herhangi bir yanlış eşleşme olması durumunda düzensiz bölgelere yol açacağı anlamını vermektedir.

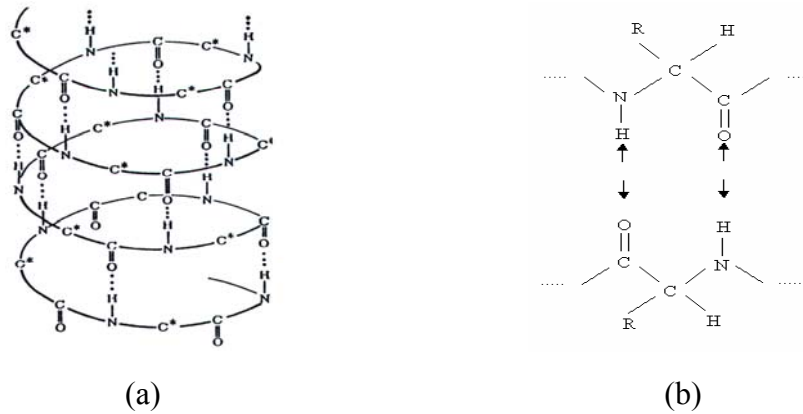
Bireysel kristaller sadece boyutları :1,7; 3,4; 5,1; 6,8; 5,5;10,2;.....nm olan kısıtlı bölgelerde meydana gelmektedir. $-CH_2-$ dizisi oda sıcaklığında esnektir ve sadece komşularıyla zayıf etkileşmeye sahiptir. Diğer taraftan, $-CO \cdot NH-$ grupları birbirlerini hidrojen bağlarıyla güçlü bir şekilde çekmektedir. Bu kuvvetlerin etkisi altında, poliamit kristalleşir. Nylon 6,6 için tipik kristal hücresi şekil 1.11'de görülmektedir. Böyle düzenli birimleri oluşturmak için,

molekül etkileşimlerinde düşünerek, açıkça hidrojen bağlarının bütün n-naylonların katı hal davranışlarında önemli bir rol oynadığı açıkça bilinmektedir. Genel olarak, poliamitlerde H-bağlarının geometrisi, yani N-H...O mesafesi ve C=O eksenine bütün poliamitler için sabit değildir ve bir poliamitten diğerine ve bir kristal formundan diğer kristal formuna az bir miktarda olsa değişim göstermektedir.

1.2.1.3 Poliamit fiberlerde moleküller arası bağlar ve etkileşimler

Doğal poliamit fiberlerde, 20 farklı amino asitlerin bazılarının makromoleküllerin kimyasal bileşiminde katkıda bulunmaktadır. Doğal olarak meydana gelen bu 20 farklı amino asit ve yan grupları çizelge 1.1’de listelenmişti ve çizelge 1.2 ise bunların yün keratini ve ipek fibroinin yapısında olanlarının tahmini oranlarını verilmişti. Bunların proteinler için yaklaşık değerler olduğu fark edilmelidir, çünkü bu proteinlerin kimyasal bileşimleri bir fiberden diğerine ve hatta fiberin bir kısmından diğerine farklılık gösterebilir.

Yapısal bakış açısı ile molekül içi ya da moleküller arası bağları oluşturmak üzere komşu makromoleküller arasında çeşitli çapraz bağ ve etkileşimler vardır. Sentetik ve doğal poliamit fiberlerinde, bütün bu çapraz bağlantılar ve bağlar fiberin oluşumunu belirlemede önemli rol oynamaktadır. Bu bağlar ve etkileşimler kısaca aşağıdaki gibidir.



Şekil 1.12 Zincir içi (a) ve zincirler arası (b) hidrojen bağları oluşumu (Başer, 1992; Hearle, 2000)

a) Hidrojen Bağları:

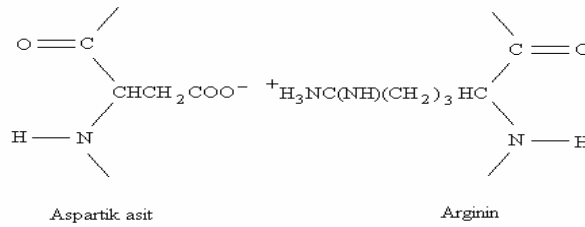
Hidrojen bağları, α -helis yapısında olduğu gibi, -NH- ve -CO- grupları arasında ya komşu zincirleri bağlayan ya da aynı zincir içinde amino asit kalıntıları bağlayacak şekilde oluşurlar. Aynı zamanda hidrojen atomları yan zincirlerde olan hidroksil grupları arasında da oluşabilir. Zincirler arası ve zincir içi hidrojen bağlarının oluşumu şekil 1.12’de gösterilmiştir.

b) Tuz Köprüleri:

Hem yünün hem de ipeğin yapısında aspartik asit, glutamik asit gibi asidik ve lizin, arginin ve düşük miktarda histidin gibi bazik yan zincirlerin varlığından dolayı, komşu zincirleri elektorstatik kuvvetlerle tutan tuz köprüleri bu gruplar arasında meydana gelebilir. Tipik bir örneği ise aşağıdaki şekil 1.13’de verilmiştir. Bu tür bir etkileşme adından da anlaşılacağı gibi iyonik bir karaktere sahiptir.

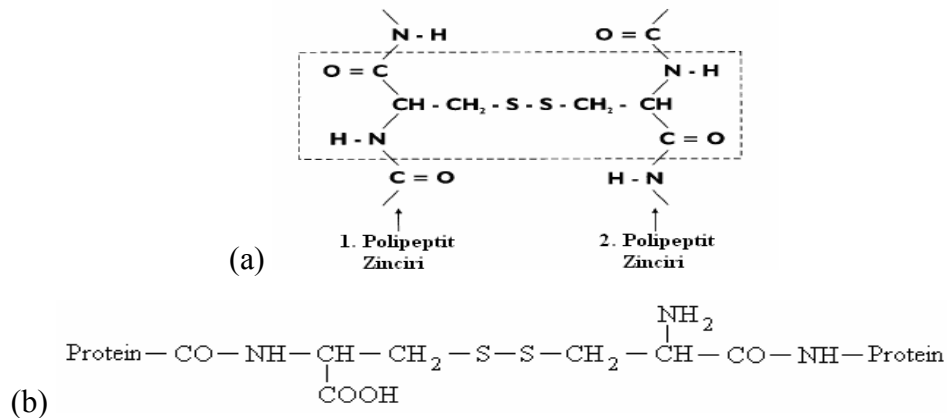
c) Sistin Bağlantısı:

iki sistein amino asitinden meydana gelen sistin bağlantısı zincir içi ya da komşu zincirler arasında çapraz bağlanma şeklinde bir kovalent bağı oluşturacaktır.



Şekil 1.13 2 polipeptit zincirin asidik ve bazik yan grupları arasında tuz bağlantısının oluşumu (Hearle, 2000)

Bu zincirler arasında oluştuğunda, bir çok zincir molekülünü tek bir molekül ağına dönderecektir. Bu bağlantı şekil 1.14’da gösterilmiştir. Bu bağlanma, α -keratin fiberleri içinde ana kovalent etkileşmesini temsil etmektedir.



Şekil 1.14 Kovalent bağla 1 ve 2 polipeptit zincirlerini bağlayan iki amino asit sistein kalıntılarının bağlanmasının şematik gösterimi (a) ve zincir içi bağ olarak sistin bağlantısı (b) (Feughelman, 2002; Başer, 1992)

d) Van der Waals Etkileşimleri:

Van der Waals etkileşimleri zayıftır ve belirli değildir. Çekici ve itici etkileşimler arasındaki denge atomik boyutları ve ortalama mesafeyi belirler ve birçok atom böyle kovalent olmayan etkileşimlere katkıda bulunur. Van der Waals kuvvetleri, moleküller arasındaki mesafenin 7. katı ile orantılı şekilde daha zayıf olduğu için bunlar kısa mesafeli kuvvetlerdir ve moleküller arasındaki mesafenin 0,1 nm olduğu yerde yaklaşık 1 kJ/mol değerinin altına düşebilmektedir (Aharoni, 1997).

1.2.2 Poliamit fiberlerin süpermolekül yapısı ve morfolojisi

Doğasına göre poliamit fiberleri iki grupta, yani doğal ve sentetik olarak gruplandırmıştık. Bunlar arasında doğal poliamit fiberler, yün ve saç gibi hayvan derilerinden ve ipek ve örümcek fiberleri gibi hayvansal ürünlerden üretilir ve oldukça uzayabilen fiberlerdir. Önceki kısımlarda çok kısa olarak değindiğimiz gibi farklı molekül yapılarına sahiptirler ve doğasına göre fiberin genel yapısı ya da oluşumu değişmektedir. İlerleyen kısımlarda göreceğimiz gibi yün ve ipek fiberleri çok karışık süpermolekül yapılarına ve morfolojiye sahiptirler.

Diğer taraftan, sentetik poliamit fiberlerden naylon fiberleri (naylon 6, ve naylon 6,6) ve kapron fiberleri yarı kristal fiberlerdir ve hem sentetik hem de doğal poliamit fiberler genelde yönlenmiş kristalin bölgelere sahiptirler ve bunun oranları fiberin tipine, doğasına ve yapısındaki amorf kısımların oranlarına göre değişmektedir. Bu fiberlerin oluşumları yapısal birimler cinsinden açıklanacaktır.

1.2.2.1 Doğal poliamit fiberlerin (yün, ipek) morfolojisi

Bizim üzerinde çalıştığımız yün ve ipek gibi doğal poliamit fiberleri polipeptid molekül zincirlerini içeren doğal poliamit fiberler ailesine ait olmalarına ve sentetik poliamit fiberlerinde de olduğu gibi aynı peptit bağlarına sahip olmalarına rağmen, bizimde göreceğimiz gibi farklı morfolojiye sahiptirler. Daha önce gördüğümüz gibi, yün ve ipek fiberlerin molekül konformasyonları α -helis ve β -sayfa yapılarıydı. Bu tür molekül zincirleri fiberin iç kısımlarını yani genellikle bu fiberlerin kristal bölgelerini oluşturan mikrofibriller ve makrofibrilleri meydana getirmektedirler. Diğer taraftan, bu fiberlerin mekanik karakterlerini belirlemede önemli rol oynayan fiberin içinde bazı amorf bölgelerde vardır.

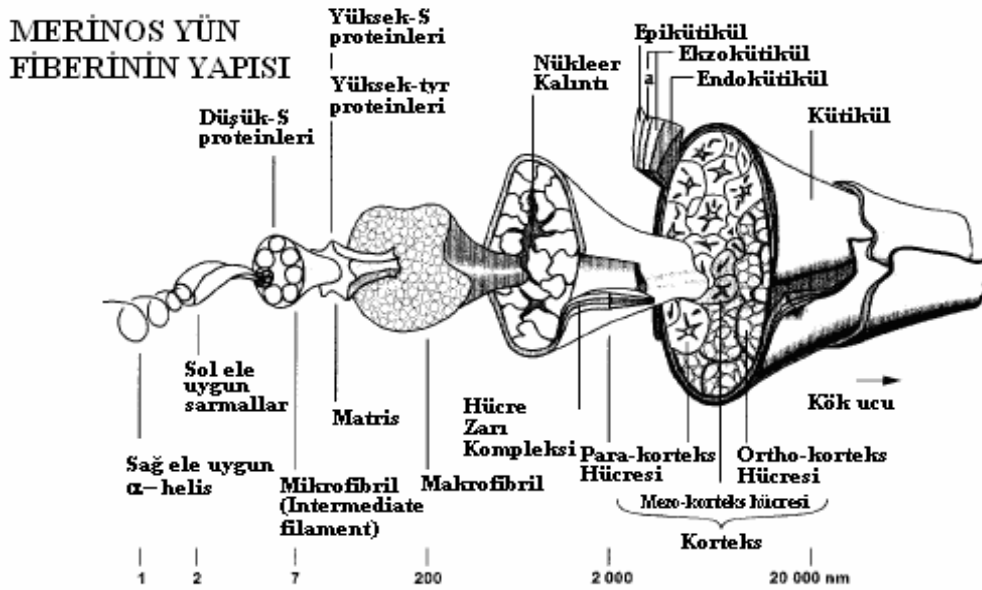
Yün ve ipek fiberlerin mekanik özellikleri ve bunlar arasındaki benzerlikleri ve farklılıkları açıkça anlamak ve incelemek ve aynı zamanda naylon ve kapron gibi sentetik poliamit fiberlerin mekanik özellikleriyle karşılaştırmak için, özellikle bu fiberlerin morfolojisini

detaylı olarak anlamak önem teşkil etmektedir.

1.2.2.1.1 α -Keratin fiberlerin morfolojisi

Birçok yazara göre (Wortmann ve Zahn, 1994; Feughelman, 2002), bütün saçlar ve yünler yapılarında dış kütikül tabakası, korteks gibi temel bileşenlere ilaveten diğer medula, melanin ve nükleer kalıntı gibi düşük miktardaki bileşenlerden oluşmaktadır. Şekil 1.15’de görüldüğü gibi, kütikül yün fiberinin korteksinin ana kısmının üzerindeki kabuk yapısından oluşmaktadır.

Yün fiberlerinde her biri 1 μ m kalınlıkta kabuk tabakaları üst üste binerek fiberin dışını kapatan bir tabakanın kalınlığını sağlar. Bu kabuk yapısı yün ve diğer keratin fiberlerinde keçeleşme sağlamaktadır. Kütikül hücreleri yapısal olarak amorfurlar. Onların fiziksel varlığı boya gibi daha büyük moleküllü yapıların yutulmasına bir bariyer, engel oluşturmaktadır. Yazarlara göre (Wortmann ve Zahn, 1994) kütikül tabakasının fiberin çekirdeği için mekanik koruyucu rolü vardır, fakat genelde yaklaşık %10’luk küçük kütle oranından ve molekül düzenindeki eksiklikten dolayı uzamayla ilgili fiber özelliklerine katkısı çok sınırlıdır.

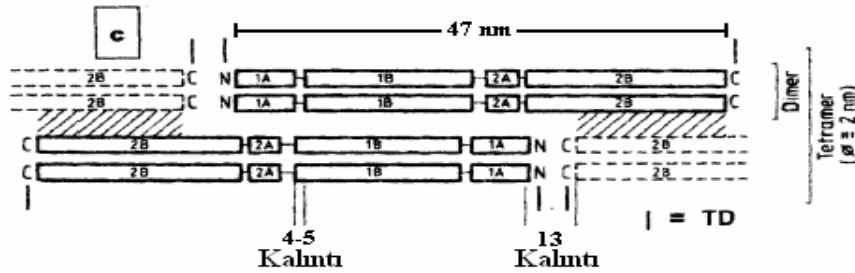


Şekil 1.15 Merinos yün fiberinin yapısını büyütülmüş olarak gösteren kesit alanı diyagramı. H.Roe tarafından Dr. R.D.B. Fraser’in çiziminden üretilmiştir (Feughelman, 2002)

Mekanik olarak α -keratin fiberin en önemli bileşeni, kütikül tabaka yapısı ile kaplanmış fiberin ana parçası olan kortekstir. Fiberin Korteksi, uzunlukları yaklaşık olarak 100 μ m ve düzgün olmayan birkaç mikrometrelik (~5 μ m) kesit alanlı uzatılmış hücrelerden

oluşmaktadır. Yaklaşık 25 nm kalınlıklı bir hücre zarı kompleksi (CMC) her bir hücreyi komşusundan ayırmaktadır ve fiber boyunca sadece tek sürekli malzeme fazı sağlamaktadır.

CMC içindeki bileşenlerin düzeni ile ilgili bilgiler hala spekülasyon ve tartışma konusudur. Korteks hücreleri arasında yapıştırıcı, tutuculuk sağladığı ve böylece uygulanan dış gerilimi bu hücelere ilettiği için, CMC mekanik açıdan önemli bir rol oynamaktadır. CMC korteks tabakasının sadece %6'lık kısmı olduğu için, yün ve diğer α -keratin fiberlerin mekanik özellikleri yani fiberlerin nem miktarı, sıcaklık ve zaman gibi önemli parametreleri açısından davranışlarında bu sürekli korteks hücelere daha büyük öneme sahiptir. Bir elektron mikroskobu altında, korteks hücreleri orijinal olarak mikrofibril olarak bilinen uzun filamentlerden oluştuğu görülmektedir. Bu mikrofibriller, diğer hücre yapılarıyla tutarlı olarak, orta filamentler (intermediate filaments-IFs) olarak adlandırılır. IFs'lerin yapısına yakından baktığımızda, IFs'lerin monomer birimlerini oluşturan dörtlü şekilde düzenlenmiş 8 protofilamentin halka şeklindeki düzenlenmesinden oluşmaktadır. Şekil 1.16'da görülen, bu dörtlü birimin (tetramer) yapısı Steinert ve Pary (Wortmann ve Zahn,1994) tarafından önerilmiştir.



Şekil 1.16 Protofilamenti oluşturan ikili ve dörtlü monomerik birimlerin şematik diyagramı. İkili birimlerin 2B-segmentleri arasında kükürt atomları ile gösterilen etkileşme alanı işaret edilmiştir (Wortmann ve Zahn, 1994)

Burada, IF'nin monomer birimi başlıca α -helisli merkezi bir çubuk yapısından ve helis olmayan C- ve N-ucu bölgelerinden oluşmaktadır (Wortmann ve Zahn, 1994). Merkezi çubuk yaklaşık olarak 47 nm uzunluklu helis kısımlarında 40 amino asit kısımlarından (heptades) oluşmaktadır (Wortmann ve Zahn, 1994). Bu, helis olmayan bağlantılarla bağlı, 22 nm uzunluklu benzer iki yarı kristal bölgelerinden (1 ve 2) oluşmaktadır. Bu kısımlar kendileri helis olmayan zincir segmentleriyle bağlı uzun ve kısa sarmal helis çubuklarından (A ve B) oluşmuştur. 2 monomer bir paralel dimeri oluşturmaktadır. Bu dimerin yapısal bütünlüğü helislerin yan gruplarının sterik etkileşmeleri ve apolar etkileşmeleriyle sağlanmaktadır (Wortmann ve Zahn, 1994). İki dimer ise antiparalel durumda ve 2 nm çaplı

protofilamentin temel yapısı olan dörtlü birimi (tetramer) hafifçe zig zaglı bir biçimde oluşturmaktadır(Wortmann ve Zahn, 1994). Protofilamentlerin yapısı ise B-segmentleri arasında ve özellikle farklı dimerlerin 2B-segmentleri arasında 6 kükürt atomu üzerlerinden iyonik etkileşimlerle kararlı olmaktadır. Bu ise dimerlerin birbirlerine göre kaymasıyla sterik olarak mümkündür. Şekil 1.16'de görülen dörtlü yapıdaki kükürt bağlarının gerçek yerleri şematik olarak işaret edilmiştir ve Steinert ve Parry tarafından önerilmiştir (Wortmann ve Zahn, 1994).

Bu ara filamentler (IFs) bir yün ya da saçın eksenine paralel olarak yönlenmişlerdir. Bu filamentler düzgündür ve yaklaşık 7,3 nm çapına sahiptirler ve ıslak bir fiberde 11 nm aralıklıdır. Her bir korteks hücresinde, bu filamentler makrofibril olarak adlanan yaklaşık 0,5 µm çapında birimlerde bir araya gelerek gruplaşırlar. Her bir makrofibrilde, IFs'ler kükürtle zengin protein matrisi ile birbirlerinden ayrılırlar. IFs'ler bir α-keratininden diğerine boyutlarında bir değişme göstermezken, matrisin hem miktarında hemde kimyasal bileşimlerinde değişim olmaktadır. Herhangi bir makrofibrilde IFs'ler birbirleriyle ilgili ve yakın etkileşimdedirler, böylece bütün makrofibril tek bir mekanik birim gibi davranmaktadır. IFs'ler korteksin kütesinin yaklaşık %50-60'nı temsil etmektedirler. Var olan diğer küçük bileşenler ise medula, melanin ve nükleer kalıntılardır. Medula özelleşmiş bir grup hücredir ve daha kalın α-keratin fiberlerinin eksenleri boyunca sürekli, süreksiz yada parçalara ayrılmış durumda bulunmaktadır. Mekanik olarak bu hücreler boş uzayı temsil ederler ve bu hücreleri içeren fiberlerden, onların kalınlığı, bayağılığı ve düzensiz boya çekmesinden dolayı tekstil endüstrisinde kaçınılır.

Diğer taraftan, melanin ise α-keratin fiberlerinde pigment granülleridir ve mekanik olarak ise 1 µm mertebesi boyutlarında ve tabakalar arasına giren küçük sert parçacıklar olarak davranmaktadırlar. Yine, tekstil endüstrisinde böyle fiberlerden kaçınılır. Melanin, α-keratin fiberinin molekül yapısının herhangi bir kısmını temsil etmez. Orijinal korteks hücrelerinden nükleer kalıntılar ise hacimsel olarak çok küçük bir bileşeni temsil etmektedirler ve α-keratin fiberlerin mekanik özellikleri düşünülürken bunlar ihmal edilmektedir. Bir α-keratinin mekanik özellikleri göz önüne alındıkça, kuru fiber fiber eksenine paralel yönlenmiş ve kükürtçe zengin matris proteini içine gömülmüş uzun IFs'lerden oluştuğu düşünülür.

1.2.2.1.2 İpek fiberlerin morfolojisi

İpekler genelde biyolojik sistemler tarafından üretilen fibril protein polimer salgıları şeklinde tanımlanır. İpekler ipek böceği ve örümcek gibi çeşitli organizmalar tarafından sentezlenir.

Bombyx mori, Atlas, Eri, Tussah, Muga v.b. çeşitli ipek böcekleri vardır. Bunların arasında, dünyada yoğun bir şekilde çalışılan *Bombyx mori* böceği beyaz dut ağacının yapraklarında yaşar. *Bombyx mori* modifiye edilmiş salgı bezlerinin özel bir setinde sentezlenir ve larvanın başında bulunan iplik memeciğinden dışarı alınır. Yazarlara (Asakura ve Zhao, 2001) göre, *bombyx mori*nin yaşam döngüsü yaklaşık 50 gündür.

İpek proteinlerinin ana bileşeni olan fibroin, fibroin jelini kaplayan ve yapıştırıcı olarak davranan diğer bir protein serisin ile birlikte havaya doğru açılır. Her iki proteinde çizelge 1.3’de görülen amino asit bileşenlerine sahiptir. Fibroin jeli sıvı-kristal yapısı ile katı bir duruma dönüşür (Inoue vd., 2000).

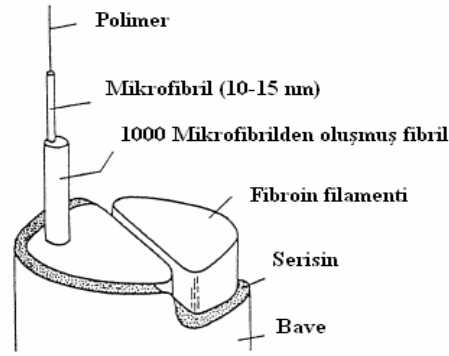
Çizelge 1.3 *Bombyx mori*, *s.c. ricini*, *a.pernyi*, *a.yamamai* ipek fibroinlerin ve *bombyx mori* ipek serisinin amino asit bileşenleri (%mol) (Asakura ve Zhao, 2001)

Amino acids	<i>B. mori</i> fibroin	<i>B. mori</i> sericin	<i>S. c. ricini</i> fibroin	<i>A. pernyi</i> fibroin	<i>A. yamamai</i> fibroin
Gly	42.9	13.5	33.2	26.7	26.1
Ala	30	5.8	48.4	48.1	48.1
Ser	12.2	34	5.5	9.1	9
Tyr	4.8	3.6	4.5	4.1	3.9
Asp	1.9	14.6	2.7	4.2	4.5
Arg	0.5	3.1	1.7	2.9	3.5
His	0.2	1.4	1	0.8	0.8
Glu	1.4	6.2	0.7	0.8	0.7
Lys	0.4	3.5	0.2	0.2	0.1
Val	2.5	2.9	0.4	0.7	0.7
Leu	0.6	0.7	0.3	0.3	0.3
Ile	0.6	0.7	0.4	0.4	0.4
Phe	0.7	0.4	0.2	0.3	0.2
Pro	0.5	0.6	0.4	0.3	0.4
Thr	0.9	8.8	0.5	0.5	0.6
Met	0.1	0.1	Trace	Trace	Trace
Cys	Trace	0.1	Trace	Trace	Trace
Trp	—	—	0.3	0.6	0.7

Çekilmiş lifte, iki fibroin çekirdeği ayrı olarak şekil 1.17’de görülmektedir (Asakura ve Zhao, 2001; Riguerio vd., 2002). Genellikle örümcek ipliği ve ipek böceği kozalarından ipekler güçlü sert kristallerle güçlenmiş amorf esnek zincirli yarı kristal malzeme olarak göz önüne alınır (Kaplan, 1998). Bazı hint ipek fiberlerin x-ışınları kristal oranları ve yoğunlukları çizelge 1.4’de verilmiştir. Birçok ipek, salgı bezlerinde suda çözülebilen protein (ipek I)’den çözülmeyen açılmış fiberler (ipek II) yapısı sürecinde birçok farklı ikincil yapıya sahip olmaktadır. Yazarlara (Inoue vd., 2000; Asakura ve Zhao, 2001;) göre fibroin katı halde iki farklı yapı, yani açılmadan (dönmeden) önce α -formları şeklinde düşünülen ipek I yapısı ve dönmeden sonra yani pek fiberinde β -yapısı şeklinde göz önüne alınan ipek II yapılarını almaktadır.

İpek fiberlerinin çeşitli heterojen bileşenlerinin bağıl oranları, kristalin kısmı yani başlıca tekrar eden Ala-Gly-Ser-Gly-Ala-Gly dizilerin oranı %56, çarpıtılmış, biçimi bozulmuş β -dönüşleri, %18, paralel Alanin kalıntılarına sahip β -sayfası, %13 ve alternatif olarak değişen

Alanin kalıntılarına sahip β -sayfasını oranı ise %25'dir.



Şekil 1.17 İpek ipliğinin (lifi) şematik dokuması (Asakura ve Zhao, 2001)

Kalan %44'lük amorf tirozinle zengin bölge, %22'lik hem bozulmuş β -dönüştürücü kısımlar hem de %22'lik bozulmuş β -sayfa bölgelerini temsil etmektedir (Asakura ve Zhao, 2001). Bombyx mori ipek fibroinin ipek I yapısından ipek II yapısına değişimler özellikle (Gly-Ser-Gly-Ala-Gly)_n dizisinde olmaktadır.

Çizelge 1.4 Hindistan ipek fiberleinde, kalın (c) ve ince (f) fiberleri için kristal oranları ve yoğunluk verileri (Parantez içindeki değerler ortalama değerleri temsil etmektedir) (Rajkhowa vd., 2000)

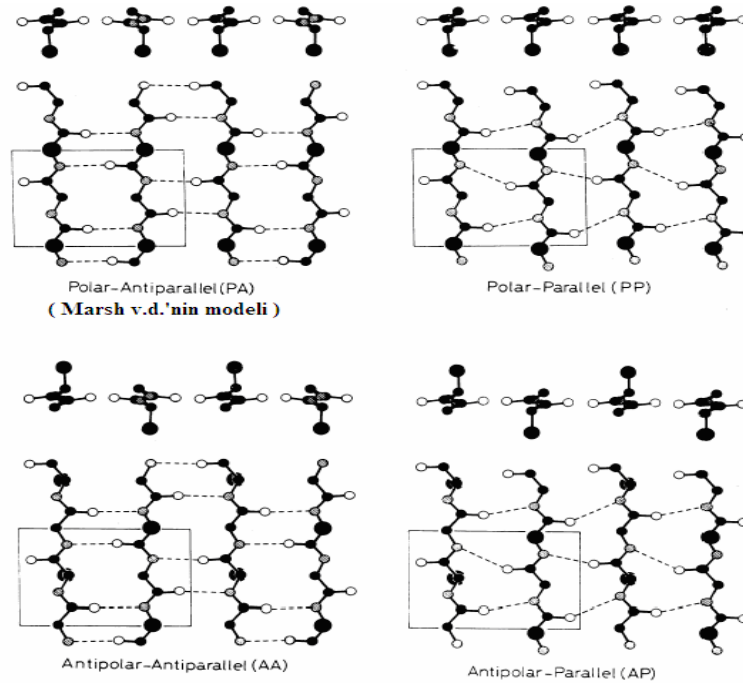
İpek fiberi Çeşidi	X-Işını Kristal oranları	V İpek fiberi çeşitleri	Yoğunluk (g/cm ³)
Mulberry	0.35-0.37 (Kalın)	Mulberry (c)	1.362
Mulberry	0.42-0.43 (ince)	Mulberry (f)	1.347
Tasar	0.40	Tasar (c)	1.300
Eri	-	Tasar (f)	1.320
Muga	0.43	Eri (c)	1.308
		Eri (f)	1.320
		Muga (c)	1.307
		Muga (f)	1.308

Diğer bir çalışmada, ipek fibroini glisinle zengin (%43,7), alanin (%28,8) ve serin (%11,9) olan protein olarak göz önüne alınır ve -S-S- bağlarıyla bağlı molekül ağırlığı 350000 olan H-zincirleri (ağır) ve molekül ağırlığı 25000 olan hafif zincirler-L'den oluşmaktadır (Takahashi vd., 1999). Amino asit dizisinden, L-zincirlerin ipeğin kristal bölgeleriyle ilgili olmadığı düşünülmektedir. Daha düzenli H-zinciri kısımlarının, Cp kısmı kristal bölgeleriyle ilgili olduğu düşünülür. Cp kısmı Y-G-A-G-A-G-[-S-G-(-A-G)₂]₈-S-G-A-A-G-Y gibi amino asit dizisine sahiptir. Burada G,A,S, ve Y sırasıyla glisin, alanin, serine ve tirozini temsil etmektedir. Bundan dolayı, kristal bölgelerde amino asit dizisi önceki kısımda da gördüğümüz

gibi $(-GAGAGAGS-)_n$ olarak göz önüne alınmaktadır. İlk bir yaklaşım olarak ise $(-GA-)_n$ olarak göz önüne alınmaktadır. Diğer taraftan ipek fibroini, diğer bir çalışmaya göre yüksek miktarda küçük yan zincirli amino asitlerden ve Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser gibi amino asit tekrarına dayanan %60-80 kristalliğe sahip olarak göz önüne alınmaktadır(He vd., 1999).

İpek II'deki β -sayfa konformasyonunda uzatılmış polipeptid zincirler fiber eksenine paralel gittiği düşünülürken komşu (bitişik) β -zincirlerinin amit hidrojenleri ve peptitlerin karbonil oksijenleri arasındaki hidrojen bağları fiberin eksenine dik olmaktadır (Lazo ve Dawning, 1999). β -zincirlerine dik olan radyal yönde, β -sayfaları istiflenmektedir. İpek II yapısının tabakalaşmış β -sayfa konformasyonunda (zig zag) protein zincirli monoklinik birim hücreye sahiptir.

Takahashi v.d'ne göre ipek fibroinin gözlenen yansımalarının parametreleri $a=9,38$ Å, $b=9,49$ Å ve $c(\text{fiber eksen})=6,98$ Å dörtgensel birim hücre ile indeksleneceği ve bunların temelde Marsh v.d.'nin elde ettiği değerlerle aynı olduğu bildirilmiştir (Takahashi vd., 1999). Kristal yapısının birim hücresi 4 molekül zincirini içermektedir. Bu zincirler hidrojen bağlarıyla ac-düzlemine paralel bir sayfa yapısı oluşturmaktadır.

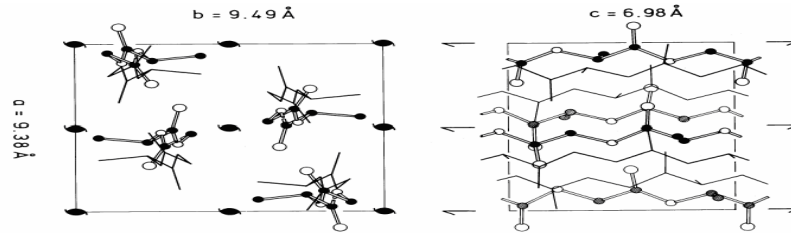


Şekil 1.18 Hidrojen bağlarıyla oluşturulmuş sayfa yapısı için 4 model (Takahashi vd., 1999)

Bu yazarlara göre hidrojen bağlı sayfalar için şekil 1.18'de görüldüğü gibi 4 model, yani polar-antiparalel sayfa (PA), polar-paralel sayfa (PP), antipolar-antiparalel (AA), antipolar-paralel (AP) yapıları oluşabilmektedir.

Paralel sayfa modelinde moleküller aynı yönü alırken, anti-paralel sayfa modelinde ise yukarı ve aşağı moleküller sayfa boyunca alternatif olarak düzenlenmektedir. Polar modelde ise alanin kalıntılarının metil grupları sayfanın sadece bir yüzünde olurken, antipolar paralel modelde ise hidrojen bağları yönü boyunca sayfanın her iki tarafında alternatif olarak yer almaktadırlar. Marsh vd. tarafından önerilen kristal yapısı ise polar-antiparalel (PA) sayfalarının düzenli bir şekline karşılık gelmektedir (Takahashi vd., 1991). Bu çalışmada (Takahashi vd., 1999) ipeğin kristal yapısı 2 antipolar-antiparalel sayfalardan oluştuğu belirtilmektedir. Bu yapı şekil 1.19’da verilmektedir. Bu molekül yapısı ise, Marsh vd.’nin öne sürdüğü temelde aynı tabaka sayfa yapısıyla aynıdır.

Yazarlara göre (Takahashi vd., 1999) ipeğin kristalin bölgesi i farklı yönelimli ki antipolar-antiparalel sayfa yapılarından oluşmaktadır. X-ışınları kırınimleri desenlerinde gözlenen bir takım saçılmalar ise serin kalıntılarının varlığı ile, yani $(-GAGAGS-)_n$ dizisi ile yorumlanmaktadır.



Şekil 1.19 İpeğin kristal yapısı (Takahashi vd., 1999)

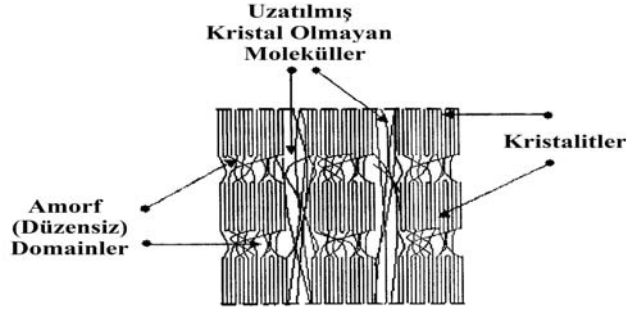
1.2.2.2 Sentetik poliamit fiberlerin süpermolekül yapısı ve morfolojisi

Doğal poliamit fiberlerden farklı olarak sentetik fiberler genellikle birçok spin tekniği kullanılarak üretilirler. Bu işlem başlıca ya erimiş polimer (erimiş spinning) veya bir polimer çözeltisiyle yapılır. Poliamit fiberleri üretimi iki karboksilik asit ile iki aminin heteropolykondansasyonu ile ve ω -amino asitleri ya da onların türevlerinin homopolikondansasyonundan elde edilebilirler.

Bunların yanında poliamit fiberlerin özellikleri morfolojileri ile ilgili başlangıç yapılarından, yani yapısal kısımların geometrik karakteristiklerinden ve onların pozisyon ilişkilerinden belirlenmektedir.

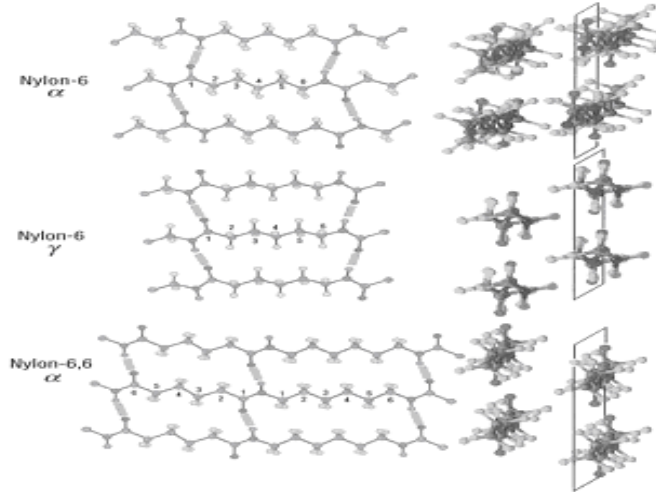
Molekülleri çekilmiş fiberler olarak elde edildiğinde, moleküller amorf bölgelerde rastgele düzenlenirler ve kristal bölgelerde ise katlanmış zincir şekillerini almaktadırlar. Fibril yapısı ise geleneksel poliamit, yani naylon 6,6 ve kapron gibi fiberler için yapının fibril yapısı

olduğu bilinmektedir. Nylon 6 fiberinin şematik yapısı Poversk v.d. ve Harget ve Oscwald tarafından şekil 1.20’de görüldüğü gibi önerilmiştir (Kvaratskhekiya, 2001).



Şekil 1.20 Nylon fiberlerin yapısal modeli (Kvaratskheliya, 2001)

Çekmeden önce, nylon molekülleri katlanmış zincirler gibidir. Çekme üzerine, zincirler açılırlar fakat yinede hafifçe katlanmış, açılmamış kalırlar. Birçok güçlü polar bağlı siteden (C=O; N-H) dolayı, bu hafif katlı zincirler birbirlerine doğru çekilirler ve paralel bir şekil alarak oldukça kristal bir malzeme verirler. Sayfaya benzer kristal yapılarına sahip nylon fiberleri durumunda çekme, hidrojen bağlı poliamit sayfalarının birbirleri üzerinden kaymalarını sağlamakta ve sonuçta daha yönlenmiş yapı elde etmelerine olanak vermektedir.

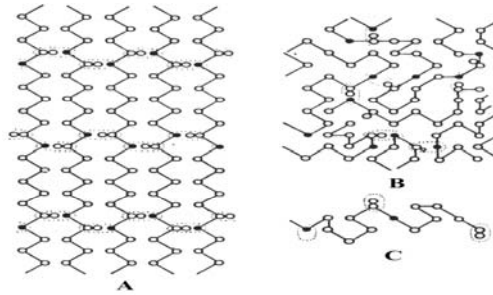


Şekil 1.21 Nylon 6 ve nylon 6,6'nın kristal yapısı (Dasgupta vd., 1996)

Hem nylon 6 hem de nylon 6,6, yarı kristal polimerlerdir. Bu lineer alifatik poliamit fiberler şekil 1.21’de görüldüğü gibi amit grupları üzerinden çoğunlukla güçlü moleküller arası hidrojen bağlarından ve metilen zincirleri arasındaki Van der Waals kuvvetlerinden dolayı kristalleşebilmektedirler. Şeklin sol tarafı hidrojen bağlı düzlemlerin görünüşünü göstermekte ve sağ taraf ise zincir eksenlerinden aşağıya doğru görünüşü vermektedir. Nylon 6’nın α -

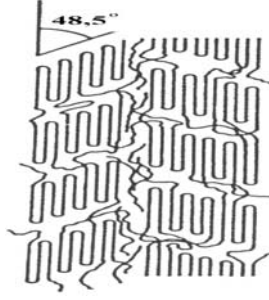
şekli için komşu zincirler anti paraleldir ve hidrojen bağlanması ise aynı sayfa içinde komşu zincirler arasında (CH_2 açılarını keserek) olmaktadır. Nylon 6'nın γ şekli için, zincirler paraleldir ve komşu sayfa zincirler arasında hidrojen bağlanma meydana gelmektedir. Nylon 6,6 durumunda ise, zincirler bir yönlenmeye sahip değildir. Kristalleşme süresince, aynı zamanda bazı düzensiz bölgeler fiberde meydana gelecektir. Şekil 1.22 nylon 6 fiberinde kristal bölgelerdeki paketlenmenin doğasını ve amorf bölgeleri şematik olarak göstermektedir. Düzensiz bölgeler etkin bir biçimde bağlı $-\text{CO}\cdot\text{NH}-$ gruplarıyla 5' li $-\text{CH}_2-$ grupları dizisiyle oldukça çapraz bağlı kauçuktur. Birçok önemli özellikler bu yapıdan gelmektedir.

Diğer taraftan, fiberlerin mekanik, ısı ve optik özellikleri güçlü bir şekilde yönlenme ve kristallikten etkilendiği bilinmektedir. Deneysel sonuçlardan nylon fiberlerin düzenleme derecesinin yaklaşık %50 gibi kristallik derecesine sahip olduğu verilmektedir (Morton ve Hearle, 1997). Fakat bu yüksek düzenlemelere neden olan paketlenmenin doğası tam olarak iyi bir şekilde bilinmemektedir. Hangi mesafelere kadar belirli kristalitlerin var olduğu, yani düzen derecesi açık bir şekilde bilinmemektedir. Bununla beraber aynı zamanda yapının hangi kısmının lamel, fibril olduğu yani uzunluk/genişlik oranı da bilinmemektedir. Yapısal birimlerin karakteristik büyüklükleri yaklaşık 15 nm olduğu görünmektedir. Bütün sentetik fiberlerde olduğu gibi, yönlenme derecesi fiberin üretim sürecinde çekme şartlarına da bağlı olarak büyük bir aralıkta değişmektedir.



Şekil 1.22 Nylon kristal örgüsünün şematik gösterimi (a), düzensiz bölge (b), ve çapraz bağlantılar arasındaki zincir kısımları (c) (uygunluk için tekrar eden birimler nylon 6'dandır) (Morton ve Hearle, 1997)

Diğer taraftan nylon 6,6'nın kristal hücresinin ilginç bir özelliği, şekil 1.11'de çapraz yüzeyin (1234) zincir eksenini ile 48° 'lik bir açı yapmasıdır. Bu ise Hearle ve Green'e (Morton ve Hearle, 1997) şekil 1.23'de görülen biraz değiştirilmiş "fringed-micelle" yapısını önermelerine yol açmıştır. Buradaki açı "micellerin" fibril formunda yönlenmesi, dizilmesine yardımcı olur. Bu tavllanmış nylon fiberlerin fiber yapısı üzerine çeşitli deneysel gözlemlere uygundur.



Şekil 1.23 Naylon fiberleri için “fringed micelle” yapısı (Morton ve Hearle, 1997)

Diğer taraftan fibril yapısı genellikle yönlenmiş polimerler ve fiberler için karakteristiktir. Yönlenmiş amorf-kristal polimerlerin fibril yapıları yüksek molekül düzenine (kristalitler) sahip alanlar ile düşük molekül düzenli (amorf kısımlar) alanların tek boyutlu heterojenliği ile karakterize edilmektedir (şekil 1.20). Perepelkin’e göre (Kvaratskheliya, 2001), fibril polimerlerin makromolekül yapısı makromolekül zincirleri ve bağlantıların düzeninde 3 boyutlu uzak düzenin varlığı ile karakterize edilir (Kvaratskheliya, 2001). Yapının kristal bölgesinde 2 tip polimer zinciri paketlenmesi olduğu belirtilir. Düzeltilmiş zincirlerdeki kristalitler (CRC) ve katlanmış zincirlerde olan kristalitler (CFC) vardır. CRC’ler fiber eksenini dik kesen (normal) zincirli kristalitlerdir ve CFC’ler ise ana zincir katlamalı kristalitlerdir. Bu katlanmaların oluşumu makromoleküllerin esnekliğine, moleküller arası etkileşme derecesi ve kristalleşme şartlarına bağlıdır. Esnek zincirli polimerlerde katlanma derecesi büyük olabileceği belirtilmektedir (Kvaratskheliya, 2001). Perepelkin’e göre bir polimerde kristal-amorf oranı molekül yapısının tipine, polimerin elde edilme koşullarına ve diğer faktörlere bağlı kristallenme derecesi ile karakterize edilmektedir.

1.3 Mekanik özellikler ve onları açıklayan modeller

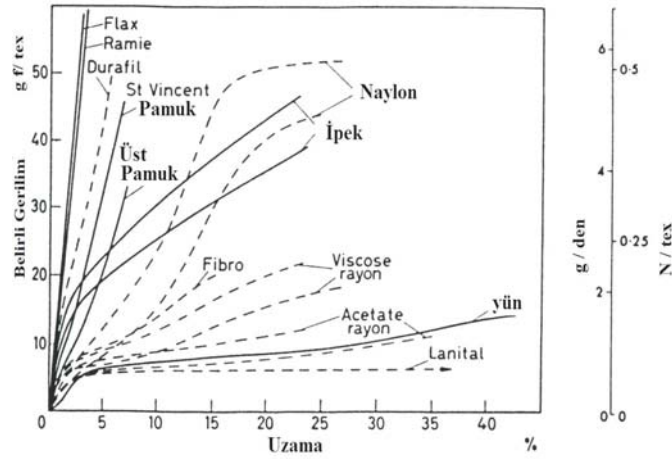
Fiberlerin mekanik özellikleri bir çok deneysel çalışmanın konusu olmuştur (Crewter 1972; Watt, 1975; Danilatos ve Feughelman, 1980; Nakamae vd., 1989; Dunn ve Weatherall, 1992; Gupta ve Rao, 1992; Chapman 1993; Parthasarathy vd., 1996; Riguerio vd., 2000a; Pielasz ve Weselucha-Birczynska, 2000; Rajkhowa vd., 2000; Mamedov vd., 2002). Fiberlerin mekanik özellikleri dayanıklılık, uzayabilirliği (esneklik), katılık, gerilim-relaksasyon ve uzama-iyileşmesi gibi farklı faktörler açısından tanımlanabilir.

Fiberlerin mekanik özellikleri, özellikle çekme özellikleri genellikle gerilim-uzama ve ya yük-uzama eğrileri, yani çekme sürecinde gerilim ile uzama arasındaki ilişkiyi gösteren eğrilerden elde edilir. Bazı fiberlerin genel gerilim-uzama eğrileri şekil 1.24’deki gibi farklı türde eğriler

olarak elde edilir ve bazı mekanik özellikler ve genel özellikler çizelge 1,5’de görülmektedir.

Çizelge 1.5 Bazı fiberlerin çekme özellikleri (Morton ve Hearle, 1997)

Fiber	Tenacity (N/tex)	Başlangıç Modülü (N/tex)	Kopma uzaması (%)
İpek	0,38	7,3	23,4
Yün			
Botany 64s	0,11	2,3	42,5
Melez 56s	0,14	2,1	42,9
Melez 36s	0,12	3,0	29,8
Naylon 6,6			
Orta-tenacity	0,48	3,0	20
High-tenacity	0,66	4,4	16
Elyaf-fibri	0,37	1,0	43
Nylon 6 (Perlon)	0,29	0,6	46



Şekil 1.24 Bazı fiberlerin gerilim-uzama eğrileri (Morton ve Hearle, 1997)

Bu çalışmada doğal poliamit fiberlerden yün ve ipeğin mekanik özellikleri incelenecek ve özellikle çekme neticesinde elde edilen sonuçlar naylon ve kapron gibi sentetik poliamit fiberlerin bazı mekanik özellikleriyle karşılaştırılacaktır.

1.3.1 Yün fiberlerinin mekanik özellikleri ve bunları açıklayan yapısal modeller

Yukarıda değindiğimiz gibi, uzun yıllardır bir çok çalışma yün fiberlerin mekanik özelliklerini açıklamak ve anlamaya adanmıştır. Aynı zamanda özellikle Feughelman (Feughelman, 1959,1994), Chapman ve Hearle, Wortmann ve Zahn gibi araştırmacılar tarafından yün fiberlerin yapısal değişimler temelinde mekanik özellikleri açıklamak için bazı yapısal modellemeler ileri sürülmüştür. Ancak, bizimde göreceğimiz gibi bu modeller bu

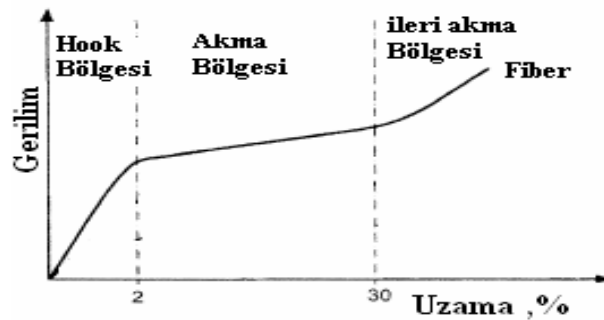
mekanik özellikleri tam olarak açıklayamamaktadır. Bu hazır modellerin bazı noktaları aynı zamanda hala tartışma konusudur. Bu var olan modelleri incelemeden önce, yün fiberlerin genel mekanik karakteristiklerini ve farklı tür yün fiberleri üzerinde yapılan çalışmaları kısaca inceleyeceğiz.

1.3.1.1 Yün fiberlerin mekanik özellikleri

Yün fiberlerin mekanik özelliklerini anlayabilmek ve yapısal değişimlerle ilişkilerini açıklayabilmek için bir çok bilim adamı tarafından yapılan çalışmalar vardır (Feughelman, 1959; Chapman, 1969; Feughelman ve Robinson, 1971; Crewter, 1972; Chapman, 1973; Watt, 1975; Danilatos ve Feughelman, 1980; Gupta ve Rao, 1992; Wortmann ve Zahn, 1994; Church vd., 1998; Monti vd., 1998; Cao, 2000; Hearle, 2000; Pielasz vd., 2000; Mamedov vd., 2002; Taddei vd., 2003). J.B. Speakman, ilk olarak yün fiberlerin mekanik özelliklerinin onların işleme performanslarında önemli bir etkiye sahip olduğu teorisinden bahsetmiştir. Özellikle gerilim-uzama eğrilerinin ölçülmesinin ve fiziksel ve kimyasal değişikliklerle onların değişimlerinin önemli olduğunu belirtmiştir (Gupta ve Rao, 1992).

Yün fiberlerin uzunlamasına (boyuna) özellikleri özellikle onun korteksin molekül yapısıyla ilgili olduğu bilinmektedir. Kaynaklarda Hook ve akma (yield) bölgesinde mekanik ilişkileri kontrol eden yapısal faktörler hakkında genel bir anlaşma varmış gibi görünmesine rağmen, ileri akma bölgesindeki mekanik ilişkileri kontrol eden faktörleri bizim de ileriki kısımlarda tartışacağımız gibi tam bir uzlaşma yoktur.

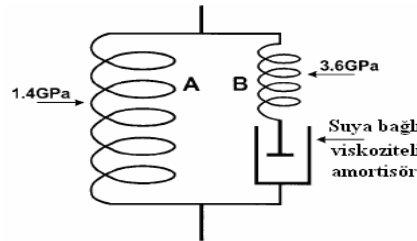
Mekanik özellikleri ve yapısal ilişkileri anlamada önemli bir katkı sağlayan diğer bir bilim adamı, Max Feughelman (2002), mekanik karakteristikleri açıklayan birkaç model önermiştir. Diğer bazı araştırmacılar (Chapman, 1969; Crewter, 1972; Duhn ve Weatherall, 1992; Gupta ve Rao, 1992; Wortmann ve Zahn, 1994;) mekanik özellikleri için 3 farklı bölgeyi kapsayan yün ve saç gibi α -keratin fiberleri için uzunlamasına yük-uzama ilişkilerini tarif etmişlerdir.



Şekil 1.25 Bir yün fiberin gerilim-uzama eğrisinin genel şekli (Wortman ve Zahn, 1994)

Onlara göre, bu bölgeler, %2 uzamaya kadar hook bölgesi, %2'den %25-30 uzamaya kadar akma (yield) bölgesi, ve %30 uzamanın üzerinde ise ileri akma bölgesi (post yield)'dir. Yün fiberin gerilim-uzama eğrisinin genel bir görünüşü şekil 1.25'de verilmektedir. Burada, gerilim yaklaşık %2 değerine kadar kabaca doğrusal olarak ilerlemekte ve böylece yazarlara göre bu uzama bölgesi "Hook" bölgesi ismini almaktadır. Bu bölgede, görünen elastik davranış, fiberin visko elastik bileşenini maskeleyiği düşünülmektedir (Feughelman ve Robinson, 1971).

Crewter'e göre (Crewter, 1972) gerilim-uzama ilişkisinin Hook bölgesi başlıca, kimyasal bağların geri dönebilen (reversible) deformasyonlarına atfedilebilir. Feughelman ise α -keratin fiberlerin Hook bölgesinde mekanik olarak sabit bir Hook yayının Young modülüne 1,4 GPa katkıda bulunarak seri bağlı bir yay ile bir amortisöre (dash pot) şekil 1.26'daki gibi paralel bağlı bir şekilde davranacağını belirtmiştir. Amortisörün viskozitesi neme bağlıdır ve molekül segmentlerin, ana zincirlerin ve iki faz modelindeki M fazının yan gruplarının mobilitesine bağlıdır. Katılık ya da sertlik ise C fazının oluşturan düzenli α -helis halatlarının uzamalarına karşı koymasıyla elde edilmektedir. Feughelman'a göre, mekanik olarak boyca uzamalar için C ve M fazları paralel olarak hareket etmektedir. Bu yüzden iki fazda eşit olarak uzarlar ve her bir fazdaki boyca kuvvetler fiber boyca uzatıldığında tüm fiber için toplanabilmektedirler.



Şekil 1.26 Yün ve diğer α -keratin fiberlerin yaklaşık 20 °C civarında Hook bölgesi mekanik davranışları için yay-amortisör modeli. Fiberin Hook modülüne katkılar A ve B yaylarından gelmektedir. A yayı iki-faz modelin C fazının mekanik davranışına karşılık gelmektedir ve amortisörle seri bağlı B yayı ise suyun ilerleyebileceği M fazına karşılık gelmektedir (Feughelman, 2002)

%2 uzamanın üstünde, fiber akma bölgesine girmektedir. Burada gerilim uzamayla sadece çok hafifçe artmaktadır. Crewter (1972) bu akma (yield) bölgesini temelde fiberin korteksindeki mikrofibrillerdeki α -helis protein zincirlerinin açılmasını içeren bir faz değişiminden dolayı olacağını söylemektedir. Collins ve Chaikin'e göre (Crewther, 1972) bu bölgenin eğimi başlıca bir tek fiber boyunca çapının homojen olmamasından kaynaklanacağını ileri sürmektedir. Genel kanı, akma bölgesine baktığımızda, fiber çekilirken

fiberin yapısının α -durumdan uzatılmış β -durumuna bir geçişin gözleneceğidir. Bendit (Feughelman, 2002) aynı zamanda α -keratin fiberlerin Hook bölgesinin hemen üzerindeki uzamalarda açılmaya başlayarak akma bölgesinin sonuna kadar yani yaklaşık %30 civarına kadar fiberin uzatılmış β -duruma dönüştürüldüğünü göstermiştir. Feughelman, aynı zamanda akma bölgesindeki uzamalar için α -kristalitlerden uzamış β -birimlere dönüşümün hemen hemen sabit bir gerilim seviyesinde gerçekleştiğini ve α -kristalitlerden β -birimlere termodinamik olarak birinci mertebeden geçişi temsil ettiğini önermektedir.

Astbury'e göre (Cao vd., 1999), yüksek açılı x-ışınları kırınımı ölçümleri yardımıyla, akma bölgesinin α -keratin fiberi yapısının amorf bölgesindeki uzamanın sonucunda olduğu sonucuna varmıştır. Aynı zamanda, fiber ileri akma bölgesine uzatılırken, fiberin katılığı katlanmış α -helis zincir yapısından uzatılmış β -durumuna organize olmuş kristal yapısının açılmasından dolayı olacağını ileri sürmektedir.

Diğer taraftan, Cao (Cao, 2000)'nun x-ışınları kırınım analizinden akma bölgesindeki α - β geçişi hakkında tartışmalı bir nokta vardır. α - β geçişinin uzamada hemen meydana gelmediğini, fakat buharlama işlemi sürecinde bu geçişin gözlemlendiği sonucuna varmıştır. Bu bulgu ise α -helis / β -sayfa konfigürasyon yorumunun bu geçiş durumu olmayacağıdır. Aynı zamanda yün fiberleri yaklaşık %60 uzama derecesinden daha yüksek değerler için gerildiklerinde, X-ışınları sonuçları örnek bu durumda tutulurken dahi α -form kristalitlerine sahip olduğu fakat buhar işleminden sonra β -form kristalliğine dönüştüğünü göstermiştir. Gördüğümüz gibi, bu sonuçları karşılaştırdığımızda α - β geçişinin yorumlanması ve bu geçişin mekanizması hakkında ortak olmayan noktalar ve tutarsızlıklar vardır.

Hearle'a göre (Hearle,2000), birçok polimerde olduğu gibi akma plastik bir olay değildir, fakat %30 gibi yüksek uzamalardan komple bir elastik iyileşme vardır, sadece daha yüksek uzamalardan ise küçük bir iyileşme kaybı vardır. Aynı zamanda, Speakman (Feughelman, 2002) oda sıcaklığında akma bölgesindeki uzamalar için fiberleri yaklaşık 20 saat su içinde serbest bırakmadan sonra fiberlerin mekanik özellikleri tamamıyla iyileştiğini göstermiştir. Bizim deneysel sonuçlarımızda da göreceğimiz gibi, böyle tamamıyla iyileşme özelliği yoktur. Bu ise aynı zamanda iyileşme davranışının tartışılabilir ve tamamıyla açık olmadığını göstermektedir. Yaklaşık %20-30 uzamaların ilerisinde, ileri akma bölgesinde eğim tekrardan artmaktadır. Gerilim-uzama eğrisinin 3 bölgesi su içinde iyi bir şekilde tanımlanmaktadır. Hook, akma ve ileri akma bölgelerinin eğimleri genelde 100:1:10 şeklinde olmaktadır. Feughelman aynı zamanda fiberin ileri akma bölgesinde uzamasının oldukça keskin ve

ilerleyen bir şekilde fiberlerin orijinal mekanik özelliklerinin geri dönüşümsüzlüğünü arttırdığını ifade etmektedir. İlk defa Speakman ileri akma bölgesinde α -keratin fiberlerin mekanik davranışını disülfid bağlarıyla çapraz bağlanmayı içeren kovalent bağlı bir ağdan da kaynaklanacağını önermiştir (Feughelman, 2002).

Bunlara ilaveten, bizim daha da ileride göreceğimiz gibi, özellikle su etkisi altında yün fiberlerin gerilim-uzama eğrileriyle alakalı mekanik özellikler hakkında bir takım yorumlar vardır. Bu tür açıklamalar fiber çekilirken, fiberin mekanik davranışını anlamamıza yardımcı olacaktır.

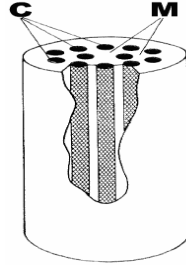
Yün fiberlerin gerilim-uzama ile ilgili bu tür çalışmaların yanında, fiberin gerilmiş durumda zaman içinde davranışını açıklayana gerilim-relaksasyon gibi bir iki deneysel çalışmalar vardır (Feughelman ve Robinson, 1972; Gupta ve Rao, 1992). Genelde relaksasyon birçok fiziksel ve kimyasal çapraz bağlanmaların uzama süresince kırılmasına ve zaman içinde onların yeniden oluşmalarına atfedilmektedir. Gupta v.d'ne göre, bağların relaksasyon zamanlarına göre, relaksasyon süreçleri düşük, orta ve uzun süreli relaksasyon süreçleri olarak düşünülür. Relaksasyonun hızı ve şiddeti sıcaklık, nem ve uzama geçmişi gibi test şartlarına bağlı olarak değiştiğini belirtmektedir.

1.3.1.2 Yün fiberlerinin mekanik özelliklerini açıklayan yapısal modeller

Uzun yıllardır, α -keratin fiberlerin özellikle yün fiberlerin mekanik özelliklerini yapısal değişimler temelinde anlamak için çok önemli bilimsel araştırmalar yapılmıştır. Yün fiberlerin mekanik özelliklerini anlamak için Shorter, Astbury ve Woods, Feughelman ve Haly, Munakata, Speakman, Chapman ve Hearle gibi birçok araştırmacı tarafından yapılan bu tür çalışmaların sonucunda bazı mekanik modeller (Feughelman, 1959; Chapman, 1969; Crewter, 1972; Feughelman, 1994; Wortmann ve Zahn, 1994) önerilmesine rağmen, Hearle (Hearle, 2000) tarafından bir çalışmada incelenen bazı açık olmayan noktalar ve ayrılıkların varlığı göze çarpmaktadır. Açık bir şekilde yapı ve mekanik arasındaki ilişkinin tam geçerli bir modeli yoktur. Yün ve saç gibi α -keratin fiberlerin mekanik özelliklerini anlamak ve geçerli bir modelle ilgili bazı özellikler önermek ya da bir model tasarlayabilmek için bu gün hala tartışılan var olan modellerin özellikleri ve farklılıkları hakkında bilgi sahibi olunmalıdır.

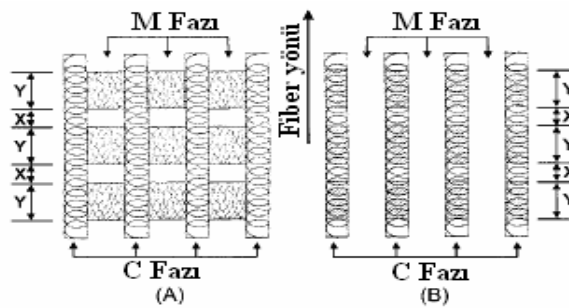
İlk model Feughelman tarafından 1959 yılında ileri sürülmüştür ve iki-faz yapısal model ismini almaktadır. Feughelman gerilim-uzama eğrisinin yapısal yorumlamasının matris içine gömülmüş mikrofibrillerin iki-faz modeli ile açıklamaya çalışmıştır. Keratin fiberlerinin iki-faz yapısını suyun yutulmadığı silindirlerin (C fazı) gömülü olduğu suyu yutabilen matris (M

fazı)’den oluştuğu şekliyle tarif etmiştir. Bu yapının gösterimi şekil 1.27’de verilmiştir. Bu modelde, bağıl nem miktarının 0’dan %100 civarına çıkması M fazının izotropik olarak şişmesine bu ise bu fazın mekanik modülünün azalmasına yol açtığını belirtmiştir. Ancak, aynı zamanda C fazının değişmeden aynı kalmaktadır. Fakat, fiber uzatılırken, C fazı artan bir şekilde neme ulaşabilecek duruma gelmektedir.



Şekil 1.27 Su ile zayıflayan matris fazı (M) içinde gömülmüş ve fiber eksenine paralel olan katı ve suyun ilerleyemediği çubuklar (C)’den oluşan α -keratin fiberinin silindirik 2 faz modeli (Feughelman, 1959)

Bu modelden sonra, aynı zamanda benzer bir model ileri sürmüştür. İki faz modelinin temelinde, başlangıç “Hook” bölgesi deformasyonları yapıda katı bir değişim yapmaksızın bağ açıları ve bağ boşluklarında değişimlerden dolayı olduğunu düşünmektedir. Akma bölgesi ise IFs’lerde α -helislerinden uzatılmış β -örgülerine geçişe atfedilmektedir. Ancak, bu model ileri akma bölgesinde artan katılığı açıklamada başarısız olmuştur. 1960 yılında, Feughelman ve Haly (Feughelman, 2002) ileri akma bölgesinin davranışını seri alanlar (bölgeler) modeli ile incelemiştir. Bu modelde mikrofibriller alternatif olacak şekilde bağlı X- ve Y- alan dizilerine sahip olduğu düşünülür. Burada bu alanlardaki mikrofibrillerin α -helisleri mekanik kararlılıklarında değişim göstermektedir. Bu model, şekil 1.28’de gösterilmektedir.



Şekil 1.28 Alan dizileri modeli açısından iki faz modelinin C fazı ve M fazı arasındaki ilişki: (A) M fazında Y alan dizileri ve (B) C fazında Y alan dizileri (Feughelman, 2002)

Bu modelde disülfid çapraz bağları düzenli alanlarda ya IFs'de ya da IFs boyunca matris içinde yoğunlaşmıştır. Burada, X-alanları akma bölgesinde α - β geçişine uğrar ve daha katı Y-alanları ise ileri akma bölgesinde böyle bir geçiş gösterir. Sonuçta, bu modelin bir çok türleri öne sürüldü. Bu modelde, fiber su içinde akma bölgesindeki uzama süresince, düşük kararlı X-alanları sabit bir gerilim altında açılır. Yaklaşık %30 uzamalarda, bütün X-alanları açılmış olur ve daha sonraki uzamalar daha kararlı Y-alanlarının açılmasına neden olur ve sonuçta artan karşı koyma ise katı ileri akma bölgesine neden olmaktadır.

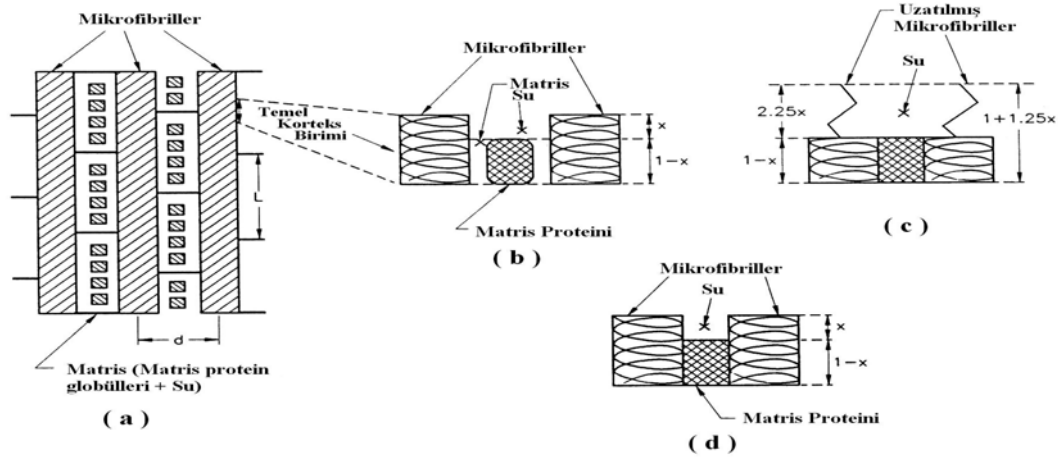
Daha sonraları, Feughelman α -keratin fiberlerin mekanik özellikleri için 1994 yılında yeni bir model ileri sürmüştür (Feughelman, 1994). Bu modelde özellikle, gerilim-uzama eğrisinin ileri akma bölgesinin eğiminin doğasını açıklamak için onun daha önceden önerdiği çapraz bağlı α -helis yapılarının bu etkinin kaynağı olacak önerisini geri çekmiştir. Bunun yerine, matris/su kompleksinin önemli bir rolünü ve bunların IFs'lerle etkileşimini düşünmüştür.

Wortmann ve Zahn'a göre (1994), bu yeni model temelde bir α -keratin fiberinin gerilim-uzama özellikleri için yapının $\alpha \leftrightarrow \beta$ dönüşümü ve IFs'lerin rolüne dayanan yaklaşımdan sapmaktadır. Feughelman'a göre bu modelde, yün, saç, ve boynuz gibi α -keratin fiberlerin korteksi matris proteini içine gömülmüş mikrofibrillerle suyun bir kompozitinden oluşan uzatılmış korteks hücrelerinden oluşmaktadır. α -keratin fiberlerinden çıkartılan yüksek kükürt proteinleri bazı durumlarda yüksek glisin tirozin proteinleri ile birlikte korteksin mikrofibrilleri arasında su ile matris proteinlerini oluşturduğu belirtilmiştir (Feughelman 1994). Feughelman'a göre, bunun korteks hücresinin ıslak ortamda oluşması sürecinde, matris proteini şekilce globular olmalı, hidrofobik gruplara sahip olmalı ve bunun yanında globular yapı içini oluşturan çapraz bağlı sistin kalıntıları ve hücrenin çevresindeki su ile etkileşen globul yüzeylerinde birkaç hidrofilik gruplara sahip olmalıdır.

Feughelman'a göre, α -keratin fiberde var olan su polimer sadece matrisin globul proteinleriyle değil aynı zamanda mikrofibrillerin maruz kalmış yüzeyinde herhangi bir hidrofilik sitelerle ara yüzey oluşturur ve aynı zamanda mikrofibrilleri oluşturan α -helis çubuk domainlerinin her bir son ucunda düşük-kükürt protein uçlarının yüzeyinde hidrofilik siteleri içermektedir.

Bu model temelinde, Hook ve akma bölgesinde su içindeki bir fiberin boyca yük-uzama eğrisi diğer modellerde ifade edildiği gibi temelde aynıdır yani mikrofibrillerdeki α -helislerin akma bölgesinin seviyesini kontrol eden uzatılmış β durumuna açılmasını içerir. Bu modelin %30'dan daha yukarıdaki ileri akma bölgesindeki fiberin artan katılığı ile belli olan ileri akma

bölgesinin molekül orijini anlamada başlıca avantajlara sahip olduğu göz önüne alınmaktadır. Şekil 1.29 su içinde bir fiberin korteksinin sıfır uzamadan itibaren uzamasını göstermektedir. Birkaç uzama yüzdesinden sonra, matris proteini ile suyu içeren matris mekanik olarak mikrofibrillerle paralel olarak hareket ettiği ifade edilmiştir ve su miktarına bağlı uzamaya karşı koyarak ve uzama hızına bağlı olarak düşük bir kuvvet seviyesi ile “jel” den “katı” ya dönüşmektedir (Feughelman, 1994). Fiberin uzamasıyla, komşu mikrofibriller, mikrofibriller ile matris proteinleri arasındaki boşluktan daha hareketli suyun dışarı aynı anda hareketi ile bu komşu mikrofibriller birbirlerine yaklaşırlar. Mikrofibriller şekil 1.29c’de görüldüğü gibi matris proteinini sıkıştırdıklarında bir uzamaya ulaşılır. Mikrofibrillerin sıkıştırılmamış bileşenlerinin açılmasının ilerisindeki daha fazla uzamalar sadece mikrofibrillerin α -helislerinin açılmasını gerektirmeyecek aynı zamanda mikrofibril boyunca sıkıştırılmış protein matrisinin uzamasını gerektirecektir. Matris proteinin bu uzaması ileri akma bölgesinde gözlemlendiği gibi su miktarından bağımsız artan mekanik katılığa neden olacaktır. Feughelman, Bu modeli kullanarak su içindeki bir α -keratin fiberinin boyca uzaması için, akma bölgesinden ileri akma bölgesine dönüm değerini hesaplamıştır. Bu S değerini ıslak Corrideale yün fiberleri için %28,9 olarak hesaplamıştır ve bu direk gerilim-uzama eğrisi ölçümlerinden elde edilen %29,6 değeriyle de iyi uyum içindedir.



Şekil 1.29 Islak bir α -keratin fiberinin korteksinde mikrofibriller, globul matris proteini ve su arasındaki ilişki için model (a). Burada $L \sim 15$ nm'dir. Islak fiberler için mikrofibriller arası mesafe, $d \sim 11$ nm. (b) mikrofibril-matris ilişkisinin temel korteks birimi. Boyca kesir x ise akma bölgesi sonuna kadar fiberin uzaması ile α -helislerin açıldığı mikrofibrillerin kısmına karşılık gelir. (c) akma bölgesinin sonuna kadar uzatılan temel korteks biriminin durumu.

Mikrofibrillerin x kısmı $2.25x$ 'e kadar uzatılmış ve globul matrisi mikrofibrillerin $(1-x)$ kısmına karşı sıkıştırılmıştır. (d) globular matris proteinlerinin mikrofibrillerin $(1-x)$ kısmına sıkıştığı durumda yaklaşık %65 B.N' oranında kurutulmuş temel korteks biriminin durumu

(Feughelman, 1994)

Bu modelin temelinde, Mikrofibriller matris proteinini sıkıştırdığında bir su miktarına ulaşılan kadar fiber kurutulurken ve çapı küçülürken, korteks içinde mikrofibriller birbirlerine paralel kalacağı belirtilmiştir (şekil 1.29d). Boyca uzamalar için bu su miktarı akma bölgesindeki uzamalar için sorumlu mikrofibril bileşenleri ile paralel bir biçimde hareket edecektir. Bu noktanın ilerisinde kuruma mikrofibrillerin bozulmalarına neden olacak ve matris proteinlerinin ise suyun gitmesinden sonra kalan boşlukları doldurmasına neden olacaktır. Bu bozulma ise su miktarı sıfır olana kadar fiberin uzunluğunda bir azalmaya neden olacaktır.

Diğer taraftan Wortmann ve Zahn (1994), IFs' nin yapısında varolan daha detaylı bilgi bazında bir model geliştirmişlerdir. Bu model ıslak bir α -keratin fiberinin ileri akma bölgesindeki sertleşmenin IFs ile ilgili olduğu ve matris proteinini ihmal eden bir alan sersisi (dizisi) modeline karşılık gelmektedir. Alan dizisi modelindeki X ve Y alanları keratin molekülü uzunluğu boyunca belirli amino asit dizilerine atfedilmektedir. IFs'lerin tetramerlerindeki α -helis iplikleri arasındaki S-S bağlanması bu sertleşmenin nedeni olarak ileri sürülmektedir. Böylece, şekil 1.16'daki tetramerin yapısında bu şartın A-segmentlerinin temelde Feughelman'ın modelindeki X-alanlarına karşılık gelmesi gerektiği belirtilmiştir.

Yazarlara göre, A segmentleri açıldıktan sonra uzun fakat çapraz bağlı olmayan 1B-segmenlerinin β -yapısına doğru açılacağı umulmaktadır. Benzer dizilmiş fakat çapraz bağlı 2B-segmentleri için bir α - β dönüşümü beklemenin anlamsız olacağı belirtilmektedir.

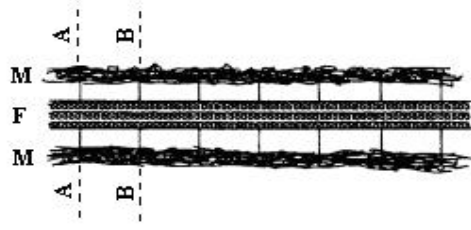
Fiberi ileri akma bölgesinde uzatırken, serbest radikallerin oluşumu ile ve kırılan kovalent bağların oluşması gerçekten Feughelman'ın modelinde Y-alanlarına karşılık gelen 2B-segmentlerinin ileri akma bölgesinde açılacağına başlıca işarettir.

Yazarlar aynı zamanda sistinin, daha ileride 2B-segmentlerinin göreceli kararsızlığına katkıda bulunacak olan sistinin "helis kırıcı" amino asit olarak davrandığını işaret etmektedirler.

Aynı zamanda onlar kükürt çapraz bağlarını ileri akma bölgesinin eğiminin kontrol eden bir faktör olarak göz önüne alıp bu bağların çok kararlı bağ olmadığını söylemektedirler. Wortmann ve Zahn'a göre 2B-segmentlerine ilaveten A-segmentlerinin açılması ileri akma bölgesindeki uzamalardan sorumlu olduğu düşünülmektedir. Onlar ileri akma bölgesinin eğiminin açılmayı engelleyen 2B-segmentlerindeki kükürt atomlarıyla ilişkilendirmektedirler.

Gördüğümüz gibi, Wortmann ve Zahn'ın yapı/özellik modeli IFs'lerin gerilim-uzama özelliklerini yorumlamaya çalışmaktadır. Hakikaten, fark ettiğimiz gibi yazarlar gerilim-

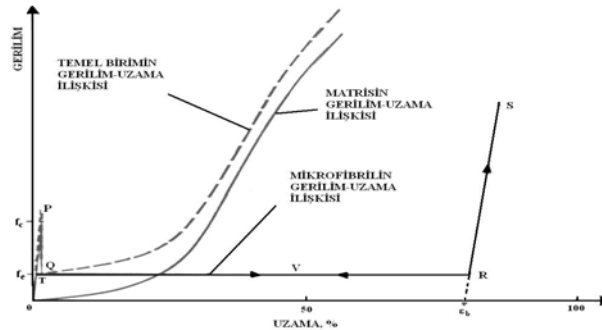
1.32’de görüldüğü gibi ayrı gerilim-uzama eğrilerine sahip olacağını önermiştir.



Şekil 1.31 Temel birimlerin nasıl oluştuğunu gösteren matris sistemi ile mikrofibrillerin formal gösterimi (Chapman, 1969)

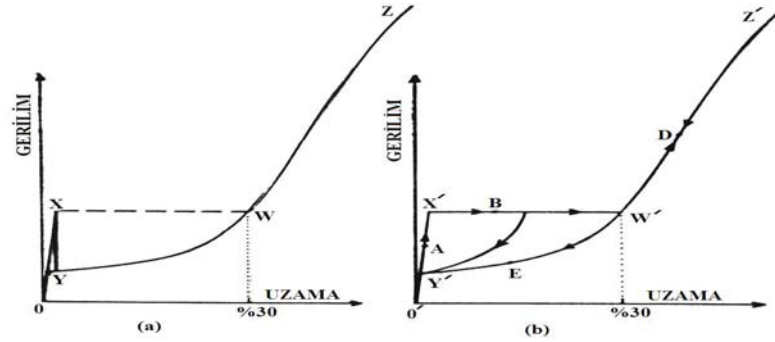
Mikrofibrillerin gerilim-uzama eğrisi için, başlangıçta mikrofibriller tümüyle α -helis kristal formda olduğu düşünülür. OP katı α -kristal örgüsünün tersinir uzamasını temsil etmektedir. Kritik gerilme, f_c ’de mikrofibrilin bir kısmı açılmaya başlar ve bir “alan” ya da β -fazı kısmı çekirdekleşmeye başlar. Şekil 1.33’den görüldüğü gibi, bu olay f_c ’de gerçekleştikten sonra gerilim denge gerilimi f_c ’ye düşer. Bu denge gerilimi ise bir mikrofibrilde aynı anda var olan α -formu ile β -formu arasındaki termodinamik dengenin devamı için gereklidir (Q noktası).

Sabit gerilimde uzama devam ederken, β alanı tüm mikrofibril β -şeklini alana kadar boyutça artacaktır (R noktası). Bu noktadan sonra ise, mikrofibrillerin daha büyük uzamaları gerilimde meydana gelecek artmayla birlikte β -formunun uzamasına neden olacaktır (eğride RS bölgesi). Uzamış β -şekli büyük bir olasılıkla saf bir kristalden ziyade β -kristalitleri içeren kısmi kristal malzemesidir. QR bölgesi içinde, V’de, mikrofibrilin eğrisi termodinamik olarak tersinir olacağı belirtilmektedir. Mikrofibrilin eski konuma gelmesi başlangıç yüksek çekirdek gerilimi f_c ’nin ulaşılmasını gerektirmemektedir, bunun yerine VTO yolu izlenecektir.



Şekil 1.32 İzole edilmiş mikrofibril ve matrisin gerilim-uzama eğrisi; bu iki gerilim-uzama eğrisinin toplanmasıyla elde edilen modelin bir temel biriminin gerilim-uzama eğrisi (Chapman, 1969)

Burada gördüğümüz gibi Chapman böyle bir geri dönen süreç için herhangi bir deneysel bilgi vermemektedir. Diğer taraftan bu modelde, matris oldukça çapraz bağlı bir elastomer olarak farz edilmektedir. Bu modelde temel birimdeki mikrofibril ve matris kısımları paralel şekilde davranmaktadır. Bir tek tüm birimin gerilim-uzama eğrisi şekil 1.32’de görüldüğü gibi basitçe gerilim-uzama eğrisinin bileşenlerinin toplamı şeklindedir.

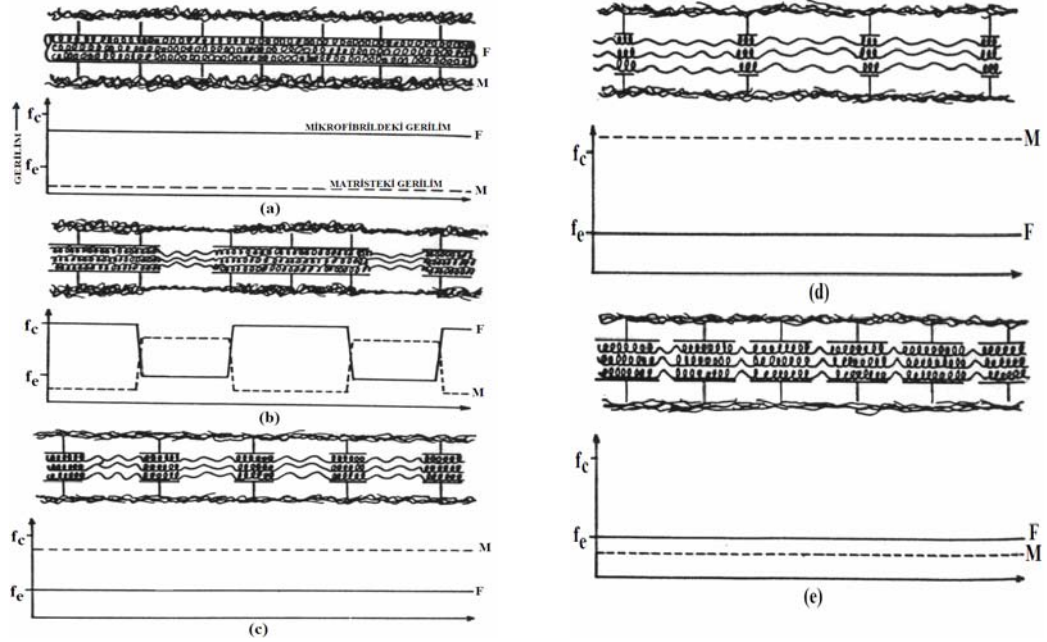


Şekil 1.33 Temel birimin gerilim-uzama eğrisi (a); (b) seri şeklinde sonsuz sayıda temel birimlerin gerilim-uzama eğrisi. %15 ve %30 uzama değerlerinden iyileşmelerde gösterilmiştir (Chapman, 1969)

Biz, şekil 1.34a’da görüldüğü gibi birçok birimin durumunu göz önüne alırsak başlangıç uzaması süresince matrsten ihmal edilebilecek bir katkı olacaktır ve gerilim kritik gerilim değerine ulaşılan kadar artacaktır. B-formu bir birimde çekirdekleşecektir. Bu birim matris kısmına gerilim transferinin fibril kısmındaki gerilimin denge değeri olan f_c ’ye azaltana kadar uzayacaktır. Eğer böyle seri şeklinde birçok element varsa kalan birimlerde çok küçük bir azalma olacaktır. Daha sonraki çok küçük uzama gerilimin (mikrofibrildeki) geri f_c değerine getirecektir ve diğer bir birimin açılmasına neden olacak ve bu böyle devam edecektir. Şekil 1.34b’de akma bölgesindeki durumu göstermektedir. Akma sabit gerilim f_c değerinde bütün birimler açılana kadar devam etmektedir. Daha ileriki uzama için matris daha büyük mesafelere açılacaktır (gerilecektir) ve böylece ileri akma bölgesinin daha büyük eğimi oluşacaktır. Matris kendisinin limit uzamasına ulaştığı zaman son parçalanma başlayacaktır.

Tüm sistem için sonuç gerilim-uzama eğrisi şekil 1.33b’de görülmektedir. Bu eğrinin 3 farklı bölgesinin O'X', X'W' ve W'Z' kısımları sırasıyla Hook bölgesi, akma ve ileri akma bölgelerine karşılık geldiği açıkça görülmektedir. Hook bölgesi (O'X') matrisle paralel α -helis mikrofibrillerinin geri dönen uzamayı temsil etmektedir. Akma bölgesi (X'W') ise sabit gerilimde temel birimlerin ard arda açılmasından kaynaklanmaktadır ve ileri akma bölgesi ise denge geriliminde mikrofibrillerle paralel olarak düzgün olarak gerilmiş matrisli açılan temel birimler dizisinin uzamasından gelmektedir. Akma bölgesindeki %16 ve %30 uzamalarından

iyileşmeler ise aynı zamanda şekil 1.33b'de görülmektedir. İyileşme açılmış durumdaki birimlerin sayısından herhangi bir değişim olmadan meydana gelmektedir. Bütün açılmış birimler düzgün bir biçimde şekil 1.33b'deki Y' noktasına erişilene kadar sistemin azalan uzaması ile büzülmektedir.



Şekil 1.34 Mikrofilament ve matristeki gerilimin değişimlerini gösteren modelin diyagram gösterimi: (a) Hook bölgesi (şekil 1.33b'deki A noktası); (b) akma bölgesi (şekil 1.33b'deki B noktası); (c) akma bölgesinin sonu (şekil 1.33b'deki W noktası); (d) ileri akma bölgesi (şekil 1.33b'deki D noktası); (e) ileri akma bölgesinden iyileşme (şekil 1.33b'deki E noktası)

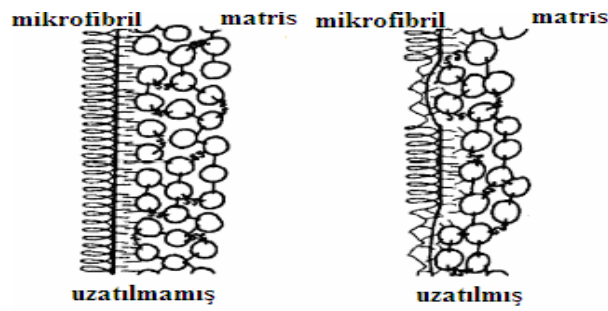
İyileşmede ise bütün açılmış birimler, gerilim denge değerine düştüğünde yok olacak şekilde beraber kapanacaklar. İyileşme Hook bölgesi çizgisine Y'O' nün bir kısmına aşağı doğru tamamlanacağı bildirilmektedir. Gerçekte, böyle iyileşme eğrilerini ve bu uzamalardan tam iyileşmeleri göz önüne alarak, bizimde deneysel sonuçlarımızda göreceğimiz gibi, bu tür tüm bir iyileşme gözlenmemektedir. Bu yüzden bu modelinde bu açıdan eksik kısımlarının ve açık olmayan noktalarının olduğunu düşünmekteyiz.

Burada bu model için, aynı zamanda belirli bir mikrofilament ve matris gerilim-uzama çifti için model sistemin davranışı kolayca hesaplanacağı bildirilmiştir. Bu modelin tek (önemli) davranışı mikrofilamentdeki kritik-denge gerilim olgusundan ve mikrofilament ile matris arasındaki mekanik etkileşmenin sonucunda doğrudan ortaya çıkmaktadır.

Bu modellere ilaveten, Crewter belki seri alanlar modeli açısından göz önüne alınabilecek dataylı bir model önermiştir (Crewter, 1972). Bu model ise bir çok modelde değinilmeyen matrisin aşırı şekilde şişebileceğini açıklamıştır. Aynı zamanda Hook bölgesinde hem disüfit

hemde kovalent olmayan bağların katılaştırıcı rolünü de açıklamaktadır.

Hook bölgesindeki bu rolü açıklayabilmek için, temelde düzgün mikrofibrillerin helis bölgelerinin sertleşeceği yan zincirlerin matristeki yüksek kükürtlü protein globullarıyla etkileşmesiyle kararlı olacağı önerilmiştir. Modelde, yüksek kükürt proteinlerin disülfid bağlarının büyük çoğunluğu zincir içi bağlar şeklinde bu globullerin içinde yerleşeceği ve bu bağlar globulların parçalanmaya ya da fiziksel deformasyonlara büyük direnç verdiği düşünülmektedir. Bu modelde, Crewter şekil 1.35’de görüldüğü gibi filament yönelimi modeli olarak adlandırılan modelde mikrofibrillerle matrisin yüksek kükürtlü proteinleriyle temelde düzgün bir etkileşme farz etmiştir.



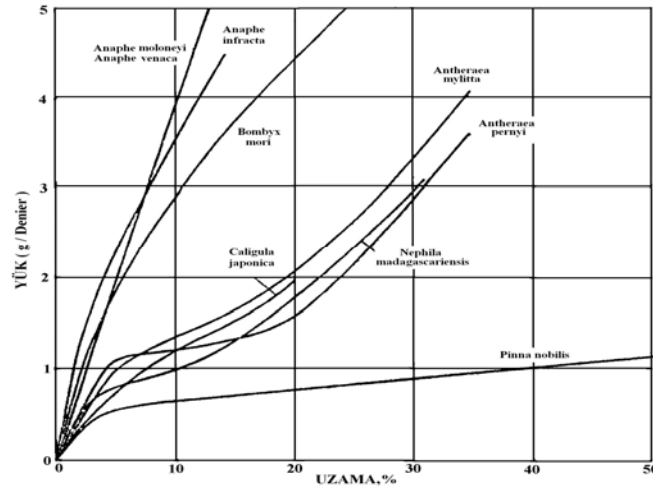
Şekil 1.35 Gerilmemiş ve %30 gerilmiş yün fiberi için modelin gösterimi. Diyagram mikrofibrilin ve matrisin bağıl miktarlarına karşılık gelmemektedir (Crewter, 1972)

Bunlara ilaveten, büyük miktarda iç disülfid çapraz bağları içeren matrisin globulların proteini birbirlerine daha gevşek rastgele düzenlenecek ya da kısmen yönlenmiş olacak boncuklu zincirlerin ağı oluşturmak için disülfid bağların küçük bir kısmıyla kısmen kovalent bağlı olacağı düşünülmektedir. Akma bölgesinde yün fiberini çekerken, bu boncuklu zincirler şekil 1.35’de görüldüğü gibi yönlenmiş olur ve ileri akma bölgesinde yapının sertleşmesine, katılaşmasına yol açar.

1.3.2 İpek fiberlerinin mekanik özellikleri ve modelleri

İpek böceği ipeği yaklaşık 5000 yıldır tekstil fiberi olarak kullanılmakta ve kullanım alanları mekanik özelliklerine göre değişebilmektedir. Mekanik özelliklerini belirlemek bu yüzden önem taşımaktadır. İpek fiberlerinin mekanik özelliklerini anlamak için, çekme (gerilim-uzama) testleri, gerilim relaksasyon ve ters gerilim relaksasyon, iyileşme ölçümleri gibi bir çok araştırma farklı ipek fiberleri özellikle Bombyx mori ipek fiberleri üzerinde yapılmıştır (Viney, 1997; Kaplan, 1998; Rajhkowa vd., 2000; Kathari vd., 2001; Zhang vd., 2002; Sen vd., 2004).

Farklı ipek fiberleri için gerilim uzama eğrileri şekil 1.36'da verilmektedir. Burada bizimde deneylerde incelediğimiz *Bombyx mori* fiberleri düzgün bir eğri ve yük ekseninden dışa doğru bükülerek yaklaşık %24 civarında kırılmaktadır (Lucas vd., 1955).

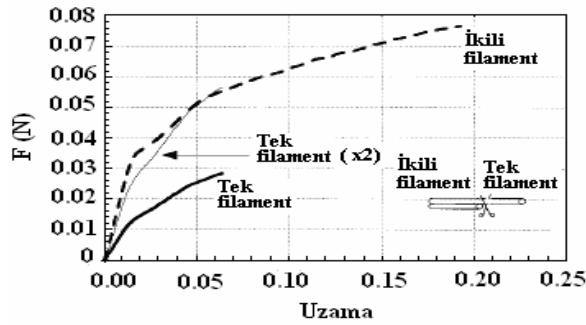


Şekil 1.36 T=20 °C; %65 B.N'de farklı fibroinlerin yük-uzama eğrileri (Lucas vd., 1955)

Yazarlar (Rigueiro vd., 2000a) aynı zamanda *bombyx mori* ipek fiberlerinin çekme özelliklerine serisini çözmenin etkilerin incelemiştir. Burada, ipek böceği ipeğinin çekme özelliklerinin serisini ayırma işlemi süresince nasıl değiştiği gösterilmiştir. Serisini ayırmanın kuvvet-uzunluk eğrilerinde temel iki etkiye sahip olduğu gösterilmiştir. Bunlar ise başlangıç modülünün ve orantılı olarak diğer değerlerinde azalmasıdır. Bununla beraber kuvvet-uzama eğrilerinin şeklinin de serisini ayırmadan sonra anlamlı bir şekilde değiştiği de belirtilmiştir. Serisini ayırma işlemi fibroin çekirdeğinin iç mekaniksel özelliklerini biraz değiştirebilecektir.

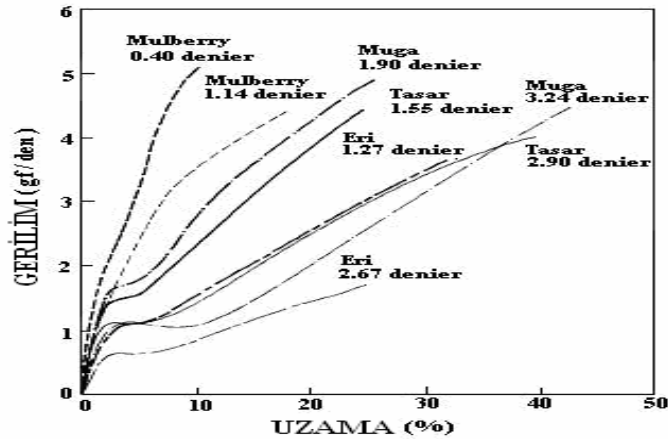
Bu çalışmaya benzer, ipek böceği ipeğinin tek filamentinin mekaniksel özellikleri incelenmiştir (Rigueiro vd., 2000b). Burada ise *Bombyx mori* ipeğinin tek filamentler üzerinde yapılan testlerden çekme modülü (16 ± 1 GPa) ve akma gerilimi (230 ± 10 MPa) değerlerinin ikili filament olarak kaynaklardaki değerlerden (5'den 12 GPa) daha fazla olduğu bildirilmiştir. Bu farkın ise ikili filamentlerde serisinin varlığından dolayı olduğuna inanılmaktadır. Serisini örneğin kesit alanına bir katkı yaptığı fakat fiberin çekme deformasyonuna karşı direnç yeteneğine ise çok az katkı yaptığına inanılmaktadır. Aynı zamanda, iki tek filamentin ikili filament formunda malzemenin çekme yüke dayanım yeteneğine eşit ve ayrı ayrı katkı yaptığı bildirilmiştir. Şekil 1.37 ikili filament ve tekli filamentten elde edilen verileri göstermektedir. Verilen bir uzama değerinde ikili filament

tarafından taşınan yükün tek bir filament tarafından sağlanan yükün hemen hemen iki katı olduğu görülmektedir. Gördüğümüz gibi, molekül yapıları temelinde gerilim-uzama eğrileri hakkında detaylı bir açıklama verilmemiştir.



Şekil 1.37 İkili filament ve komşu tek filamentin kuvvet-uzama eğrilerinin karşılaştırılması (Rigueiro vd., 2000b)

Bu çalışmalarına ilaveten bazı ipek fiberlerinin Rajkhowa vd. (2000) tarafından elde edilen gerilim-uzama şekilleri şekil 1.38'de verilmektedir. Burada düşük %20 / dk uzama hızında ince dut ipeği test edildiğinde gerilim-uzama eğrisinde çok zayıf bir akma gözlemlendiği belirtilmiştir. Benzer şekilde, 2. bir akma noktası aynı çekme hızında muga ipek fiberleri için gözlemlenmiştir. Çekme testi süresince ilk önce yükün uygulanması ile amorf kısımların deforme olacağı açılmıştır. Defromasyona ilk direnç, amorf bölgelerde molekülleri bağlayan zincirler arası bağlardan ve zincirler arasındaki düğüm noktalarından, amorf bölgelerin sandviç şeklinde kaldığı katı kristalitlerden kaynaklanan kısıtlamalardan ve yanal olarak düzenlenmiş yönlenmiş amorf bölgelerindeki serbest hareketlerdeki kısıtlamalardan gelmektedir. İlk deformasyondan sonra artan yük ve devam eden uzamayla ipeğin amorf bölgelerindeki zincirler arası bağlar kırılabilir ve molekül zincirlerin uzamasını kolaylaştırır.



Şekil 1.38 Bazı ipek fiberlerin gerilim-uzama davranışı (Rajkhowa vd., 2000)

Bu ise amorf yönlenmeye yüksek derecede bağlıdır. Dut ipeğinde düşük uzama hızlarında zayıf bir akma noktasının ortaya çıkması, uzama hızı azalırken, molekül zincirlerinin deforme olması için daha fazla zamana sahip olduğu ve daha fazla zincirin deformasyon sürecine katkıda bulunacağı ile açıklanmıştır. Modülün oldukça yüksek olduğu başlangıç deformasyonundan sonra bazı zincirler arası bağlar kırılır ve zincirlerin daha kolayca deforme olmasına izin verir bunun sonucunda daha düşük modül elde edilir.

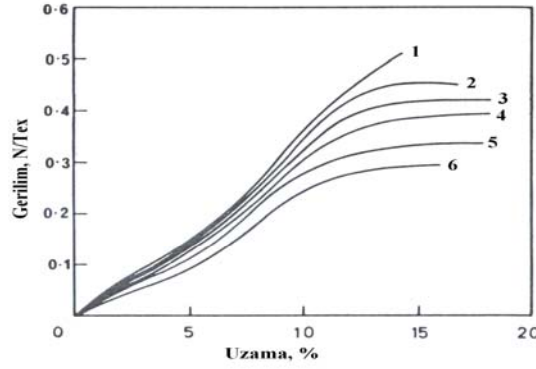
Daha düşük uzama hızlarında viskoelastik etki dut ipeğinde daha belirgin olur ve bu ise gerilim-uzama eğrisinde gözlenen bir zayıf akma noktasına yol açar. İpek fiberlerinde kristallenme derecesi oldukça yüksek olduğu için, kristalitlerin ipeğin yapısını güçlendireceği umulmaktadır. Amorf bölgelerde ve amorf bölgede yanal olarak düzenli bölgelerdeki zincirler arası bağlarla yan grupların varlığı moleküllerin serbest dönmelerini kısıtlayacağı ve böylece onların uzayabilirliklerini düşüreceği bildirilmektedir (Rajkhowa vd., 2000). Aynı zamanda mulberry ipek fiberlerin iyileşme özelliklerinin onların daha yoğun yapısından dolayı çok büyük olduğu ve bu yapının da viskoelastik fiberden daha ziyade elastik özellikleri verdiği sonucuna varılmıştır.

1.3.3 Sentetik poliamit fiberlerin mekanik özellikleri

Fiberlerin mekanik özellikleri oldukça karmaşık ve birçok deneysel çalışmaya maruz kalmışlardır. Genelde, gerilmiş bir fiber birçok geri dönmez (tersinmez) sürecin meydana geldiği karışık bir viskoelastik sistemdir. Daha öncede gördüğümüz gibi bazı fiberlerin tipik gerilim-uzama eğrileri şekil 1.24’de verilmişti. Bu eğriler; hemen hemen sabit yüksek bir modül değeri veren ipeğe benzer eğriler ve modülde çok keskin bir düşüşün olduğu ve hemen hemen sabit gerilimde uzun bir süre uzamanın takip ettiği yüne benzer eğriler olarak iki gruba ayrılabilir. Nylon gibi bazı sentetik fiberler ise ara karakteristikleri göstermektedir. Nylon fiberlerin farklı uzama hızlarında elde edilen gerilim-uzama eğrileri ise şekil 1.39’da verilmektedir.

Tersinir esnekliğin olduğu ilk kısım çekmenin olduğu tersinmez bölge tarafından takip edilmektedir. Yönlenme tamamlandığı zaman, diğer esnek bölge bulunmaktadır. Bu ise parçalanma noktasında son bulur, ya da plastik akış meydana gelir.

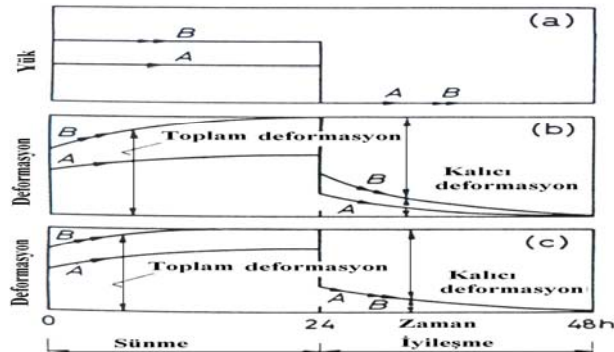
Sentetik fiberlerin çekme özellikleri polimerin molekül kütlesinin önemli bir aralık değerine ve çekme özelliklerine (yapım aşamasında) bağlıdır. Şekil 1.24’de görülen, ticari poliamit fiberlerin ve polyester fiberlerin gerilim-uzama şekillerindeki farklılıklar üretim süreciden tavlama ve çekme süreçlerindeki değişimlerden dolayı olduğu düşünülür.



Şekil 1.39 Farklı uzama hızlarında (%/s) naylon fiberlerinin (iplik şeklinde) gerilim-uzama eğrileri: 1) 1096; 2) 269; 3) 22; 4) 20; 5) 0,04; 6) 0,0013 (Morton ve Hearle, 1997)

Çekme gibi bu tür özelliklere bağlı olarak fiberler, sert fiberlerde görülen yüksek gerilim ve kırılmadaki uzama değerlerine sahip olabilirler. Diğer taraftan, poliamit fiberlerden olan naylon fiberleri kırılma değerlerine yakın çok yüksek akma gerilimi ve uzama değerlerine sahiptirler. Naylon ve kapron gibi sentetik poliamit fiberlerin çekme ve diğer özelliklerini belirlemek için yapılmış bir çok çalışma vardır (Dasgupta vd., 1996; Morton ve Hearle, 1997; Mark 1999; Kvaratskheliya, 2001; Jain vd., 2002; Tsobkallo, 2002).

Kırılma gerilimi ve uzaması gibi çekme özelliklerine ilaveten, sentetik poliamit fiberlerin elastik iyileşmesi ve kalıcı deformasyonları tekstil endüstrisi için oldukça önemlidir. Sentetik poliamit fiberlerinden naylon fiberleri Meredith (Morton ve Hearle, 1997) tarafından test edildiği gibi en iyi elastik iyileşmeyi göstermektedir. Hatta kırılma noktasına yakın bölgelerdenki değerlerden elastik iyileşme 0,7'ye düşmektedir. Naylon fiberlerin elastik iyileşmeleri Beste ve Hoffman tarafından (Morton ve Hearle, 1997) %60 B.N'de uzama değerleri %1, %5; ve %10'den sırasıyla %90, %89; ve %89 olarak verilmiştir.



Şekil 1.40 Fiberlerin sünme ve iyileşmesi: (a) yük-zaman diyagramı; (b) Viskoz rayon ve asetatin ve naylonun düşük yüklerdeki davranışı; (c) naylonun yüksek yüklerdeki davranışı (Morton ve Hearle, 1997)

Naylonun, gerilim relaksasyon ve sünme karakteristikleri gibi zamana bağlı mekanik özellikleri bazı yazarlar tarafından incelenmiştir (Morton ve Hearle, 1997; Kvaratskheliya, 2001; Tsobkallo, 2002). Düşük yüklerde naylon fiberlerinde iyileşme sünme eğrisinin aynıdır fakat yüksek yüklerde davranış ise şekil 1.40c’de gösterildiği gibidir.

Ani kısılmanın ani uzamadan daha düşük olduğu fakat iyileşme hızının sünme hızından daha büyük olduğu ve sonuçta uzun zamandan sonra iyileşme sürecinin tamamlanacağı görülmektedir. İyileşmenin hızı gerçekten belirli bir seviyenin üzerindeki yükler için aynı olduğu bulunmuştur. Geniş yük bölgesinde naylon ve kapron fiberlerin (iplik şeklinde) sünme ve iyileşme süreçleri (Kvaratskheliya, 2001; Tsobkallo, 2002) tarafından incelenmiştir.

1.4 Doğal ve Sentetik Poliamit fiberlerin Mekanik Özelliklerine Su ve Sıcaklığın Etkileri

Fiberler, ister sentetik ister doğal olsun günlük yaşantıda ya da endüstri süreçlerinde farklı sıcaklıklara ve nem ortamlarına maruz kalmaktadır. Bu yüzden, onların mekanik ve fiziksel karakteristikleri değişebilmektedir. Eğer fiber su içinde tutulursa ve ya farklı bağıl nem şartlarına maruz bırakılırsa, fiberler çevresindeki ortamdan nem almaktadır.

Bu yutma olayı fiberin özelliklerini değiştirir. Bu, fiberin boyutlarını değiştirerek sonuçta büyüklüğünde, şeklinde katılığında değişim meydana getirir. Mekanik özellikleri ve sürtünmeye bağlı özellikler değişir ve böylece fiberin işlenmesinde ve kullanılmasıdaki davranışını etkiler. Malzemenin nem şartları onun elektrik özelliklerini belirlemeden önemli faktörlerden birisidir.

Bir tekstil malzemesi herhangi bir ortama yerleştirildiği zaman, denge konumuna gelene kadar düzgün azalan hızla ya su alır ya da su verir. Denge konumunda ise bir değişim beklenmez. Eğer standart şartlar altında (%65 B.N ve 70 °F) nem miktarı nemli fiberin toplam ağırlığının yüzde değeri olarak ifade edilirse, bu nem miktarı olarak tarif edilmektedir. Eğer bu var olan nem, fiberin kurutulmuş (110 °C) kütesinin yüzdesi olarak ifade edilirse bu nem yeniden kazanılan nem (moisture regain) olarak ifade edilir. Açık bir şekilde nem miktarı hem sıcaklığa hem de bağıl neme bağlı olarak değişmektedir (Watt ve D’arcy, 1979; Morton ve Hearle, 1997).

Yutulmayı göz önünde bulundurarak fiberin molekülleri ile su moleküllerinin arasındaki etkileşim hesaba katılmalıdır. Bunun yanında, fonksiyon gruplarının varlığı, kutuplaşması ve miktarı fiberin nemle etkileşmesinden dolayı en önemli faktörler olarak göz önüne alınır.

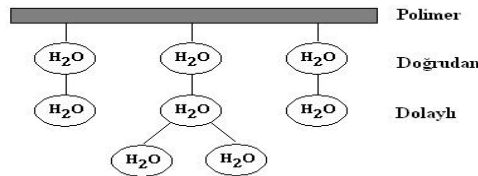
Aynı zamanda kristallik de su molekülleri ile etkileşmeyi ve mekanik özelliklerindeki değişimi anlamada önemlidir.

Bütün doğal ve sentetik poliamit fiberleri moleküllerinde suyu çekecek gruplara sahip olduğundan dolayı hidrofilliktirler. Böyle grupların hem sentetik hem de doğal poliamit fiberlerin mekanik özelliklerindeki değişime etkisi ileriki kısımda incelenecektir.

Genel olarak, suyun yutulmasını göz önüne aldığımızda, ilk olarak su moleküllerinin doğrudan hidrofillik gruplarda yutulacağı düşünülebilir. Bunların yutulmasından sonra, diğer hidrofillik gruplara doğru çekilebilirler ya da daha önceden yutulan su moleküllerin üzerine tabakalar oluşturabilirler. Bu etki şekil 1.41’de gösterilmiştir.

Doğrudan tutulmuş su molekülleri katı ve moleküllerin yapısına yakın olarak uyacak şekilde olurlar. Hareketlerinde kısıtlanmaktadır. Dolaylı olarak tutulan su molekülleri daha gevşekçe tutulmaktadır. Düzenlenmeleri belirsizdir ve su içindeki moleküller kadar serbest değildirler ve muhtemelen belirli bir mesafeye kadar sınırlanmışlardır.

Diğer taraftan fiberlerin mekanik özellikleri aynı zamanda sıcaklıkla değişmektedir. Farrow ve Ford (Morton ve Hearle, 1997) nemin ve sıcaklığın farklı fiberlerin çekme özelliklerine etkisini ölçmüşlerdir. Fiberler ıslakken, 20 °C ve 95 °C’de fiberleri incelemişlerdir.



Şekil 1.41 Su moleküllerinin doğrudan ya da dolaylı olarak polimer molekülleri tarafından yutulması (Morton ve Hearle, 1997)

Fiberlerin katılığının daha yüksek sıcaklıklarda daha düşük fakat kırılmadaki uzama değerinin genelde daha fazla olduğunu bildirmişlerdir. Yüksek sıcaklıklara maruz bırakma fiberin kalıcı yıpranmasına yol açar. Aşağıdaki kısımlarda suyun yün ve ipek gibi doğal poliamit fiberler ve naylon gibi sentetik poliamit fiberlere etkisi üzerine yapılmış çalışmalar ve sonuçlar detaylı olarak incelenecektir.

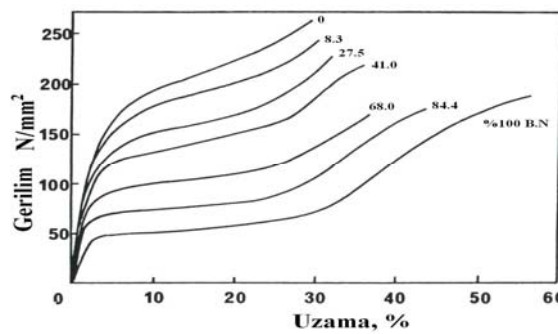
1.4.1 Yün fiberlerinin mekanik özelliklerine su ve sıcaklığın etkileri

Yün fiberlerin mekanik özellikleri onların kullanıldığı şartlardan etkilenmektedir. Özellikle su ya da farklı bağıl nem ve farklı sıcaklıklar bu özellikleri maruz bırakılma süresine bağlı olarak

değiştirecektir. Suyun olması durumunda, yapıdaki moleküller su molekülleri ile etkileşerek sonuçta molekül yönelimini bozarak ya da hidrojen bağları gibi bazı bağları kırarak ve ya yeniden oluşturarak yapıyı zayıflatır.

Bilindiği gibi protein fiberleri ana zincirlerinde amit gruplarına sahiptir ve bunlara su molekülleri hidrojen bağı yaparak bağlanabilir ve aynı zamanda yan zincirlerinde diğer suyu çeken $-OH$, $-NH_3^+$, $-COO$, $-CO-NH_2$ sahiptirler. Kimyasal yapılarından yün fiberlerin hidrofillik (polar) R gruplarına sahip serin, tiroin, tirozin, glutamin, ve aspargin gibi amino asitlere sahiptirler. Bu gruplardan dolayı, fiber su ile etkileşir ve yeni hidrojen bağları yapabilir bunun sonucunda yapının kararlılığını ve diğer mekanik özelliklerini değiştirir. Su moleküllerin ilk etkisi özellikle amorf bölgedeki (matris) moleküllerle olacağı düşünülebilir, çünkü fiber molekülleri kristal bölgelerde daha düzenli olarak paketlenmişlerdir. Aktif gruplar keratinde hidrojen bağlanması gibi moleküller arasında bağlantılar oluşturabilirler. Bunun için, kristalin bölgelere doğru su moleküllerinin ilerlemesi kolay değildir ve yutulmanın olması için çapraz bağların ve ya hidrojen bağlarının kırılması ve bazı aktif birimler serbest olmalıdır. Yün fiberlerinin çekme ve zamana bağlı özelliklerine nem ve suyun etkileriyle ilgili bazı çalışmalar vardır.

Bunlardan birinde, Chapman (Morton ve Hearle, 1997) yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerine bağlı nemin etkisini incelemiştir. Farklı bağıl nem değerlerinde gerilim-uzama eğrileri şekil 1.46'da verilmektedir. Önemli etki, akma noktasının yükselmesi olarak göze çarpmaktadır.



Şekil 1.42 Yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerine bağlı nemin etkisi (Morton ve Hearle, 1997)

Feughelman (1962) sabit bağıl nem değerinde %15 uzatılmış yün fiberin kuvvet- zaman ilişkisini oda sıcaklığında incelemiştir. Yazara göre, yutulma ve desorpsiyon çevrimi süresince, bu şartlardan %0 B.N değerine kurutulan ve aynı bağıl nem değeri atmosferine

maruz bırakmada, fiberin üstündeki kuvvet, fiber bu çevrimi yapmadığı durumdakinden daha aşağı düşmektedir. Yutma veya desorpsiyon veya her ikisi süresince, kuvvetin azalması, yaklaşık %80 B.N değerlerinin altında keratin-su sistemi geçici olarak daha hareketli olmaktadır. Yapının bu geçici mobilitesi uzatılmış fiberle denge durumunda bağların yeniden oluşmasına izin vererek sonuçta fiberden dolayı kuvvetin azalmasına neden olmaktadır.

Bunun yanında, Corriedale yün fiberleri için gerilim-relaksasyon Hook bölgesindeki uzama değeri %0,8'de su içinde ve 0-90 °C sıcaklık aralığında sabit sıcaklıklarda 64 dk. yapılmıştır (Feughelman ve Robinson, 1969). Yazarlara göre, sabit bir zamanda sıcaklık 1'den 40 °C'ye arttığında gerilim-relaksasyonu azalmaktadır ve hatta 50-60 °C'da çok küçüktür. T=50 °C'den sonra, bu son gerilim düşmesinin büyüklüğü sıcaklıklar artarken ani şekilde artar. Tuz bağlantılarından dolayı gerilim sıcaklıkla ya da zamanla 60 °C'ye kadar anlamlı bir şekilde değişmemektedir. Ancak, 60 °C üstünde ve uzun zaman sonra, sülfhidril (-SH-) – disülfid değiş tokuşu olabilecektir. Aynı zamanda su içinde bir fiberin young modülünü hesaplamışlardır. Bunun %10 dk⁻¹ çekme hızında, 10 °C'de 1,85. 10¹⁰ dyn/cm² değerinden 40 °C'de ise 1,52.10¹⁰ dyn/cm² değerine değiştiği belirtilmiştir. Aynı zamanda su içindeki bir fiberin Young modülünün 2 bileşenden, mikrofibrillerden dolayı olan Y_c ile matristen dolayı olan Y_M'den oluştuğunu önererek aşağıdaki gibi toplam şeklinde ifade etmişlerdir:

$$Y_F = Y_C + Y_M \quad (1.5)$$

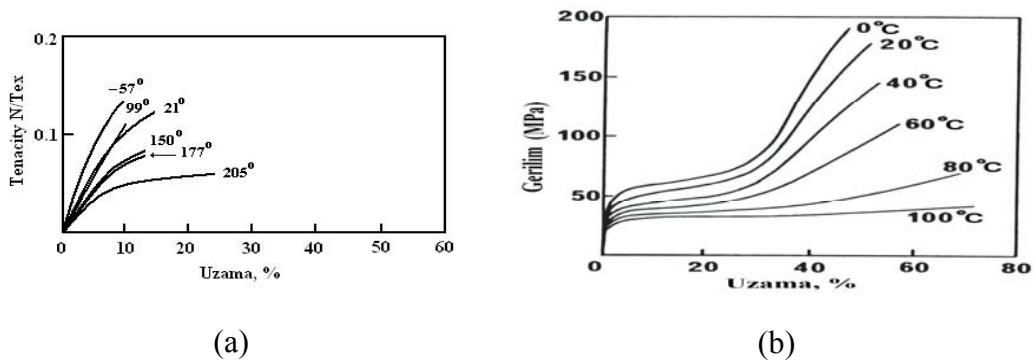
Başka bir çalışmada (Feughelman ve Robinson, 1971), 20 °C'de bütün nem miktarları için Hook bölgesinde %1'lik uzamalara kadar yün fiberlerin mekanik davranışının lineer viskoelastik olduğu rapor edilmiştir. Orijinal 2 faz matris-mikrofibril modelinde matrisi zayıflattığı önerilen suyun etkisi artık matrisin molekül yapısının segment mobilitelerini arttırdığı düşünülmektedir. Nemin fiber içindeki etkisi aynı zamanda segment hareketlerin hızını arttıran plastikleştirici etkisidir. Yazarlara göre 20 °C'de bütün bağıl nem değerlerinde fiberin mekanik etkisi yerine Young modülüne 1,4. 10¹⁰ dyn/cm² katkıda bulunan ve neme bağlı karakteristiğe sahip viskoz bir amortisör ile paralel bağlı bir yayın etkisi düşünülebilir.

Farklı bağıl nem değerlerinin ve suyun yün fiberlerinin mekanik özelliklerine etkilerine ilaveten, farklı sıcaklıklar ve ya ısı işlemlerinin de mekanik özelliklerini etkileyeceği bilinmektedir. Bir çok çalışma (Haly ve Snaith, 1970; Leveque ve Garson, 1974; Watt, 1975; Gupta ve Rao, 1992; Cao v.d, 1997; Morton ve Hearle, 1997; Lyman v.d, 2001; Feughelman, 2002) α-keratin fiberlerin yapısal değişimlerine ve zamana bağlı karakteristiklerine ısı etkilerini anlamaya adanmıştır.

Chapman (Morton ve Hearle, 1997) şekil 1.43’de görüldüğü gibi, yün fiberlerinin ve önceden su içinde tutulan yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerine farklı sıcaklıkların etkisini incelemiştir. Mazingue ve Overbeke (Watt, 1975) su buharının olmadığı durumda 160 °C sıcaklık değerlerine kadar ısıtmanın yavaş bir yıpranmaya neden olacağını söylemişlerdir. Watt bu sıcaklık değerinden daha yukarı değerlere hatta kısa zaman için dahi ısıtmanın örneğin kütle kaybından da gördüğü gibi sürekli bir hasara neden olduğunu göstermiştir.

Aynı zamanda, 100-150 °C aralığında ısı işlemi görmüş yün fiberlerin ısı, çekme ve nem ilişkilerini incelemiştir. Daha yüksek sıcaklık değerlerinin fiberin deformasyonuna karşı koyan daha karalı molekül düzenlemeleri getirmekle beraber fiberin zayıflamasını sağlayan yıpranmaya da neden olduğunu göstermişlerdir. Merinos, Chokla, Lincoln yün fiberlerin su içinde 2–50 °C aralığında %1, %20, %40 ilk uzama değerlerinde gerilim relaksasyon deneyleri yapılmıştır (Gupta ve Rao, 1992). %20 değerinde, akma bölgesindeki gerilim-relaksasyonu için gerilim relaksasyon derecesi yüksektir ve artan sıcaklıkla artmaktadır. 50 °C’ye kadar bu uzama seviyesinde hidrojen bağları ve tuz köprüleri kırılabilir ve yeniden oluşabilir ve böylece yapısal birimlerin tekrardan gruplanması için bir mekanizma sağlayacağı belirtilmektedir. 50 °C üzerinde kimyasal çapraz bağların kırılması ve yeniden oluşumu gerilim relaksasyonu için bir mekanizma sağlamaktadır. Aynı zamanda akma ve ileri akma bölgesinde aktivasyon enerjisini tipik kovalent bağın kırılma enerjisi olan 18 ve 22 kcal/mol aralığında hesaplamışlardır. İleri akma bölgesinde aktivasyon enerjisinin sıcaklığa bağlılık gösterdiğini belirtmişlerdir.

Yün fiberlerin erime davranışını göz önüne alan Cao vd. (1997) DSC tekniğini kullanarak örneklerin farklı formlarda kuru ve ıslak durumları arasındaki durumlarda yündeki α -form kristalitlerin erime davranışlarını incelemiştir.



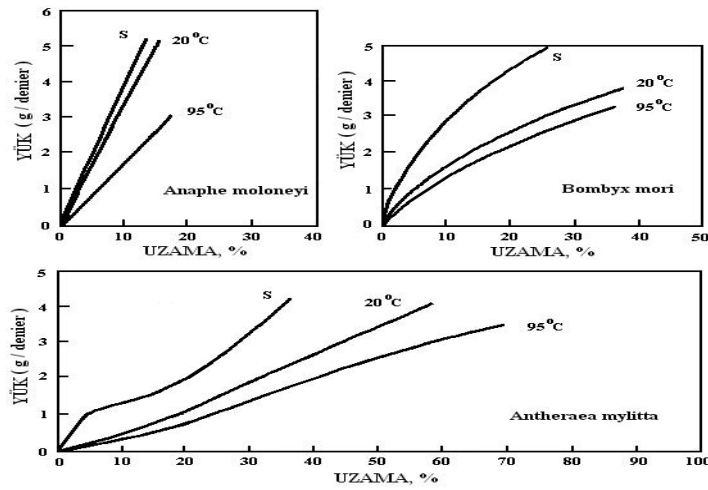
Şekil 1.43 Yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerine farklı sıcaklıkların etkisi: (a) orijinal fiberler; (b) Islak yün fiberleri (Morton ve Hearle, 1997)

%65 B.N değerinde makasla kesilmiş yün örnekleri için erime noktasının 166 °C civarında olduğunu ve 185 °C civarında ise bir yıpranma pikinin olduğunu göstermişlerdir.

Bunun yanında ısıtma hızı, ısı iletimi ve değişmelerden sonra yünün durumu arasındaki ilişki incelenmiştir (Haly ve Snaith, 1970). Düşük ısıtma hızlarında, düşük entropi ile $\alpha \rightarrow$ kristal olmayan $\rightarrow \beta$ olduğu değişimi ve α -helis yapısından uzatılmış β -yapısına moleküler seviyede bir faz geçişi ile ısı değişiminin olduğunu önermişlerdir.

1.4.2 İpek fiberlerinin mekanik özelliklerine su ve sıcaklığın etkileri

İpek fiberleri de diğer fiberler gibi işlem süreçlerinde ya da üretim süreçlerinde su ve farklı bağıl nem ortamlarına ve aynı zamanda farklı ısı işlemlerine maruz kalabilmektedir. Bu etkilerden dolayı onların fiziksel ve mekaniksel özellikleri değişebilmektedir. Farklı ipek fiberleri üzerinde su ve farklı sıcaklık ve nem etkileri altında meydana gelen mekanik özelliklerindeki değişimleri anlamaya yönelik bazı çalışmalar yapılmıştır (Lucas vd., 1955; Morton ve Hearle, 1997; Riguerio vd., 2000a,2002; Zhang vd., 2002).



Şekil 1.44 standart atmosferde (%65 B.N, 20 °C) ve 20 °C ve 95 °C’de yük-uzama eğrileri (Lucas vd., 1955)

Bunlardan Lucas v.d., farklı sıcaklıklarda suyun etkisini ve farklı bağıl nem değerlerinde nem miktarı değişimini ve elastik iyileşmeyi incelemişlerdir. 20 °C ve 95 °C aralığında su içine daldırılmış çeşitli ipek fiberlerin yük-uzama eğrileri şekil 1.44’de verilmiştir.

Sonuçlar standart test şartları altında yapılanlarla karşılaştırıldığında, su içine daldırıldığı zaman artan uzayabilirlik gözlenmektedir. Bu fiberler için uzayabilirlik ilerleyen bir şekilde artmaktadır. Yük-uzama eğrilerinde bir akma noktası gösteren Antheraea mylitta fiberleri için

suyun etkisiyle düşük yüklerde uzaması büyük miktarda artmaktadır ve böylece akma noktası yok olmaktadır. Yazarlar farklı ipek fiberlerin daha yüksek uzayabilirliklerini onların fazla miktarda büyük yan zincirlerine sahip olmalarıyla ilişkilendirmektedirler. Soğuk ve sıcak suyun fiberlerin uzayabilirliklerinin artmasında, onların dayanıklılıklarını azaltmada ve büyük yan zincirli amino asitlerin artımında önemli bir etki oluşturdukları gösterilmiştir. Su muhtemelen büyük yan gruplu zincirlerin sayısının varlığından dolayı yönelimi bozulmuş fiberin bu yoğun bölgelerine ilerleyebileceği ve böyle yan zincirlerin sayısının artmasıyla daha büyük artan bir etki gösterebileceği ifade edilmektedir. Bununla beraber çeşitli fibroin fiberlerinin elastik iyileşme değerleri çizelge 1.6'da verilmektedir. Bombyx mori fiberleri ıslak olduklarında kuru oldukları durumlarından daha iyi elastik iyileşme göstermektedir fakat artım çok büyük değildir ve suyun sıcaklığı 20 °C'den 95 °C'ye artmasının bir etki yapmadığı görülmektedir.

Çizelge 1.6 Havada ve su içinde sabit, %40 /dk uzama hızında çevrimsel (cyclic) uzama ve serbest bırakmaya maruz kalan fiberlerin elastik iyileşme değerleri (Lucas vd., 1955)

Fiberin Adı	Deney Şartları	İlk uzama değerlerinden % elastik iyileşmeler			
		%5	%10	%20	%40
Anaphe moloneyi	%65 B.N., 20 °C	70	50	-	-
	Su, 20 °C	70	50	-	-
	Su, 95 °C	70	50	-	-
Bombyx mori	%65 B.N., 20 °C	60	45	30	-
	Su, 20 °C	85	60	40	30
	Su, 95 °C	85	60	40	30
Antheraea mylitta	%65 B.N., 20 °C	60	30	25	25
	Su, 20 °C	70	70	65	60
	Su, 95 °C	95	90	80	70

Aynı zamanda, Beste ve Hoffman (Morton ve Hearle, 1997) nemin ipek fiberlerinin elastik iyileşmelerine etkisini göstermiştir. %1, %5 ve %10 uzama değerlerinden elastik iyileşmeler sırasıyla %84 (%60 B.N) ve %78(%90 B.N); %52 (%60 B.N) ve %58 (%90 B.N.); %34(%60 B.N.) ve %45(%90 B.N). Uzama ve fiberin tipine bağlı olarak elastik iyileşmelerin değiştiği gözlenmektedir.

Fibroinlerin nem miktarları (moisture regain) çizelge 1.7'de verilmektedir. Bu değerler 25 °C'de farklı bağıl nemlerde yüze tutunma şartlarından elde edilmiştir. Su etkisi göz önüne alındığında hidrofilik yan zincirli amino asitlerin oranı önemli olmaktadır. Serin, tironin, aspartik asit, glutamik asit ve arginin hidrofilik yan gruplu yan zincirlerin büyük bir

çoğunluğunu oluşturmaktadır. *Bombyx mori* ise bu amino asitlere %17,6 oranında sahiptir. Yazarlara göre, istiflenmenin yakınlığı ve uzun moleküllerin yönlenme derecesi, zincirler arası bağlanmanın doğası ve amorf kısımların kristalin kısımlara oranının fiberin nem miktarını etkileyen etkenler olduğu düşünülmektedir.

Daha önceki kısımda (1.4.1) değinilen açıklamalara benzer şekilde, protein fiberlerinde CO-NH grupları suyu bağlayabilir ve eğer bunlar serbest iseler, bu grupların etkileri hidrofilik yan gruplardan gelen herhangi bir etkiye büyük miktarda ağır basacağı bildirilmektedir (Lucas v.d., 1955). Suyun fiber içinde protein molekülleri arasında başlangıçta var olan hidrojen bağlarını bozacağı düşünülmektedir. Aynı zamanda su içinde yükleme-yük kaldırma adımlarında elde edilen eğrinin düz çizgiden farklı ve viskoelastik özelliğinin artan etkisini işaret ettiği ifade edilmektedir (Riguerio vd., 2000).

Çizelge 1.7 Farklı fibroinlerin yüze tutunma (adsorpsiyon) şartlarıyla elde edilen nem miktarı (moisture regain) (Lucas vd., 1955)

Fiberin adı	Bağıl nem değerlerinden % nem miktarı			
	%5	%25	%50	%65
Anaphe moloneyi	1,77	4,30	7,47	9,90
Anaphe Venata	1,80	4,45	7,65	9,8
Anaphe infracta	2,04	4,73	7,77	9,95
Bombyx mori	2,33	4,76	7,71	9,84
Antherea Pernyi	2,19	4,99	8,18	10,08
Caliguda Japonica	2,21	4,83	8,41	10,36
Nephila Madag'sis	1,85	4,22	7,12	8,97

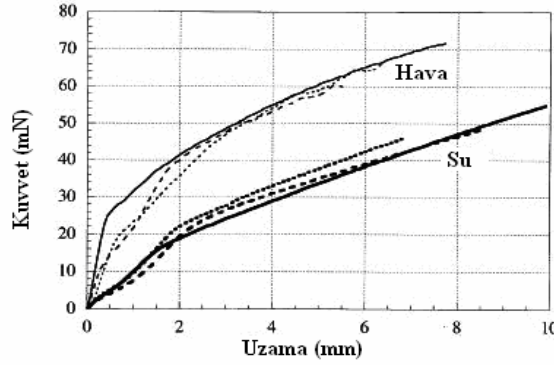
İpekte molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını bozan suyun zincirlerin sünme ve gerilim relaksasyonuna uğramaları için daha fazla serbestlik verdiği farz edilmektedir. Yazarlar (Riguerio vd., 2000) suyun en azından kovalent olmayan, hidrojen bağları ya da Van der Waals bağları gibi etkileşimleri zayıflatacağı umulmaktadır. Bu ise fiberin katılığında (sertliğini) bir azalmaya yol açacaktır. Fiberi suyun içine daldırma protein-protein hidrojen bağları yerine su-protein hidrojen bağlarının yerini almasına neden olacaktır. Bu yer değiştirme ise ipeğin çekme modülünde bir azalma etkisi yapacağı düşünülmektedir.

Kvahara vd. (Riguerio vd., 2000) mikrokristallerin suya daldırmadan etkilenmeyeceğini rapor etmişlerdir. Böylece, havada ve su içinde test edilen örneklerin elastik modülünde gözlenen değişimlerin amorf bölgelerin mekanik özelliklerinde meydana gelen değişimlere atfedilmektedir (Riguerio vd., 2000). Şekil 1.45 ipek böceği ipeğinin kuvvet-yer değiştirme eğrilerini göstermektedir. Aynı zamanda suya daldırmanın amorf bölgede zincir segmentleri

arasındaki hidrojen bağlarını bozarak, Van der Waals etkileşimlerinin daha baskın olacağını ve başlangıç modülünün de azalacağı sonucuna varılmıştır. Fiberin elastik modülü bir kompozit sistem olarak düşünülerek hesaplanmıştır. Oda şartları ve su içinde daldırma durumları için sırasıyla 14 GPa ve 4 GPa şeklinde tahmin edilmiştir ve deneysel değerleri olarak su durumu için 6 GPa olarak bulunmuştur (Riguerio vd., 2002).

Bunun yanında, su ipek fiberleri için plastikleştirici yani, amorf bölgelere nüfus ederek hidrojen bağlarının iç dağılımını bozacak bir rol oynamaktadır. Aynı zamanda mikro yapısal değişim yapacak her hangi bir etkiye cevap verecek protein zincirlerin bağıl yer değiştirmeleri için serbestliklerini arttırmaktadır (Riguerio vd., 2002).

Diğer taraftan, ısı ve sıcaklık ipek fiberlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinde değişime neden olduğu bilinmektedir.



Şekil 1.45 Kontrol örneği ile su içinde test edilen fiberin kuvvet-uzama eğrileri (test uzunlukları=30 mm) (Riguerio vd., 2000)

İpek kozasının renginin beyazımsı renkten (25 °C) açık sarıya (150 °C) ve sonrada siyah renge (200 °C) ve tekrar beyaz renge (500 °C) ısıtma süresince değiştiği gösterilmiştir (Zhang vd., 2002). Kozanın büyüklüğü ve şekli sıcaklık artışı ile azalmaktadır ve kozanın kabuğundan kütle kaybı da görülmektedir.

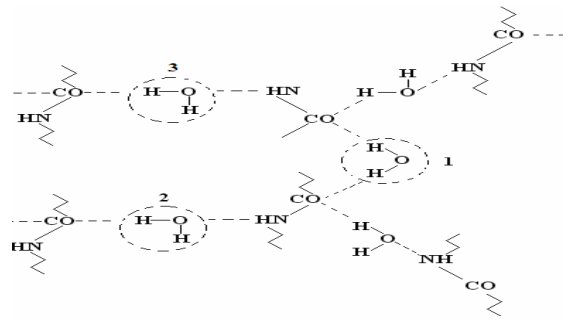
100 °C'ye ısıtma muhtemelen kuru fiberde hidrojen bağları desenlerini anlamlı bir şekilde bozmayacaktır. Bu sıcaklığın tipik hidrojen bağları enerjilerinden (40 kJ/mol hidrojen bağları enerjileri) daha düşük 3,1 kJ/mol değerine eşit bir ısı enerjisi sağlamaktadır. Fakat, sıcaklığın artımı konformasyonla ilgili düzensizlikleri arttıracak aynı zamanda bu konformasyonla ilgili düzensizliklerin ve bunun sonucundaki moleköl yönelimleriyle ilgili kayıpların amorf bölgelerde yoğunlaşacağı ifade edilmiştir (Riguerio vd., 2002).

Görüldüğü gibi suyun ve sıcaklığın ipek fiberlerin çekme ve fiziksel özellikleri üzerine

etkileri hakkında bir çok çalışma ve açıklama vardır. Fakat, bu tür etkiler ipek fiberlerin sünme ve gerilim-relaksasyonu süreçlerinden elde edilen zamana bağlı özellikleri üzerinde fazla incelenmemiştir. Bu yüzden biz aynı zamanda bu tür etkileri bu süreçlerde incelemeyi ve sonuçları ipek fiberlerin zamana bağlı mekanik özelliklerindeki değişimlerle bağlantı kurarak açıklamayı amaçladık.

1.4.3 Sentetik poliamit fiberlerin mekanik özelliklerine su ve sıcaklığın etkileri

Doğal poliamit fiberlere benzer şekilde sentetik fiberlerde aynı zamanda günlük ya da endüstri kullanımlarında su ve sıcaklık işlemlerinden kısa yada uzun süre etkilenmektedirler. Suyun etkisi durumunda, fiberin amorf bölgelerinde sorpsiyon (içe tutunma) olurken, örneğin düzenliliğine bağlı olarak yapı ile suyun etkileşeceği düşünülmektedir. Yapıyı göz önüne alarak, açık şekilde Kevlar, terlon ve nomeks gibi bazıları amorf-kristal yapısına sahip ve bazılarıda armos ve SVM gibi yarı kristal aromatik poliamit fiberler ve naylon ve kapron gibi esnek zincirli poliamit fiberler H bağlarıyla su moleküllerini bağlayabilecek polar fonksiyonel gruplara (NH ve $-CO$) sahiptirler. Yapı üzerinde suyun etkisini göz önüne alırsak, örneğin naylon 6, su molekülleri ulaşılabilir bölgelerde iki komşu amit gruplarına bağlanırlar. Komşu zincirlerin karbonil grupları arasında ilk su molekül ile 2 hidrojen bağı oluşur. Bu adımda ise büyük bir ısı miktarı geliştirilmektedir.

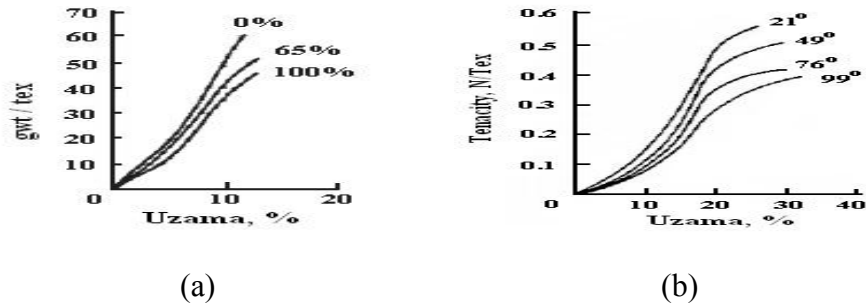


Şekil 1.46 Naylonun güçlü bağlı su molekülleri (1) ve zayıf bağlı su molekülleri (2) ile etkileşimleri (Kvaratskheliya, 2001)

Böylece, bu su aktivitesi yavaş olan katı ya da güçlü bağlı su olarak tanımlanır. 2. ve 3. su molekülleri NH grubundan CO gruplarına var olan H bağlarına katılmaktadır. Sonuçta, bu su ise gevşek ya da zayıf bağlı olarak ifade edilir. Su moleküllerin etkileşimleri şekil 1.46'da görülmektedir. Depura v.d.'e göre (Kvaratskheliya, 2001) bu zayıf bağlı su plastikleşme etkisine yol açacağı yani daha önceden var olan H bağlarının zayıflaması anlamına gelmektedir. Daha sonra su molekülleri kümesini göz önüne alan Starkweather (1980,1981)

tarafından bu iki-adım modeli genişletilmiştir. Ek su molekülleri sıkı ya da gevşek bağlı su moleküllerine ekleneceği ve genelde küme (cluster) olarak söylenen yapıları oluşturacağı düşünülmektedir. Çalışmada (Kuvartskheliya, 2001), fiberde mikrofibriller arasında ya da mikrofibriller içinde mikro boşluklar bulunduğu belirtilmiştir. Bunun yanında nemin amorf bölgelere ilaveten yarı kristal bölgelere ulaşabileceği ve zincirlerin belirli kesimlerde su moleküllerinin hidrojen bağlarının parçalanmasına neden olacağı ifade edilmiştir.

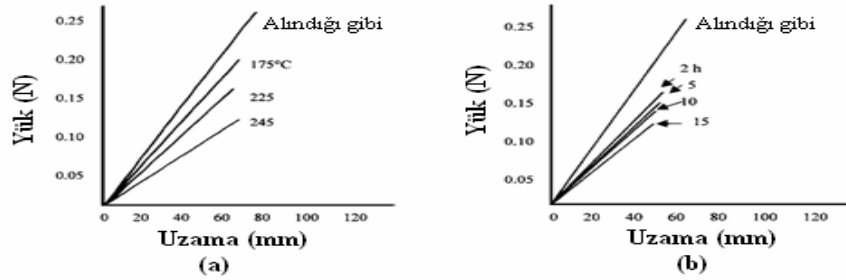
Diğer taraftan, bütün sentetik fiberler suyu çeken birkaç grup içerirler ve bu onların düşük nem yutmalarını açıklamaktadır. Naylon 6,6 ve naylon 6 poliamit fiberleri, zincirde her bir amid grubu bir su molekülünü tuttuğunda %16 nem miktarı kazanacak zincirdeki her 6 karbon atomu için bir amit grubu (-NH-) içermektedirler (Morton ve Hearle, 1997). Farklı bağıl nem değerlerin ve farklı sıcaklıklarda naylon fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerine etkileri şekil 1.47’de görülmektedir.



Şekil 1.47 Naylon fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: (a) farklı bağıl nemlerde; (b) su içinde farklı sıcaklıklarda (Morton ve Hearle, 1997)

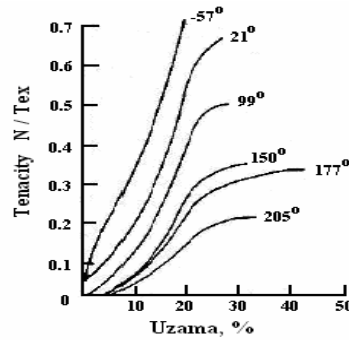
Burada, farklı bağıl nemlerde, modülün daha küçük olduğu ve kırılmadaki uzama değerlerinin daha büyük olduğu görülmektedir. Benzer şekilde naylon fiberleri farklı sıcaklıklarda su içinde test edildiği zaman modülde azalma ve kırılma uzamalarında artma gözlenmektedir. Ancak, şekilde görüldüğü gibi gerilim-uzama eğrilerinin şekli fazla değişmemektedir. Diğer taraftan, ısı etkisi göz önüne alındığı zaman, sentetik poliamit fiberlerin birçok mekanik özellikleri değiştiği görülmektedir. Sıcaklıktaki artmanın artan kütle kaybına neden olduğu gösterilmiştir. Uzun süre sabit bir sıcaklıkta fiberler kullanılırsa, ilerleyen bir kütle kaybına uğrayacaktır. Kütle kaybı ise ısı işlemine tabi tutmanın, ısı işlemiyle oluşan kimyasal yıpranmanın bir sonucu olarak malzemenin kaybına yol açacağı farz edilmektedir (Jain ve Vijayan, 2002). Yazarlar aynı zamanda 175 °C’de 1750 saat yaşlandırılan naylon 6,6 fiberlerinin yüzeyinde bir çok deliklerin ve oluğa benzer açılmaların oluştuğu ifade edilmiştir. Başlangıçta, esnek olan naylon 6,6 fiberi uzun süre bu sıcaklığa maruz kaldığında kırılğan

olmaktadır. Fiberler 225 °C’de yaşlandırdıkları zaman yüzey deliklerin büyüklüklerinin yanı sıra sayılarında da bir artmaya sahip olmaktadır.



Şekil 1.48 Isı işleminden önce ve sonra elde edilen, naylon 6,6 fiberlerinin, (a) T’nin ve (b) T=225 °C’de t(T)’nin bir fonksiyonu olarak tipik yük-uzama eğrileri (Jain ve Vijayan, 2002)

Açıkça ısı yıpratmasının başlangıç çekme özelliklerinin kötüleşmesine neden olacağı görülmektedir. Şekil 1.48 ise sıcaklıkla ve ısı işlemin süresi ile ilgili tipik yük-uzama eğrilerini göstermektedir. Artan sıcaklıkla çekme modülü ve dayanıklılığı ve kırılmadaki uzama değeri azalmaktadır. Holland ve Hay naylon 6 ve naylon 6,6 fiberlerinin ısı yıpranmasını incelediklerinde ısı yıpranmasının çapraz bağlanmadan dolayı düşünülen, kristalliğin miktarında bir azalmaya yol açacağını ifade etmişlerdir (Holland ve Hay, 2000).



Şekil 1.49 Farklı sıcaklıklarda naylon fiberlerin gerilim-uzama eğrileri (Morton ve Hearle, 1997)

Daniels (Morton ve Hearle, 1997) -196 °C’de çekilmemiş naylon fiberinin kırılmadaki uzama değerini %12 civarında olduğu, fakat çekme oranı 2 olduğunda bu değerlerin %70 civarına ani olarak arttığını göstermişlerdir. Naylon fiberlerin gerilim-uzama eğrilerine sıcaklık etkisi şekil 1.49’da görülmektedir. Görüldüğü gibi yüksek sıcaklıklarda yapıda ısı yıpranmasından dolayı çekme özellikleri azalmaktadır. Ancak, gerilim uzama eğrilerinin şekli fazla değişmediği görülmektedir.

2. DENEYSEL METODLAR, CİHAZLAR VE ÖLÇÜMLER

2.1 Örneklerin Hazırlanması

Bu çalışmada, Türkiye'nin farklı şehirlerinden alınan yün fiberleri, erkek saç fiberleri, Bombyx Mori ipek filamenti (ikili) ve ipek fiberleri (iplik şeklinde) kullanılmıştır. Yün fiberleri Balıkesir ve Afyon illerinden ve Karadeniz, Toros ve Trakya bölgelerinden alınmıştır. Sadece Trakya bölgesinden alınan siyah yün fiberleri hariç, örnekler şehir ve bölge isimleriyle tezde yer almaktadır. Yün ve saç fiberleri yaklaşık olarak 1 saat kaynamış sabunlu su içinde iyice temizlenmiş ve daha sonra yaklaşık 4-5 kez damıtık suyla yıkanmıştır. Bundan sonra 2:1 oranı ile etil alkol ve petrolyum eteri çözeltisinde 12 saat kirden ve yağlardan arınmak için bekletilmiştir ve daha sonra tekrar 4-5 kez damıtık suda yıkanıp oda şartlarında ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; %65 B.N) kurutulmuştur.

Benzer şekilde ipek iplikleri Bursa ili ve Azerbaycan'dan alınmıştır. İpek kozaları ise Bursa'dan alınmıştır. İpek böceği koza fiberleri (filament şeklinde) 30 dk. %0,33 oranında kaynayan sabunlu suda tutulmuştur. Daha sonra filamentler kozadan açılmış ve 1 saat damıtık suda yıkanmıştır. Bundan sonra üzerinde kalan sabun ve serisini temizlemek için 6 saat etil alkolde tutulmuştur ve bu işlemten sonra damıtık suda yıkanıp oda şartlarında kurutulmuştur.

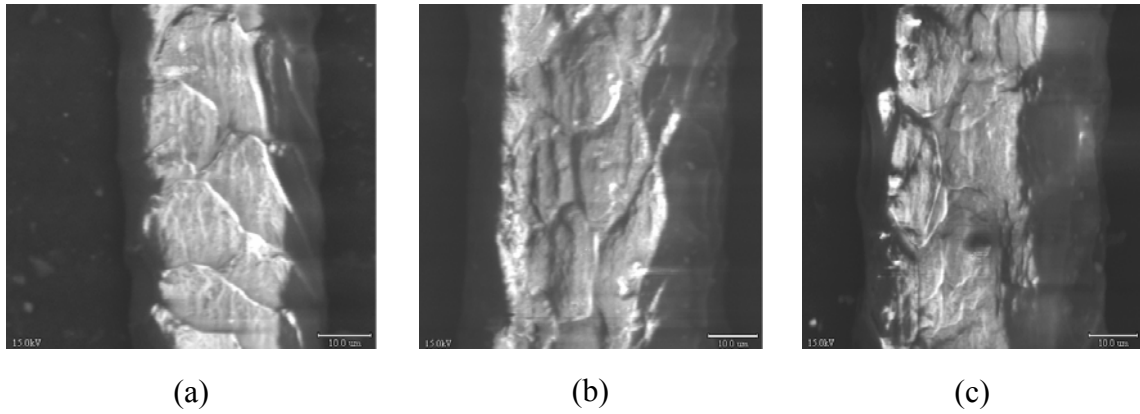
Bütün fiberler çekme testleri, sünme ve iyileşme testleri ve gerilim relaksasyon ve iyileşme testleri için ölçüm uzunlukları 50 mm olacak şekilde kesilmiştir. Örneklerin çapları genelde örneğin üzerinden yaklaşık 15 farklı noktasından dijital mikrometre ile hassas bir biçimde ölçülmüş ve ortalama değer her bir örnek için belirlenmiştir. İpek filamentlerinin (ikili) çapları polarizasyon mikroskobunun altında ölçülmüştür.

Çizelge 2.1 Tezde kullanılan Fiberlerin ortalama çapları

Fiber İsmi	Ortalama Çap (μm)
Siyah yün	49 ± 3
Afyon yünü	30 ± 2
Balıkesir yünü	30 ± 2
Toros yünü	50 ± 1
Karadeniz yünü	50 ± 2
Kahverengi Saç	51 ± 1
İpek filament (ikili)	13,88
Bursa İpek fiberi (iplik şeklinde)	47 ± 3
Azerbaycan İpek fiberi (iplik şeklinde)	48 ± 3

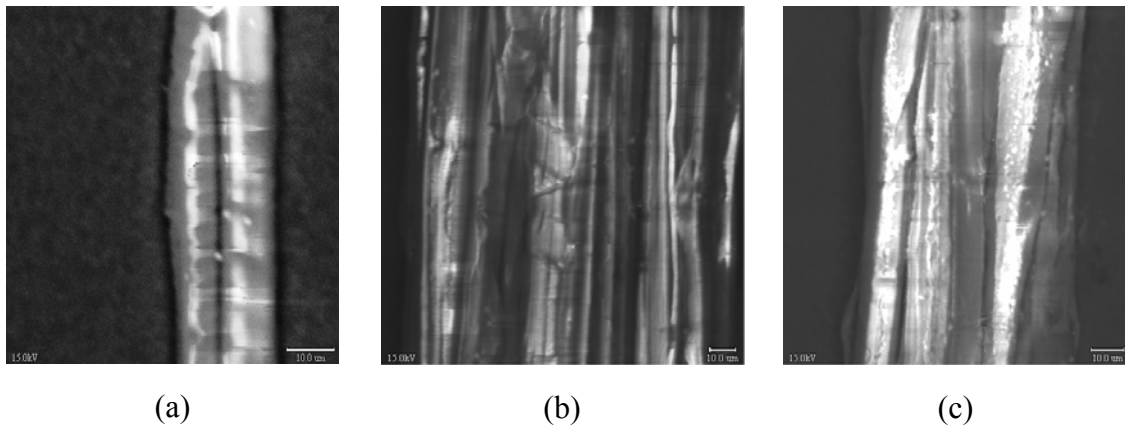
Bursa ve Azerbaycan ipek fiberleri (iplik şeklinde) lineer yoğunluğu 3.41 Tex ve 3.35 Tex olarak belirlenmiştir. Bu fiberlerin yaklaşık olarak 10 filamentten (ikili şekilde) oluştuğu belirlenmiştir.

Kullanılan fiberlerin ortalama çapları çizelge 2.1’de listelenmiştir. Fiberler yüzeylerindeki bazı kusurlardan dolayı çapta değişimler gösterdiği için dijital mikrometre kullanarak ortalama çapları belirlemeyi tercih ettik. Fakat yüzey özelliklerini belirlemek için fiberlerin bazı SEM (taramalı elektron mikroskobu) görüntüleri JMS 5410 LV modeli taramalı elektron mikroskobundan alınmıştır ve bazı fiberler için görüntüler şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1 15 kV ve 1500 büyütme ile taramalı elektron mikroskobundan elde edilen bazı yün fiberlerin görüntüleri: a) Balıkesir yün fiberi; b) Toros yün fiberi; c) Karadeniz yün fiberi

Bunun yanında ipek fiberleri ve filamentlerinin SEM görüntüleri şekil 2.2’de görülmektedir. Burada ipek filamentinin bireysel 2 filamentten oluştuğu ve bu 2 filamentin kozadan açılırken birbirinden ayıramadığı ve ikili şekilde açıldığı görülmektedir. Aynı zamanda ipek iplikleri örneklerinin birden fazla filamentten oluştuğu fark edilmektedir.

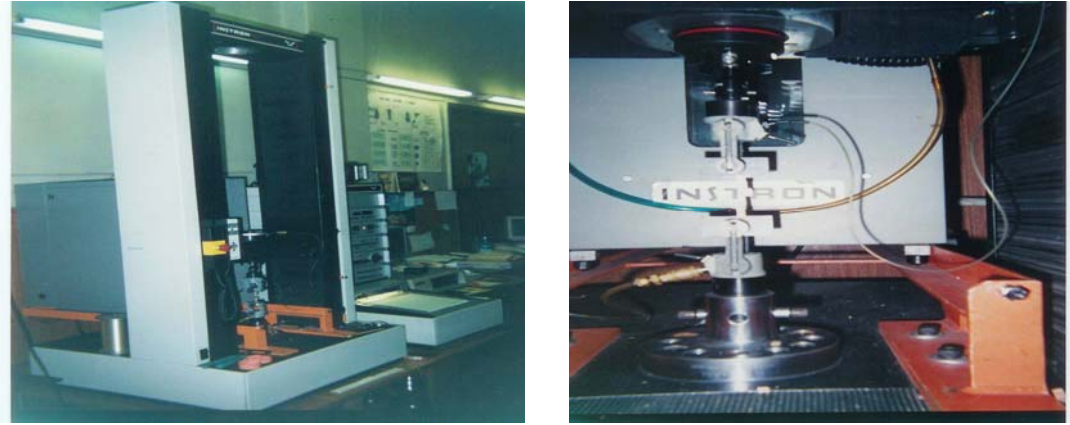


Şekil 2.2 İpek fiberlerinin SEM görüntüleri: a) 1500 büyütmeyle elde edilen ipek filamenti, b) 750 büyütmeyle elde edilen Bursa ipek fiberi; c) 1000 büyütme ile elde edilen Azerbaycan ipek fiberi

2.2 Cihazlar ve Deneysel Metotlar

2.2.1 Instron çekme test cihazı

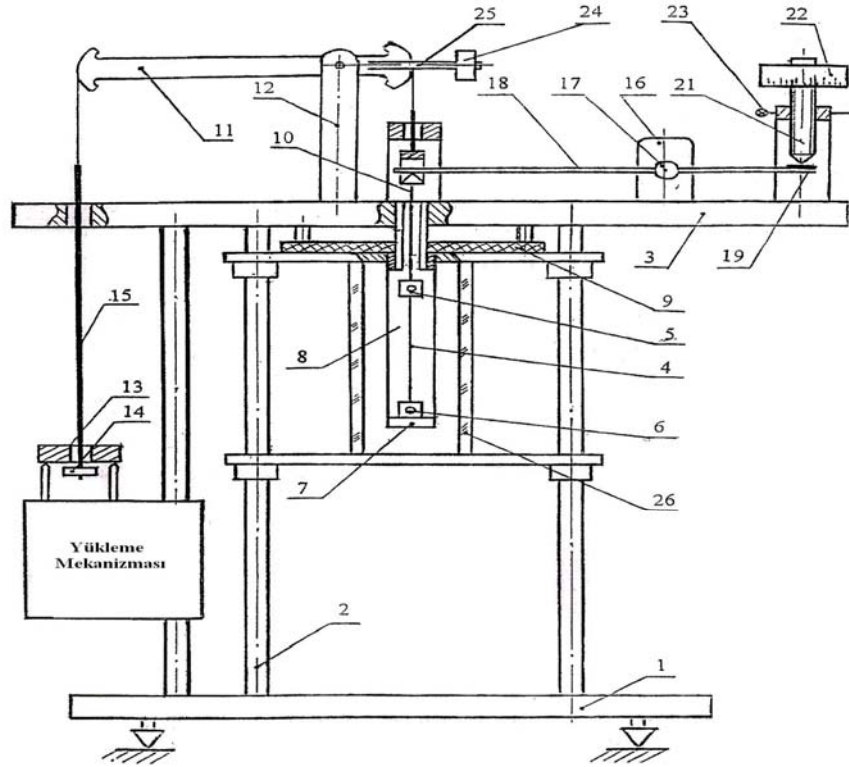
-Keratin fiberleri, ipek fiberleri ve ipek filamentlerinin gerilim uzama eğrileri, gerilim relaksasyon ve iyileşme özellikleri “ Instron-1122” çekme cihazında yapılmıştır. Bu cihaz 1. mN’den 5 kN’a kadar yük aralığında 0,05 mm/ dk’dan 1000 mm/dk.değerine kadar çekme hızı elde etmemizi sağlar. Farklı sıcaklıklarda testler Instron çekme cihazına monte edilen bağlanan ısıtma ünitesi ile sağlanmıştır. Instron çekme testi cihazı şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3 Instron çekme test cihazı , “Instron-1122” nin fotoğrafı

2.2.2 Sünme ve iyileşme süreçleri için otomatik relaksometre

Otomatik relaksometre α -keratin fiberlerinin ve iplik şeklindeki fiberlerin sünme ve iyileşme özelliklerinin belirlenmesi için Rusya’da St.Petersburg Teknoloji ve Dizayn Devlet Üniversitesi’nin Malzeme Direnci (mukavemeti) bölümü tarafından yapıp dizayn edilmiştir. Bu cihaz deformasyonun sabit çekme yükü altında ölçülen sünme ve yükün kaldırılmasından sonra kalıcı deformasyon (elastik iyileşme ve sürekli deformasyon) gibi fiberlerin deformasyon özelliklerini ölçmemizi sağlamaktadır. Bununla beraber sıcaklık ya da ısının deformasyon özelliklerine etkisini şekil 2.4’de bu cihaza bağlanan sıcaklık ünitesi yardımıyla belirlenebilir. Şekil 2.4 otomatik relaksometrenin şematik diyagramını göstermektedir. Cihaz başlıca çelik taban (1) üzerinde 3 kolonla (2) desteklenmiş üst kısım (3) ve yük uygulama sistemi ve uzunluğun ölçüm sistemi. Fiber ya da iplik örneği kısıkaçlar sayesinde (5 ve 6) sabitlenir. Alttaki kısıkaç bir destekleyici (7)’ye tutturularak sabitlenmiştir. Yukarı doğru hareketli kısıkaç (5) bir çekme teliyle ve bir yükleme mekanizmasına bir denge koluyla kaldırıcı (11) birleştirilmiştir. Denge kaldırıcıdaki (11) omuzların oranı 1:5 olduğu için örneğe uygulanan yük kuvveti gerçek yük değerinin 5 katıdır (uygulanan).



Şekil 2.4 Otomatik relaksometrenin şematik diyagramı (Kvaratskheliya, 2001)

24 numaralı ve 25 yönünde hareket edebilen kısım dengeli sağlamak için gereklidir. Örneğe yük uygulandığı zaman üstteki kısaç (örneği tutan) yukarı doğru hareket eder. Bu bir kaldırma mekanizmasıyla selisin-gauge'i döndürmek bir dönme etkisine sahip olur. Böylece bu bobin dolanımı, büyüklüğü kaldırma dönme açısı ve sonuçta ise örneğin deformasyonu ile orantılı bir elektromotor kuvvet oluşturur. Özel bir devre yardımıyla transfer edilen alınmış sinyal ölçülür ve otomatik bir kaydediciye girer. Örneği yükleme zamanı boyunca otomatik kaydedicide elde edilen diyagram doğru bir çizgiye benzemektedir. Eğim açısı bir örneğin deformasyon hızını tanımlar.

Sünme süreci boyunca 17 numaralı kısma sabitlenmiş kaldırmanın sağ kolu (18) örneğin artan deformasyonu ile azalacaktır. Deformasyon seviyesi kaldırmanın sağ ucuna mikrometrik vida (21)'i aşağıya doğru hemen dokunacak şekilde çevirerek bir dönme mekanizması (22)'den okunarak elde edilebilir.

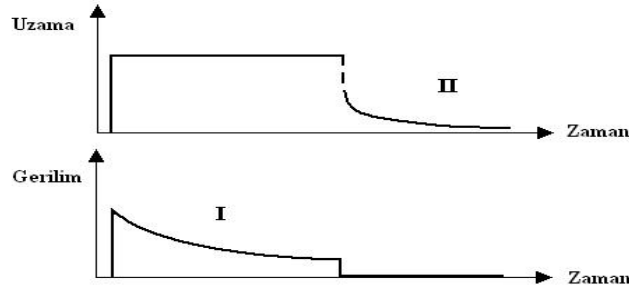
$$\Delta l = n \cdot k \quad (2.1)$$

Burada n mikrometrik vidanın bölmelerinin miktarı, k ise her bir küçük bölmenin mm cinsinden değeridir. Testleri yüksek sıcaklıklarda yapabilmek için bu alet bir elektrik termokameraya (20) bağlanır.

Termokameranın özel dizaynı hatta bütün örnekleri ısıtma sağlar. Sıcaklık örnek üzerinden doğrudan termoçift ile ölçülür.

2.2.3 Gerilim-relaksasyon ve iyileşme metodu

Gerilim relaksasyonu verilen bir uzama değeri altında zamanla gerilimin azalması ve gerilimin ya da uzamanın sıfıra indirilmesi durumunda örneğin uzunluğunun orijinal şeklini almak için uzamanın zamanla değişimi ise iyileşme süreci olarak tanımlanır. Bu ise şekil 2.5’de gösterilmiştir.



Şekil 2.5 Sabit uzama altında gerilim relaksasyonu (I) ve gerilim ortadan kalkınca uzamadaki iyileşme (II) (Morton ve Hearle, 1997)

Fiber gerildiği zaman ani bir gerilim oluşur. Fakat bu zaman geçtikçe düzgün bir şekilde azalır. Tahmin edildiği gibi uzama ortadan kalkınca fiber zaman içinde büzülecektir (şekil 2.5). Ancak bu süreç uzun bir zaman gözlenirse bazı kalıcı ya da plastik deformasyon olacaktır. Deformasyon uzama seviyesi ve malzemeye bağlı olarak iyileştirilebilir kısım ve kalıcı deformasyonlar değişebilir. Ani bir gerilmeye (uzamaya) maruz kalmış lineer bir viskoelastik katı için başlangıç gerilmesi uygulanan uzama ile orantılıdır ve şekil 2.5’tekine benzer bir durumda gerilim relaksasyon zamanıyla (τ_0) ile karakterize edilen bir hızda zamanla azalacaktır. Yüksek sıcaklıklarda amorf lineer polimerler için gerilim sonuçta sıfıra kadar inebilir. Lineer viskoelastik davranışı göz önüne alarak gerilim relaksasyon modülü

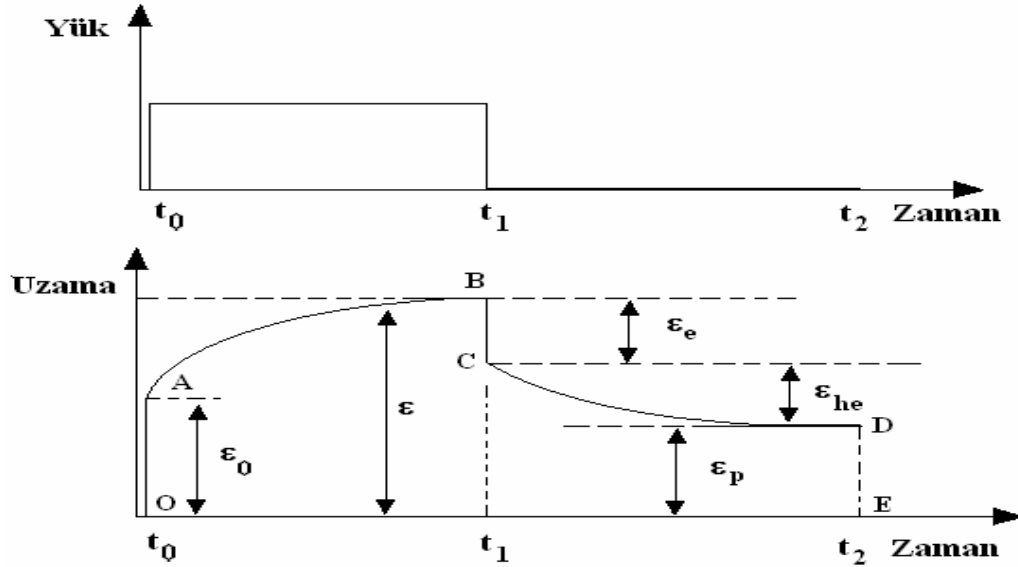
$$G(t) = \sigma(t) / \varepsilon \quad (2.2)$$

İle tanımlayabiliriz.

2.2.4 Sünme ve iyileşme metodu

Bir zaman periyodunda sabit yük etkileri altında fiberin mekanik özelliklerini yani zamana bağlı mekanik özelliklerini çalışıldığında sünme ve iyileşme süreçleri başlıca süreçler olarak

göz önüne alınır. Verilen bir kuvvetle oluşan uzama kuvvetin ne kadar süre etki ettiğine ve fiberin mekanik geçmişine bağlı olarak değişmektedir. Fibere bir yükün uygulanması durumunda ani bir uzamadan sonra zaman geçtikçe fiber uzamaya devam edecek ve yükün kaldırılması ile ani bir elastik iyileşmeden sonra sünme iyileşmesi meydana gelecektir. Sünme ve sünme iyileşmesi olarak bilinen bu davranış şekil 2.6'da gösterilmiştir.



Şekil 2.6 Sabit yük altında sünme ve yük kaldırıldığında iyileşme

Burada sünme uygulanan yük altında zamanla uzama olarak görülür. Yükün uygulanmasından sonra ilk uzama (ϵ_0 -yarı elastik) oluşur ve sonra yük uygulanırken (t_0 'dan t_1 'e) uzama yavaş olarak artar. t_1 anında yük kaldırılır ve bir başlangıç ya da ani elastik büzülme (ϵ_e) ve bundan sonra sünme iyileşmesi ya da gecikmiş yüksek elastik iyileşme (ϵ_{he}) ve plastik deformasyondan dolayı bir son uzama (ϵ_p) oluşur. Diğer bir deyimle yükün kaldırılması ani bir kısalmaya neden olur ve bu zamanla kısmi iyileşme ve hatta bazı iyileştirilemeyen uzama bırakarak bu ilk uzamayı takip eder. Uzama süresince polimer malzemelerinin davranışı 3 deformasyon türü ile karakterize edilir. Bunlar, esneklik (ϵ_e), gecikmiş yüksek esneklik (ϵ_{he}) ve plastik deformasyon (ϵ_p). Sünme süresince oluşan, iyileştirilemeyen toplam kalıcı deformasyon (ϵ_r) 2 bileşenin toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılır.

$$\epsilon_{res} = \epsilon_{res}^I + \epsilon_{res}^{II} \quad (2.3)$$

OA bölgesinde ilk deformasyonda (ϵ_0) ani iyileştirilemeyen deformasyon olan ϵ_{res}^I , $\epsilon_{OA} - \epsilon_e$ farkına eşittir. AB uzama bölgesinde iyileştirilemeyen kalıcı deformasyon olan diğer

ε_{res}^{II} bileşeni aşağıdaki gibi yazılır:

$$\varepsilon_{res}^{II} = \varepsilon_{AB} - \varepsilon_{he} \quad (2.4)$$

Lineer bir viskoelastik katının en genel hali için ani elastik iyileşme olan (ε_e) ilk ani uzama (ε_0)'sına eşit olacaktır. $\varepsilon - \varepsilon_0$ farkı, gecikmiş elastik iyileşme (ε_{he}) ve Newton viskozite kanununa uyan bir viskoz sıvının deformasyonuna eşit olan Newton akışı ε_p 'nin toplamına eşit olacaktır. Lineer davranış gösteren malzeme için aynı zamanda sünme uyumu (creep compliance) $J(t)$ sadece zamanın fonksiyonu şeklinde;

$$J(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} = J_1 + J_2 + J_3 \quad (2.5)$$

yazılır. Burada J_1 , J_2 , ve J_3 sırasıyla ε_e , ε_{he} ve ε_p 'ye karşılık gelir.

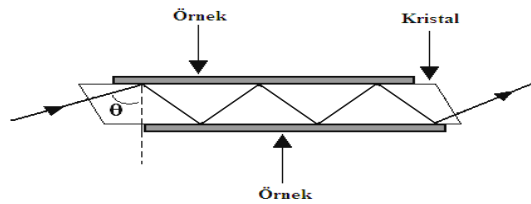
2.2.5 İnfrared spektroskopisi metodu

İnfrared spektroskopisi bir molekülün atomlarının titreşimlerine dayanan bir tekniktir. Bir infrared spektrumu örnek üzerinden rasyasyonun geçirilmesi ve gelen radyasyonun belirli bir enerji seviyesinde ne kadarlık kısmının gözlemlendiğinin belirlenmesiyle elde edilir. Yutulma spektrumunda ortaya çıkan herhangi bir pikteki enerji bir örneğin molekülünün bir kısmının bir titreşiminin frekansına karşılık gelir. Fourier dönüşümü infrared (FT-IR) spektrometreleri IR spektral analizi için geniş olarak kullanılır ve infrared spektrumlarının elde edilmesine önemli ölçüde geliştirmiştir. Bu metot interferogram vermek için 2 demet arasında radyasyonun girişimi düşüncesine dayanmaktadır. Bir interferogram 2 demet arasındaki optik yol farkının değişiminin bir fonksiyonu olarak üretilen bir sinyaldir. Kaynaktan gelen demete bağlı olarak sonuçtaki girişim deseni monokromatik radyasyon kaynağı için basit bir kosinüs fonksiyonu olacaktır ya da bir çok bileşenli radyasyon kaynağı için daha karışık bir form alacaktır, çünkü bu durumda dedektöre düşen radyasyonun bütün spektral bilgilerini içermektedir. Kompleks dalgalar tek dalgaların bir sonsuz serisinin bileşimi olarak gözlenir. Fourier dönüşümünü kullanarak bireysel dalga bileşenleri tekrardan inşa edilebilir.

Infrared spektrumu iletme yada yansıtma metodlarıyla elde edilebilir. İletme metodu infrared radyasyonu bir örnek üzerinden geçerken infrared radyasyonunun belirli bir dalga boyunda yutulmasına dayanmaktadır.

Diğer taraftan yansıtma metodu iki kategoriye bölünebilir: iç yansıtma ölçümleri örneğe monte edilen toplam yansıtma hücresi kullanılarak yapılabilir ve diğer yansıtma ise infrared

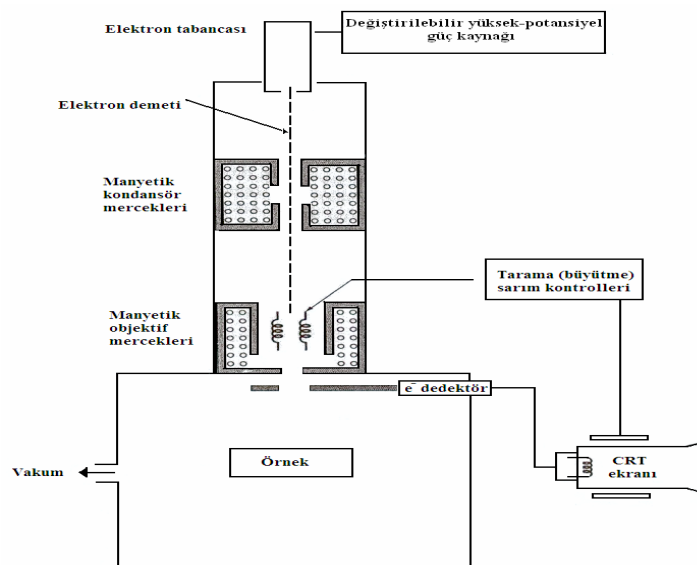
ışını demetinin doğrudan örneğin yüzeyinden yansıtılan infrared ışınını içeren dış yansıtma ölçümleridir. Sönümlü toplam yansıtma (ATR) spektroskopisi şekil 2.7’de görüldüğü gibi toplam iç yansıtma olayını (olgusunu) kullanır. Bir kristale giren bir radyasyon demeti örnek ve kristal arasındaki yüzeyde gelen ışının açısı kritik açıdan daha büyük olduğu zaman toplam iç yansımaya uğrayacaktır. Kritik açı 2 yüzeyin kırıcılık indislerinin bir fonksiyonudur. Demet yansıtıcı yüzeyin gerisinde dalga boyunun bir kısmı kadar ilerler ve radyasyonu yutacak bir malzeme yansıtıcı yüzeyle temas edecek şekilde yaklaştırıldığında demet malzemenin absorbe ettiği dalga boyundan enerji kaybeder. Sonuçtaki sönümlü radyasyon ölçülür ve spektrometre ile dalga boyunun bir fonksiyonu olarak çizilir ve örneğin yutulma spektral özelliklerini verir.



Şekil 2.7 Sönümlü toplam yansıtma hücresi (Stuart, 1996)

2.2.6 Taramalı elektron mikroskop (SEM) metodu

Taramalı elektron mikroskopta, katı numune yüzeyi yüksek enerjili bir elektron demetiyle taranır. Bu teknikte yüzeyden çeşitli sinyaller oluşturulur. Bunlar geri saçılmış elektronlar, ikincil elektronlar, x-ışını ve değişik enerjili diğer fotonlardır. Bunlardan iki tanesi, yani geri saçılmış elektronlar ve ikincil elektronlar taramalı elektron mikroskobunun temelini oluşturur.



Şekil 2.8 Bir SEM şeması (Skoog vd., 1998)

Şekil 2.8’de taramalı elektron mikroskobunun şeması verilmektedir. Burada elektron tabancası kaynağı, odaklama sistemi ile elektron detektörü kullanılmaktadır. Burada manyetik kondansör ve objektif mercek sistemi görüntüyü 5 ile 200 nm’lik numune üzerindeki son nokta boyutuna indirgeme görevi görürler. Bir veya daha çok sayıda mercekten oluşan kondansör mercek sistemi elektron demetinin objektif merceklerle ulaştırılmak üzere yönlendirilmesini sağlar, objektif mercekler ise numune yüzeyine çarpan elektron demetinin boyutlarından sorumludur.

SEM ile tarama, objektif merceklerin arasına yerleştirilmiş iki çift elektromanyetik sarım ile sağlanır. Sarım çiftlerinden biri demeti numune boyunca x yönünde kaydırırken, diğer çift y yönünde saptırır. Taramanın yapılabilmesi için tarama sarımlarından birine elektrik sinyali uygulanır ve elektron demeti mercek sisteminin merkez ekseninin bir yönünde numuneye çarpar. Bu sarım çiftine (yani x sarımlarına) uygulanan elektrik sinyalini zamanın bir fonksiyonu olarak değiştirmek suretiyle elektron demetinin numune boyunca düz bir doğru üzerinde hareket ettirilmesi ve daha sonra tekrar başlangıç (orijinal) pozisyonuna dönmesi sağlanır. Çizgi taraması tamamlandıktan sonra diğer sarım grubu (y sarımları) kullanılarak demet y yönünde biraz kaydırılır ve x sarımlarını kullanarak x yönünde demet kaydırması tekrarlanır. Demetin bu şekilde hızla hareket ettirilmesiyle ışımlanabilir. Tarama sarımlarına uygulanan sinyaller ya analog ya dijitaldir. Dijital taramanın üstünlüğü, elektron demetinin hareketinin ve incelenecek bölgeyi bulmasının çok iyi bir şekilde tekrarlanabilir olmasıdır. Numunen alınan dijital sinyal kodlanır ve demetin x ve y pozisyonlarını dijital olarak temsil eden formda hafızaya alınır.

Elektron demetinin x ve y yönünde tarama yapmasını sağlayan sinyalleri yöneten sistem, aynı anda katot ışınları tüpünün (CRT) dikey ve yatay eksenlerinin taranmasını sağlar. CRT üzerindeki nokta şiddetini kontrol eden bir dedektör çıkış sinyalin CRT ekranında buna karşı gelen bir nokta ile bire bir korelasyon sağlanır.

SEM ile görüntüde sağlanabilecek büyütme (M), W/ω ile verilir. Burada W , CRT ekranının genişliği, ω ise numune boyunca tek bir tarama çizgisinin genişliğidir. W bir sabit olduğundan ω ’yi azaltarak büyütme (M) arttırılabilir. Büyütme faktörü ile numune boyunca tarama genişliği arasındaki ters orantı nedeniyle sonsuz küçük bir noktaya odaklanan elektron demetiyle sonsuz bir büyütme sağlanabilir. Ancak diğer pek çok faktör ulaşılabilecek büyütme oranını 10 kat ile 100000 kat arasında sınırlar.

2.3 Ölçümler

2.3.1 Gerilim-uzama (Çekme) özelliklerinin belirlenmesi ölçümleri

Orijinal ve ilk uzatılmış α -keratin fiberleri (yün ve saç) ve ipek filamentleri ve ipliklerinin çekme özellikleri 2.2.1’de tanımlanan bir Instron-1122 çekme test cihazı kullanılarak belirlenmiştir. Fiber ve ipliklerinin test uzunluğu 50 mm ve 50 mm/dk. ($1,66 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) çekme hızı hem işlem görmemiş hem de işlem görmüş örnekler için kullanılmıştır. Çekme özellikleri gerilim-uzama eğrileri ile ifade edilmiştir. Benzer deneyler farklı zamanlarda ve sıcaklıkta ve syun etkisi altında işlem görmüş fiber ve ipliklerde de yapılmıştır. 20-220 °C aralığında sıcaklığın kısa süreli etkisi Instron-1122’ye sıcaklık ünitesi bağlanarak elde edilmiştir. Farklı sürelerde Isıtma ünitesi kullanılarak ısıtılmış fiberlerin gerilim uzama eğrileri aynı uzama hızında ve aynı cihaz kullanılarak kaydedilmiştir.

Tezde sunulan ilgili gerilim-uzama eğrileri her bir test için 4-5 ölçümün ortalama eğrileridir. Gerilim değerleri örnek üzerinden biri diğerine komşu olan yaklaşık 15 noktadaki ölçümlerin ortalama çapları kullanılarak hesaplanmıştır. Orijinal ve suyla işlem görmüş fiberler ilk uzamanın etkisinden sonra yeni çaplar hesaplamalar için kullanılmıştır. Başlangıç modülü gerilim uzama eğrisinde doğrusal kısımda orjinden çizilen doğrusal bir çizginin eğimi kullanılarak yani uygun 2 noktadaki gerilim farklı ($\Delta\sigma$)’yı uzama farkına ($\Delta\epsilon$) bölünmesiyle hesaplanmıştır. Akmadaki uzama (yield strain) ve akma gerilimi, Coplan metodu kullanılarak hesaplanmıştır (Morton ve Hearle, 1997). Eğrilerde gözlenen geçişlerin gerilim ve uzama değerleri bu yaklaşım kullanılarak hesaplanmıştır. Modülün Uzamayla nasıl değiştiği gerilimin uzamaya bağlı olarak türevinden hesaplan tanjant modülü eğrilerinde görülmektedir.

2.3.2 Gerilim-relaksasyon ve iyileşme özelliklerinin ölçülmesi

Gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçleri Instron-1122 çekme test cihazı kullanılarak yapılmıştır. α -keratin fiberleri 50 mm/dk. Hızla farklı uzama değerlerinde uzatılmış ve 10 dk. Süresince sabit tutulmuştur. Bu süre içinde gerilim relaksasyon süreci gözlenmiştir. Kalıcı deformasyon değerleri ilk uzama değeri sıfıra indirildikten sonra diğer bir 10 dk. Süresince örenğin uzunluğu elektronik göstergeden ölçülerek belirlenmiştir. Böyle süreçler ipek iplikleri için 4 dk. Gerilim relaksasyonu ve 4 dk. İyileşme süreci yani aynı zamanda kalıcı deformasyonların ölçüldüğü sürede yapılmıştır. Benzer deneyler su içinde 1 saat tutulan işlem görmüş örneklerde yapılmıştır.

2.3.3 Sünme-iyileşme özelliklerinin ölçülmesi

Sünme ve iyileşme süreçleri kısım 2.2.2 de tanımlanan otomatik relaksometre kullanılarak incelenmiştir. Siyah yün fiberleri ve Bursa ipek fiberleri 10 dk. Boyunca sabit yüklere maruz kalmıştır. Yük kaldırıldıktan sonra zamana bağlı viskoz cevabıyla takip edilen ani bir elastik iyileşme meydana getirir. Örneğin iyileşmesi yükün kaldırılmasından sonra ölçülmüştür. Zamanla uzama sünme iyileşme süreci boyunca ölçülmüştür. Son kalıcı deformasyonlar ya da sürekli deformasyonlar 30 dk. İyileşmeden sonra belirlenmiştir. Deformasyon (uzama ve kalıcı deformasyon) aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Deformasyon (uzama)} = (L_e - L_i) / L_i \quad (2.6)$$

$$\text{Kalıcı Deformasyon} = (L_1 - L_i) / L_i \quad (2.7)$$

Burada L_i örneğin orijinal uzunluğudur. L_e uzatılmış örneğin uzunluğudur ve L_1 ise 30 dk iyileşmeden sonra ölçülen örneğin uzunluğudur. Sıcaklığın etkisini incelemek için örnekler bu cihaza ısıtma ünitesi bağlandıktan sonra test edilmiştir. Örnek 100 °C'ye kadar sabit 18,75 °C/dk. Hızıyla ısıtılmıştır. Sıcaklık deney süresince sabit tutulmuştur.

2.3.4 İnfrared spektroskopisi ölçümleri

İnfrared deneyleri, Perkin-Elmer Furye Transformu spektrometresinde iletim modunda model “Spektrum One” modelinde yapılmıştır. fiber yada iplik şeklindeki örneklerin infrared spektrumları ATR hücresi kullanılarak kaydedilmiştir. Birkaç fiber, ZnSe ve elmaştan oluşan kompozit ATR kristali üzerindeki plaka üzerine yerleştirilip diğer bir üst plakayla kapatıldıktan sonra preslenmiştir ve sonra FT-IR/ATR spektrumu kaydedilmiştir. Suyun içinde tutma ve farklı ilk uzama etkisi gibi çeşitli işlemlerden sonra örnekler hemen hemen aynı sayıda fiber kullanılarak aynı ATR ünitesiyle test edilmiştir.

2.3.5 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak kullanılan yün ve ipek fiberlerin (mono filament ve iplik şeklinde) SEM görüntüleri Jeol JMS 5410 LV modeli cihazda farklı büyütme oranları (750-1500) ve 15 kV potansiyel farkı kullanılarak elde edilmiştir. Benzer şekilde ilk uzamanın fiberlere etkisini görebilmek için, özellikle yün fiberleri yaklaşık %20 civarında uzatıldıktan sonra benzer büyütme oranlarıyla yüzeydeki ve fiberin kalınlığındaki (çapındaki) değişimler incelenmiştir.

3. DOĞAL VE SENTETİK POLİAMİT FİBERLERİN GERİLİM-UZAMA EĞRİLERİNİN KARAKTERİSTİK ŞEKİLLERİ VE GEÇİŞLER

Yün ve ipek gibi doğal, naylon ve kapron gibi sentetik poliamid fiberlerin mekanik özelliklerindeki benzerlikleri ve farklılıkları anlamak için, gerilim-uzama eğrilerinin karakteristik şekilleri ve geçişleri farklı sürelerde sıcaklık, çekme (germe) ve hatta su etkileri altında detaylı olarak incelenmelidir. Ayrıca, bu tür fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin bu karakteristik şekilleri ve gözlenen bu tür geçişleri belirleyen yapısal değişimler ve mekanizmalar geniş olarak incelenmelidir. İleriki kısımlarda bu tür geçişleri ve gerilim-uzama eğrilerinin karakteristik şekillerini açıklamak için doğal poliamit fiberler mekanik ve spektroskopi yöntemleri kullanılarak incelenecektir ve sentetik poliamit fiberler üzerinde yapılan daha önceki çalışmalarla mekanik özellikler karşılaştırılacaktır.

3.1 Yün Fiberlerin Gerilim-Uzama Eğrilerinin Karakteristik Şekilleri ve Geçişler

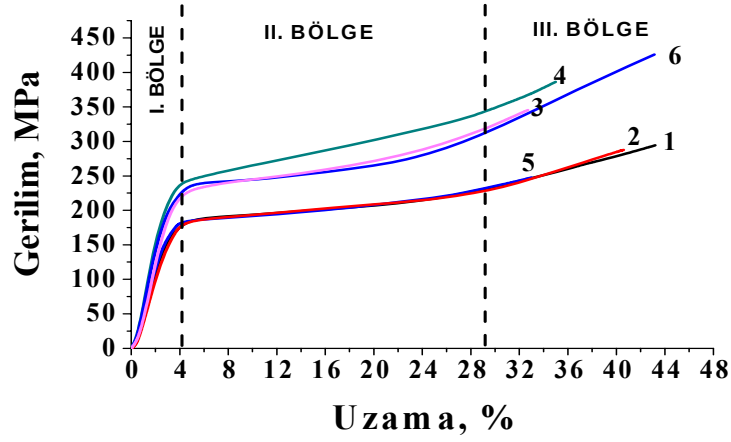
Sıcaklık, su etkileri ve ayrıca gerilim etkileri gibi farklı rejimler altında gerilim-uzama eğrilerini ve geçişleri anlamak için Türkiye'nin farklı yerlerinden alınan farklı yün fiberleri ve hatta saç fiberleri mekanik ve spektroskopi metotları kullanılarak incelenmektedir. Bunun için fiberler oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklarda ısı işlemlerinden sonra gerilim-uzama eğrileri testleri ve aynı zamanda ilk uzamanın mekanik özelliklere etkisini göstermek için gerilim-relaksasyon ve iyileşme deneyleri yapılmıştır. Daha sonra, aşağıdaki bölümlerde görüleceği gibi, oda şartlarında sentetik poliamit ve doğal fiberlerdeki geçişler ve yapısal değişimlerle karşılaştırmak için bazı fiberler çok yüksek seviyelere kadar uzatılarak, gerilmiş ya da çekilmiş fiberler elde edilerek deneylerde kullanılmıştır.

3.1.1 Yün ve benzer fiberlerin (saç) oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri ve ilk uzamanın (yönlenme) mekanik özelliklere etkisi

Farklı yün ve saç fiberlerin tipik gerilim-uzama eğrileri oda şartlarında sabit $V=1,66 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ uzama hızı ile elde edilmiştir. Şekil 3.1'de tüm yün fiberlerinin ve saç fiberlerin aynı tip gerilim-uzama eğrilerine sahip olduğu görülmektedir. Bu eğrilerin şekilleri giriş kısmında bahsedilen kaynakla tutarlı olduğu görülmektedir.

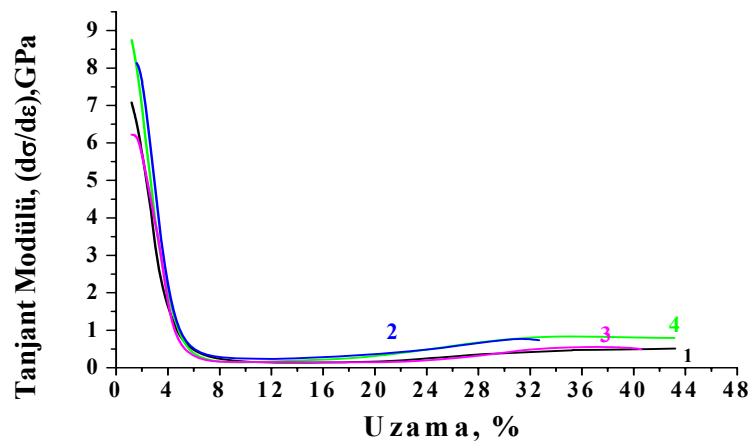
Şekil 3.3'de görüleceği gibi genel gerilim-uzama eğrisi 3 bölgeye ayrılmaktadır. 1. Bölge, uzama değeri 0'dan $\epsilon=0\%$ 'e kadar olan genelde Hook bölgesi olarak adlandırılan doğrusal gibi görünen bölge, fakat, daha sonra gösterileceği gibi bu bölge tamamıyla gerçek bir Hook bölgesi olmayan bölgedir. 2. bölge, $\epsilon=0\%$ -6'dan başlar ve yaklaşık $\epsilon=0\%$ 28-30'ye devam eder.

Akma (yield) bölgesi olarak adlandırılan bu bölge tamamıyla yatay bir hat değildir, fakat düşük eğimli eğik bir çizgi ile karakterize edilen bölgedir.



Şekil 3.1 Oda şartlarında ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; %65 B.N) uzama hızı $V=1,66 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ile elde edilen farklı tür yün ve saç fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: 1-Siyah yün; 2-Karadeniz yünü; 3-Balıkesir yünü; 4-Afyon yünü; 5-Toros yünü; 6-Saç

3. bölge, yaklaşık $\epsilon=\%30-32$ 'den başlayan ve fiberlerin dayanıklılığına göre değişen ve yaklaşık $\epsilon=\%40-45$ 'ye kadar uzanan ve ileri akma bölgesi olarak adlandırılan bölgedir. Bu bölge katılık modülü ile karakterize edilir. 1.ve 3. bölgelerin modül değerlerinin karşılaştırılması şekil 3.2'de görülen ve gerilim-uzama eğrisinin türevi olarak elde edilen tanjant modülünün uzama değerine bağlılığı eğrilerinde daha iyi görülmektedir.



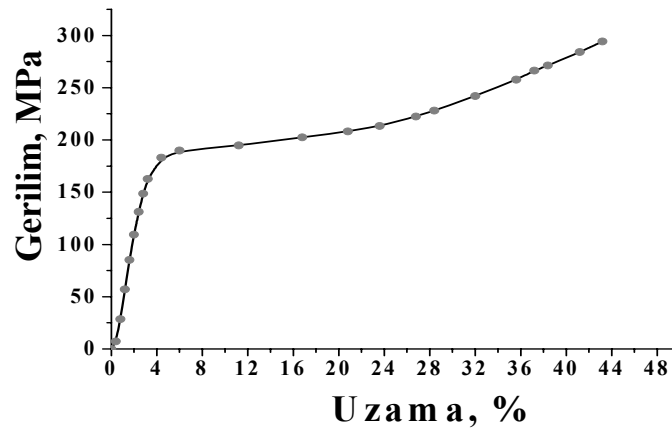
Şekil 3.2 Oda şartlarında ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; %65 B.N) farklı yün ve saç fiberlerin tanjant modülü eğrileri: 1-siyah yün;2-Balıkesir yünü;3-Karadeniz yünü;4-Saç

Bu şekilde, 1. bölgedeki modül değerlerinin, 3. bölgedekilerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda, akma noktası olarak adlandırılan ve akma bölgesinin başlangıcını gösteren 1. geçiş $\varepsilon=5-6$ 'ya karşılık geldiği görülmektedir. Bunun yanında oda şartlarında bu fiberlerin mekanik özelliklerini gösteren bazı değerler tablo 3.1'de görüldüğü gibi listelenebilir. Çizelgeden farklı yün ve saç fiberlerin oda şartlarındaki mekanik özelliklerinin birbirlerine yakın değerler verdiği görülmektedir. Burada, başlangıç modülünün 7 GPa civarında olduğu ve akma bölgesinin başlangıcının hemen hemen eşit $\varepsilon_a=5$ civarında başladığı görülmüştür.

Çizelge 3.1 Çalışılan yün ve saç fiberlerin bazı mekanik özellikleri

Fiberin adı	E_b , GPa	ε_a , %	σ_a , MPa	ε_k , %	σ_k , MPa
Siyah Yün	6,7	5,0	185±0,2	43,2	294±0,3
Karadeniz Yünü	5,9	4,9	184±0,5	40,2	288±0,4
Balıkesir Yünü	7,3	5,1	230±0,5	32,7	345±0,3
Afyon Yünü	8,7	4,1	238±0,3	35,0	386±0,3
Toros Yünü	6,5	4,3	183±0,5	33,0	248±0,2
Saç	6,6	4,8	234	43,1	426

Özellikle ortak değişimleri genelleştirebilmek için farklı yün fiberleri kullanılmasına rağmen, siyah yün fiberleri daha geniş olarak incelenmiştir. Siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrisinin genel şekli şekil 3.3'de görülmektedir.

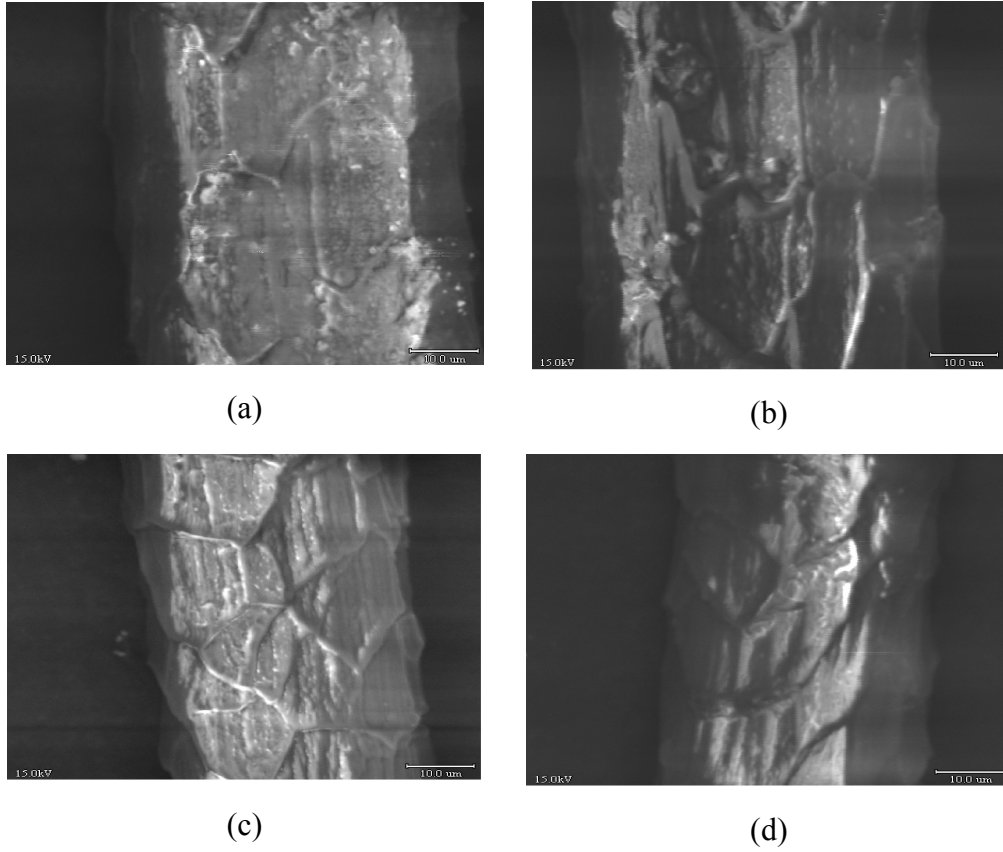


Şekil 3.3 Siyah yün fiberlerin oda şartlarında ($T=20^{\circ}\text{C}$; %65 B.N) uzama hızı $V=1,66 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ile elde edilen gerilim-uzama eğrisi

Genel uzama eğrisinde, 1. bölge (0-5%) çok küçük uzamalara karşılık gelen bu lineere benzer bölgede, bu uzamaya özellikle bağ açılarındaki değişimler, bükülmelerin yanında

mikrofibriller arasındaki H bağlarının biraz deforme (bozulma) olmasının neden olacağını düşünmekteyiz. 2. bölge, hemen hemen sabit gerilimde gerçekleşen, makromoleküllerin konformasyon geçişleri, yani zincirlerin α -helis yapısından β -sayfa (zig zag) yapısına geçişlerinin gerçekleştiğini düşünmekteyiz. Bu zig zag sayfa düzenine geçmiş zincirler, aynı zamanda yönlendirilerek uzamanın daha fazla arttığı, 3. bölgede ise ($\epsilon \geq 30$), artık $-S-S-$ bağlarının kırılması ve daha fazla yönlendirme ile zincirlerin deforme olacağı ve sonuçta parçalanacağını tahmin etmekteyiz.

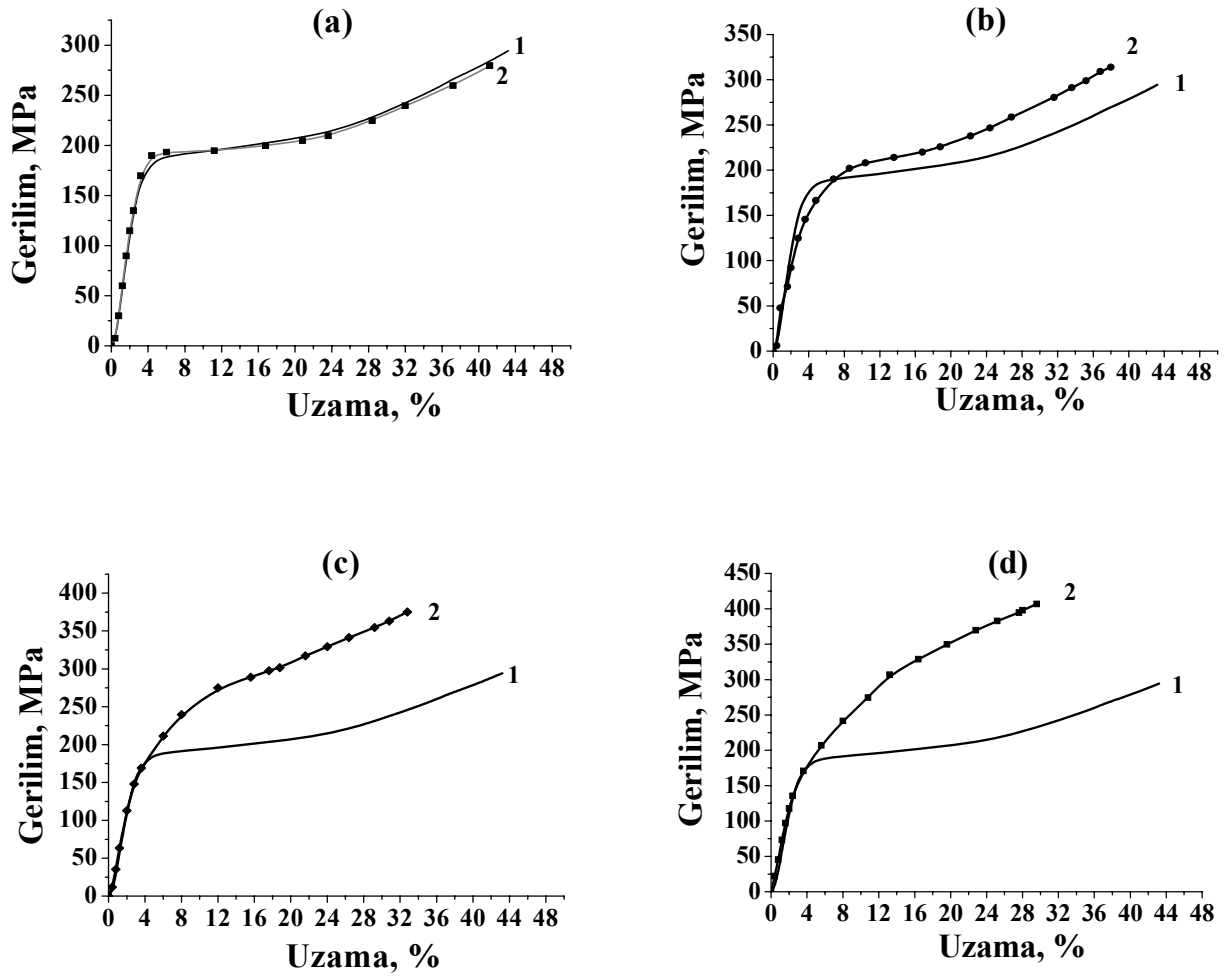
Yün fiberlerini belirli uzama değerlerinde çektikten sonra yüzeylerinde değişimleri görmek için SEM fotoğrafları çekilmiştir. Şekil 3.4’de orijinal ve yaklaşık %20 ilk uzatılmış siyah yün ve Afyon yün fiberlerinin SEM fotoğrafları verilmiştir.



Şekil 3.4 Orijinal ve %20 uzatılmış fiberlerin 1500 büyütme ve 15,0 kV ile elde edilen SEM fotoğrafları: (a) Orijinal ve (b) %20 uzatılmış siyah yün fiberi; (c) orijinal ve (d) %20 uzatılmış afyon yün fiberi

Burada yüzeydeki kütikül tabakasındaki bölgelerin biraz çekme yönünde yönlendiği (uzadığı) ve fiberlerin çaplarının yaklaşık %7 azaldığı gözlenmiştir. Yüzeysel özelliklerinde fazla bir değişim olmamasına rağmen gerilim-uzama eğrilerinden elde edilecek mekanik özelliklerinde ve yapıda göreceğimiz gibi çok önemli değişimler olacaktır.

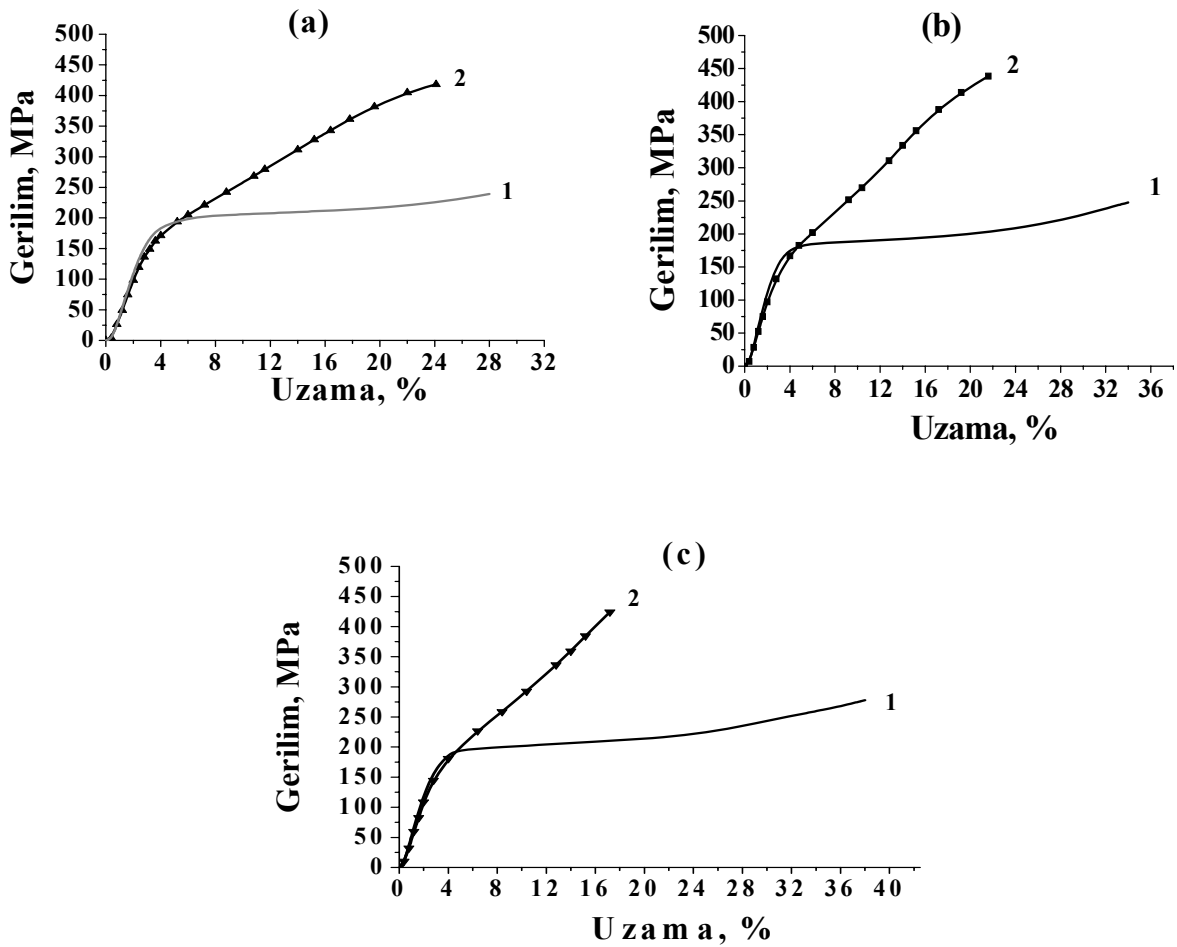
İlk uzama ya da çekmeden sonra elde edilen fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin nasıl değiştiğini anlamak için, farklı ilk uzama değerlerinde bu fiberlerde gerilim-relaksasyon ve iyileşme testleri yapılmıştır. Farklı uzama değerlerinde, 10 dakika gerilim-relaksasyon ve iyileşme testlerinden sonra elde edilen fiberlerin gerilim-uzama eğrileri şekil 3.5 ve 3.6’de verilmiştir. Şekil 3.5 (a)’da, 1. bölgeye düşen $\epsilon_{iu}=\%2$ değerinde gerilim-relaksasyondan sonra, elde edilen gerilim-uzama eğrisi hemen hemen bir etki olmadan elde edilen orijinal eğriyle aynıdır. Fakat, (b)’de, verilen eğride görülen, ilk bölgenin orijinal eğriden hafifçe değişmeye başladığı görülmektedir. Burada ayrıca ilk geçiş değerinin gözlendiği uzama değerlerinin çizelge 3.2’de görüldüğü gibi daha yüksek değerlere kaymaktadır.



Şekil 3.5 Siyah yün fiberlerin; (1) etki olmadan, (2) farklı ilk uzama değerlerinde uzatıldıktan sonra elde edilen gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu}=\%2$; b) $\epsilon_{iu}=\%10$; c) $\epsilon_{iu}=\%18$; d) $\epsilon_{iu}=\%24$

Aynı zamanda, akma bölgesi 3. bölgenin başlangıç noktasının daha düşük değerlere düşmesine neden olacak şekilde değişim gösterir.

İlk uzama değerleri $\epsilon=16\%$ ve $\epsilon=24\%$ arasında, şekil 3.5 (c) ve (d)' de görüldüğü gibi, akma ve ileri akma bölgesi, aralarında tam, kesin bir geçiş göstermeyen bir plato gibi olduğu görülmektedir. Burada özellikle $18-24\%$ arasındaki uzatma, fiberin mikrofibrillerin ve matris moleküllerinin değişmesine, yani yönlendirme derecesine bağlı olarak α - β konformasyon değişimine uğrayarak yeni bir yapıya sahip olması ve bu yapının farklı gerilim-uzama eğrisini verdiği görülmektedir. Tam kesin bir ileri akma bölgesinin olmaması, yani bunun için bir geçiş gözlenmediği fakat konformasyon dönüşümünün yanında zincirlerin, mikrofibrillerin gerildiği, yani bu yeni formlarıyla yönlendiği için fiber daha kolay, daha küçük uzama değerlerinde kopmaktadır. Fakat kopma gerilimleri ise gerilmiş zincirlerden dolayı nispeten yapı güçlü görüldüğünden daha büyük kopma geriliminde kopmaktadır. Bu gerilim-uzama eğrileri birazdan bahsedeceğimiz gibi ipeğin gerilim-uzama eğrilerine benzemektedir. Önemli değişimler ilk uzama değeri $\epsilon=28\%$ 'den başlar ve şekil 3.6'da görüldüğü gibi daha yüksek seviyelere devam eder.



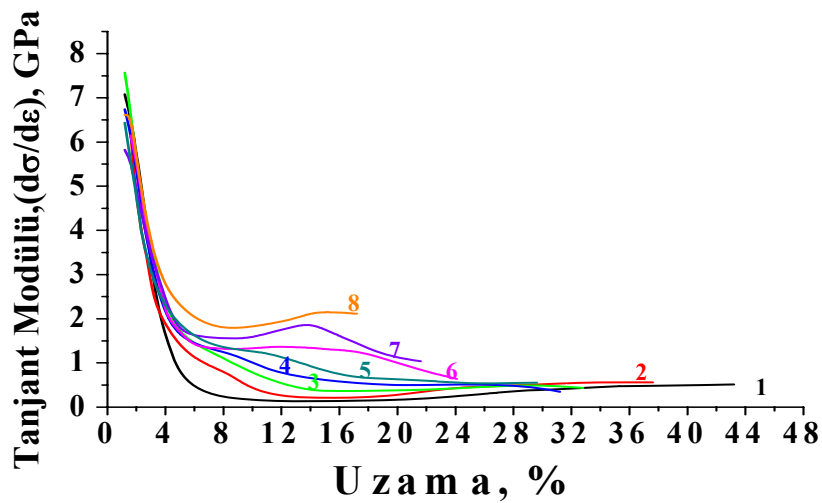
Şekil 3.6 Siyah yün fiberlerin (1) bir etki olmadan ve farklı ilk uzama değerlerinde uzatıldıktan sonra gerilim-uzama eğrileri (2) :a) $\epsilon_{iu}=28\%$; b) $\epsilon_{iu}=34\%$; c) $\epsilon_{iu}=38\%$

Burada, (a)'da 2. eğri hemen hemen ipek fiberin gerilim-uzama eğrisinden biraz farklılık göstermekteyken (b) ve (c)'de eğriler, daha sonra ilerde tartışacağımız gibi naylon ve kapron gibi sentetik polyamid fiberlerin eğrisine benzemektedir. Bu deneysel sonuçlardan, mekanik özellikler ve geçişler için bazı değişen çekme özellikleri çizelge 3.2'de listelenmiştir.

Çizelge 3.2 Siyah yün fiberlerin, oda şartlarında ($T=20^{\circ}\text{C}$; %65 B.N) 10 dk. Gerilim-relaksasyon ve 10 dk. iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen bazı mekanik değerler

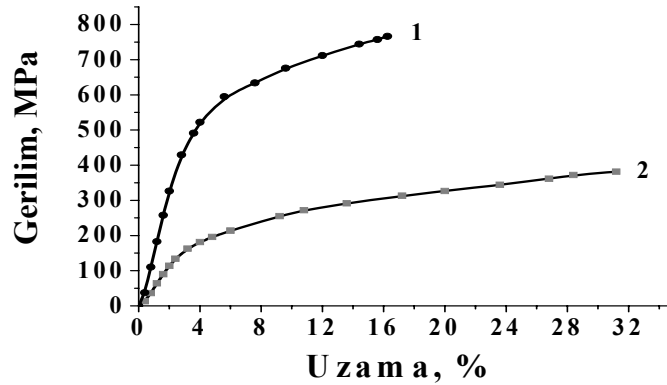
$\epsilon_{iu}, \%$	E_b, GPa	$\epsilon_{g1}, \%$	σ_{g1}, MPa	$\epsilon_{g2}, \%$	σ_{g2}, MPa	$\epsilon_k, \%$	σ_k, MPa
0	6,7	5,1	185	-	-	43,2	294
1,6	5,8	6,3	183	-	-	41,2	277
2,0	6,9	5,1	$191 \pm 0,5$	-	-	41,2	$279 \pm 0,5$
6,0	6,0	6,7	197 ± 1	-	-	39,7	292 ± 1
10	5,5	7,6	195	-	-	38,0	313 ± 1
12	6,3	7,8	197 ± 1	-	-	37,6	317 ± 1
14	6,1	8,1	227 ± 1	-	-	36,0	$335 \pm 0,5$
16	6,6	8,0	$238 \pm 0,5$	-	-	32,8	325
18	6,0	7,8	$234 \pm 0,5$	-	-	32,8	375
20	6,7	7,8	237	-	-	31,2	$381 \pm 0,5$
24	5,9	8,5	$246 \pm 0,5$	-	-	29,6	406 ± 1
28	5,8	3,8	$167 \pm 0,5$	20,6	390 ± 1	24,1	418
34	5,7	3,6	154	17,3	$388 \pm 0,5$	21,6	$438 \pm 0,5$
38	6,6	3,3	168 ± 1	-	-	17,2	424

Burada, başlangıç modülünün fazla değişmediği ve birbirlerine yakın olduğu görülmektedir ve ilk bölgenin kararlı ve çok değişmediği görülür.



Şekil 3.7 Oda şartlarında siyah yün fiberlerin farklı ilk uzama (ϵ_{iu}) değerlerinden sonra tanjant modülü eğrileri: 1) %0; 2) %12; 3) %16; 4) %20; 5) %24; 6) %28; 7) %34; 8) %38

Fakat grafiklerden görüldüğü gibi gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen gerilim-uzama eğrilerinin şekilleri, biçimleri şaşırtıcı bir şekilde değişmektedir. Bu eğrilerdeki değişimler fiberdeki yapısal değişimler hakkında çok önemli bilgi içerdiği için bu eğriler detaylı incelenecektir. İncelenen kaynaklarda görüldüğü gibi, hiçbir çalışma ilk olarak bu şekilde uzatılan (yönlendirilen) fiberlerin gerilim-uzama eğrilerindeki değişimleri incelenmemiştir. Bu tür araştırmalar bu güne kadar kaynaklarda görüldüğü gibi yapılmamıştır. Gerilim-uzama eğrilerinde görülen bu geçişleri ve değişimleri analiz etmek ve karşılaştırma yapabilmek için önemli değişimlerin meydana geldiği durumların tanjant modülünün uzamaya bağlılık grafikleri şekil 3.7’de incelenmiştir. Tanjant modülü eğrilerinden, özellikle 7 ve 8 numaralı eğrilerde, modülün $\epsilon=14\%$ ’e kadar arttığı ve sonra tekrar bir azalma göstermektedir. Bu ise bizim göreceğimiz gibi, naylon ve kapron gibi sentetik poliamit fiberlerin tanjant modülü eğrilerine benzer özellik göstermektedir. Dolayısıyla yeni yapının, yani $\epsilon \geq 34\%$ ilk uzama değerlerinden sonra yapının sentetik poliamit fiberlere benzer bir yapı elde ettiği ilk defa gözlenmiştir. Orijinal egride, ilk bölge sözde elastik bölge olarak adlanır, akma bölgesi olarak adlanan 2. bölgede, yapıda α -durumdan β -yapıya geçişin olduğu düşünülür (yani α - β geçişi). Bu bölgede, ilk uzama değerlerinden sonra yani uzatılmış bu fiberlerde, gerilim-uzama eğrilerinde görülen rijitlikteki artma (akma uzaması değerlerinin artması ve 2.bölgenin yükselmesi), yapısal elementlerin yöneliminden dolayı olduğu düşünülür. Önce, α - β geçişi ve yönelme olur ve sonra segmentlerin ve yapısal elementlerin yönelimi (2.uzamada) meydana gelir.

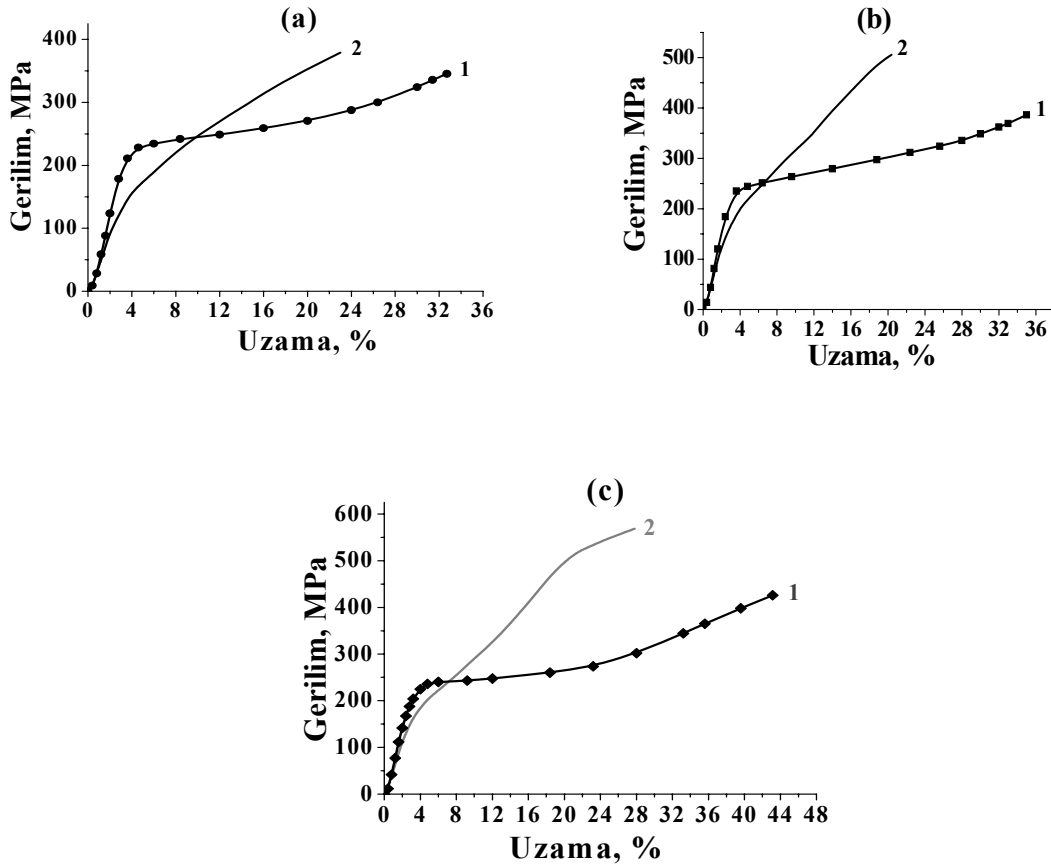


Şekil 3.8 Oda şartlarında ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; %65 B.N), (1) Kozadan açılan ipek filamenti (ikili), (2) $\epsilon_{ii}=20\%$ ’de uzatılan siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması

Şekil 3.5 ve 3.6’de görülen grafiklerin bazıları ipeğe benzer yapı, bazıları ise kapron ve naylon fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerine benzer eğriler gösterir. Özellikle, $\epsilon=16\%$, 20% ve 24% değerlerinde gerilim-relaksasyondan sonra elde edilen fiberler ipeğe benzer gerilim-

uzama eğrileri vermektedir. Bir örnek olarak $\varepsilon=20\%$ değerinde gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen siyah yün fiberin ve ipek filamentinin gerilim-uzama eğrisinin karşılaştırılması şekil 3.8’de verilmektedir. Bu şekilde, eğrilerin tiplerinin benzer olmasına rağmen, yün fiberin ipek fiberi kadar güçlü olmadığı fakat daha yüksek bir kopma uzaması değerine sahip olduğu görülmektedir. $\varepsilon=16\%-24\%$ değerlerine karşılık gelen ve α - β geçişinin olduğu ilk uzama değerleri ipekte β -sayfa yapısını oluşturan yündeki mikrofibrillerin β yapıya dönüştüğünü göstermektedir.

Buna ilaveten, şekil 3.9’da görüldüğü gibi Balıkesir ve Afyon şehirlerinden alınan farklı yün ve saç fiberlerin yüksek uzama değerlerinde yapılan gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra yapının ve gerilim-uzama eğrilerinin tiplerinin ipeğe ve sentetik poliamid fiberlere benzediği görülmektedir.



Şekil 3.9 Oda şartlarında; (1) bir işlem yapılmadan, (2) 10 dk gerilim relaksasyonu takiben 10 dk. İyileşme sürecinden sonra elde edilen gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: a) Balıkesir yünü, $\varepsilon_{iu}=26\%$ da; b) Afyon yünü, $\varepsilon_{iu}=33\%$ de; c) Saç, $\varepsilon_{iu}=38\%$ de

Şekil 3.9 (a)’ da, akma bölgesine düşen (2.bölge) $\varepsilon=26\%$ değerinde gerilim-relaksasyonu takiben iyileşme süreçlerinden sonra, yapı orijinal ipek yapısı kadar güçlü olmamasına

rağmen, bu uzatılmış fiber ipeğe benzer yapı ve özellikler göstermektedir. Bu aynı zamanda şekil 3.5 (c) ve (d) ve 3.8’ de görülen sonuçları desteklemektedir. Şekil 3.9 (b)’ de, orijinal eğride 3. bölgeye düşen $\epsilon=33$ uzama değerinde gerilim-relaksasyon ve iyileşme deneylerinden sonra 2. eğri, yapının daha katı ve yönlenmiş olduğunu göstermektedir. Fiber özellikle, $\epsilon=28$ ’den başlayan yüksek uzamalara maruz kalırsa, fiber çok yönlenecek, yapı sentetik poliamit yapısına benzeyecektir. Yapıdaki bu değişimi açıklayan mekanizmalar daha sonra tartışılacaktır.

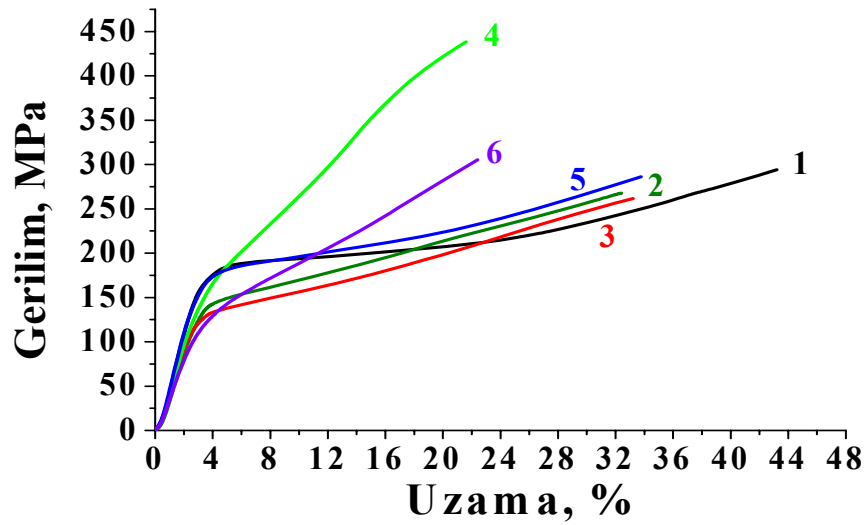
Benzer şekilde, şekil 3.9 (c)’ de görüldüğü gibi, saç fiberleri 3. bölgedeki yüksek bir uzama değerine kadar uzatıldıktan sonra, naylon ve kapron gibi sentetik poliamid fiberlerin yapısına benzer bir yapı göstermektedir. Bu şekilde, 2. geçiş daha etkin ve açık bir şekilde görülmektedir.

Gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen gerilim-uzama eğrilerinin sonuçlarından, yönlenmiş bu fiberlerde, ilk uzama değerlerinin $\epsilon=26$ ’ e kadar olan uzama değerleri için, $\epsilon=6$ ’ dan $\epsilon=8$ değerine kayan uzama değerlerinde genel bir 1. geçiş gözlenmekte ve bu geçiş ilk uzamanın $\epsilon=28$ ’den başlayan değerlerinden sonra $\epsilon=3-4$ değerine düşerken yaklaşık $\epsilon=17-21$ civarında 2. bir geçiş verdiği açıkça görülmektedir

Fakat, 2. geçiş baskın olarak bütün yün örneklerinde görülememektedir çünkü bunun uzatılmış fiberlerin zayıflığından ve düşük dayanıklılığından aynı zamanda fiberler uzatılırken oluşan kusurlardan fakat daha güçlü olarak orijinal yapıdan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Yapının uzatılmış fiberlerde (yönlenmiş) benzer gerilim-relaksasyon ve çekme testlerinden sonra nasıl değiştiğini incelemek ve fiberler uzamadan sonra orijinal yapılarını kısa yada uzun zaman fiberler uzamadan sonra orijinal yapılarını kısa ya da uzun zaman geçtikten sonra alıp almadıklarını yani iyileşme sürecinin tersinir olup olmadığını incelediğimizde oldukça ilginç sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 3.10’da yönlenmiş (%34) fiberlerin farklı sürelerde iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen gerilim-uzama eğrileri görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi $\epsilon=34$ ’de gerilim relaksasyon (gevşeme) ve iyileşme sürecinden sonra 4 numaralı eğri naylon ve kapronun gösterdiklerine benzer 2 geçiş göstermektedir. Bu karşılaştırma bölüm 3.4’de verilecektir. Fakat bunlar naylon ve kapronun gösterdikleri kadar güçlü değildir. Fakat bu yapı ve geçişler kararlı olmadığı görülmekte çünkü biz uzun süre iyileşme süreçlerini incelemeye çalıştığımız zaman yapının yavaş bir şekilde iyileşme gösterdiğini görmekteyiz. Biz bu durumun kararlı olup olmadığını merak etmekteyiz. Hatta 1 saatten sonra bu geçişin ve eğrinin hızlı bir şekilde geriye dönmeye çalıştığı görülmektedir. 6 numaralı eğride görüldüğü

gibi, 2.geçiş noktasının kaybolduğu görülmektedir. Hatta 1 gün sonra iyileşme süreci daha da yavaşlamaktadır. Eğri orijinal şeklini ve yapıyı alma eğilimindedir. Fiber 1 günlük iyileşmeden sonra özellikle gerilim-uzama eğrisinin 3.bölgesinin gözlenememesi, büyük bir olasılıkla β -yapıya dönüşen zincirlerin yanı sıra helisler arasında var olan ve özellikle 3.bölgede eğimin artmasından ve yapının kararlılığından sorumlu -S-S- çapraz bağlarında kırıldığı ve yapının zayıfladığı düşünülmektedir. Uzama etkisiyle α -helis yapıdan β -yapıya konformasyon geçişi kararlı bir geçiş olmadığı için yapıda iyileşme sürecinde eski α -helis yapılarını almaya çalışmaktadır. Bu yüzden yapısal elementler geriye dönme eğilimindedir. 1 saatten sonra matris ve mikro fibrillerin yönelimi azalmaktadır, yani rijitlik azalmaktadır.



Şekil 3.10 Uzatılmış siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: 1) işlem görmemiş fiber; 2) %34 uzatılıp oda şartlarında 1 gün; 3) %34 uzatıldıktan sonra oda şartlarında 15 gün serbest tutulmuş fiber; 4) %34 seviyesinde 10 dk gerilim-gevşeme ve 10 dk iyileşme süreçlerinden sonraki fiber; 5) %34 uzatılmış ve 9 ay oda şartlarında serbest bırakılmış fiber; 6) %34 uzatılmış ve 1 saat oda şartlarında serbest bırakılmış fiber

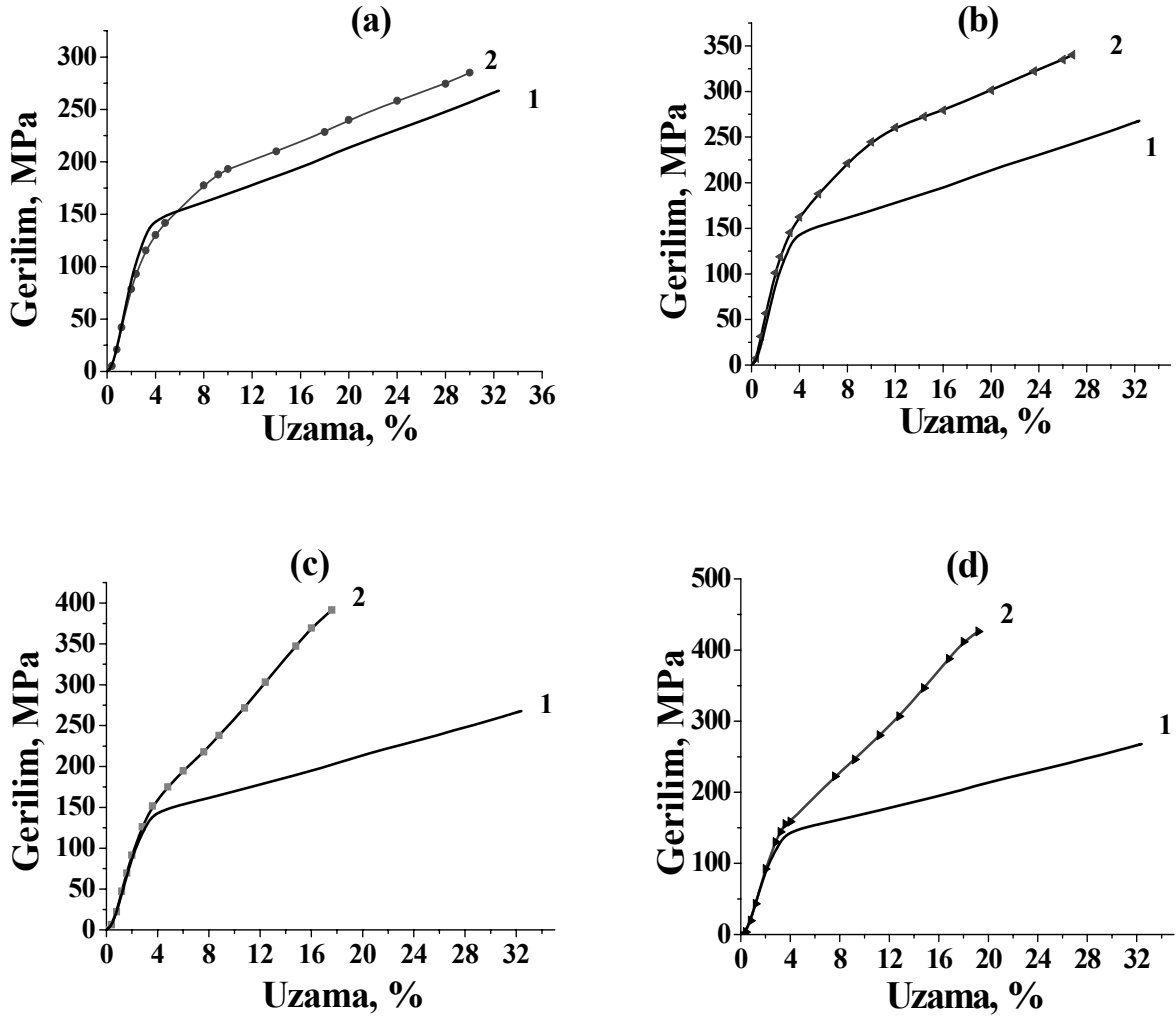
Fakat kırılma geriliminde 10 dk. İyileşme olanınkine yakındır. Yani fazla değişmemektedir. Esneklik orijinal durumundakinden çok farklıdır. Gün geçtikçe, iyileşme süreci esnekliğin arttığını, büyüdüğünü göstermektedir. Bu yapının geriye dönen β - α geçişini gösterme eğiliminde olduğunu ifade etmektedir. Akma bölgesinden sorumlu zincirlerin bazı kısımları daha katıdır, çünkü daha yönlendirilmişlerdir. Bu yüzden yapı orijinal şekline sahip değildir. Başlangıç yapının dayanıklılığı 2 ve 3 numaralı eğrilerde fark edildiği gibi azalmaktadır. Fakat nispeten gün geçtikçe yapı daha da iyileşmekte fakat kopmadaki uzama orijinale eşit olmamakta, çünkü bir çok çapraz bağ eski halini alamadığı ve bağ kırılmaları olduğundan

dolayıdır. Hook bölgesine benzer bölge orijinalde gözlenen bölgenin aynısı değildir. β - α geçişi tamamıyla iyileşmemektedir ve akma bölgesinin eğimi normal eğrininkinden daha yüksektir, çünkü yapı hala α - β geçişi gösteren yönlenmiş zincirlere sahiptir. Fakat, bu yavaş relaksasyon ve iyileşme sürecinden dolayı uzatılmış zincirlerin kısımların bazılarının başlangıç şartlarını almadığını göstermektedir. 9 ay sonra gerilim-uzama eğrisinin başlangıç kısmından sorumlu yapı tamamıyla iyileşmektedir.

Bu ise başlangıç yapının tekrar inşa edildiğini göstermektedir. Burada makromolekül zincirleri arasındaki H bağlarının çoğunun teşkil edildiği ve zincirlerdeki moleküllerin bağ açılarının hemen hemen eski durumlarını aldığını söyleyebiliriz, fakat yinede belki özellikle amorf bölgelerdeki bazı zincirlerde bağ kırılmasından ve bazı açılmış zincirlerin varlığından 2. bölgede biraz daha fazla olmakta fakat yinede deforme olmuş zincirlerde ya da kısımlardan dolayı fiber eski esnekliğini alamamaktadır. Kırılmadaki uzama daha azalmaktadır. Fakat benzer şekilde matristeki bazı yönlenmeden dolayı eğri normal eğriden biraz daha yukarıda yerleşmektedir ve aynı zamanda esneklik daha azaldığını söyleyebiliriz. Sonuç olarak ileri akma bölgesinde %34 uzama değerlerinde fiberler uzatıldıktan sonra iyileşme sürecinin tamamıyla geri dönen bir süreç olmadığını, yani serbest şartlarda çok uzun süre sonra (9 ay) α -helislerinin ana zincirlerinde bazı kimyasal bağlar zarar gördüğü veya kırıldığı için fiber yapısının tamamıyla iyileşmediğini ve iyileşme sürecinin oldukça yavaş olduğunu görmekteyiz. Eğer bağlar kırılmasaydı yapı orijinal yapıya dönebilirdi. Fiber %34 değerine kadar uzatıldıktan sonra, orijinal yapının parçalandığı yani bazı bağların kırıldığı farz edilmektedir. Fiber yönlenmiş ve uzatılmış yapıya sahip olduğu için tamamıyla eski konumuna geri gelememektedir. %34 uzatıldıktan sonra 1 gün iyileşmeden sonra bu yönlenmiş fiberler üzerinde 2. olarak tekrar farklı seviyelerde uzamadan sonra mekanik özelliklerin nasıl değiştiğini inceledik. Şekil 3.11’de 1. geçişe ilaveten hafif, zayıf bir 2. geçiş görünmektedir. Bu geçişin daha yüksek uzama değerlerine doğru kaydığı görünmektedir. %34 uzatılmış eğrilerle karşılaştırıldığında 2. eğrilerin genel değişme eğilimleri, %34 değerine kadar uzatılmamış fiberlerden elde edilen sonuçlara benzemektedir. Burada özellikle eğriler diğer uzatılmamış eğrilerden farklı olarak düşük uzama değerlerinde zayıf bir 2. geçiş göstermektedirler.

Ancak, özellikle $\epsilon_{iu}=0$ ’dan %18-20’ ye kadar değerler için görüldüğü gibi eğriler, uzatılmamış fiberlerden daha yüksek bir akma bölgesi göstermektedir. Eğer Şekil 3.11 (c) ve 3.5(d) karşılaştırılırsa, aynı $\epsilon_{iu}=\%24$ ilk uzama değeri için, eğriler farklı karakter göstermektedir. Şekil 3.5(d) ipeğe benzer bir yapı göstermesine rağmen, şekil 3.11(c)’ deki eğri ise sentetik

poliamid yapısına benzer yapı göstermektedir. Sonuçta, uzatılmış fiberlerin yapısının gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra, gerilim-uzama eğrilerinin şeklinin belirlenmesini etkilediği açıktır. Bu süreçlerde, fiber 2. kez uzatılmasına rağmen, ipeğe benzer ve ya sentetik poliamid fiberlerin yapısına benzer bir yapı verme eğilimi göstermektedir.



Şekil 3.11 Oda şartlarında, %34 uzatılıp 1 gün serbest bırakılan fiberler (1) ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde 10 dk gerilim-relaksasyon ve 10 dk iyileşme sürecinden sonra elde edilen gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu}=\%8$; b) $\epsilon_{iu}=\%16$; c) $\epsilon_{iu}=\%24$; d) $\epsilon_{iu}=\%28$

Özellikle, 2. kez uzatılmada $\epsilon=\%24$ 'de zayıf fakat yüksek uzama değerlerinde ($\epsilon\sim\%16$) 2. geçiş gözlenmesi daha önce uzamış fiberlerin yapısında zincirlerin bir çoğunun β -yapıya sahip olmadan ve bunların 2. kez uzamaya çalışması neticesinde yapının sentetik poliamit fiberlere benzer bir yapıya geçtiğini gösterir. Burada 1. ve 2. geçiş arasındaki bölgede α - β geçişi olurken aynı zamanda rijitliğin artması burada bu zig-zag düzenindeki zincirlerin de yönlendiği, uzadığı anlamını vermektedir. Bölgenin genişliği yönlenen β -zincirlerinin

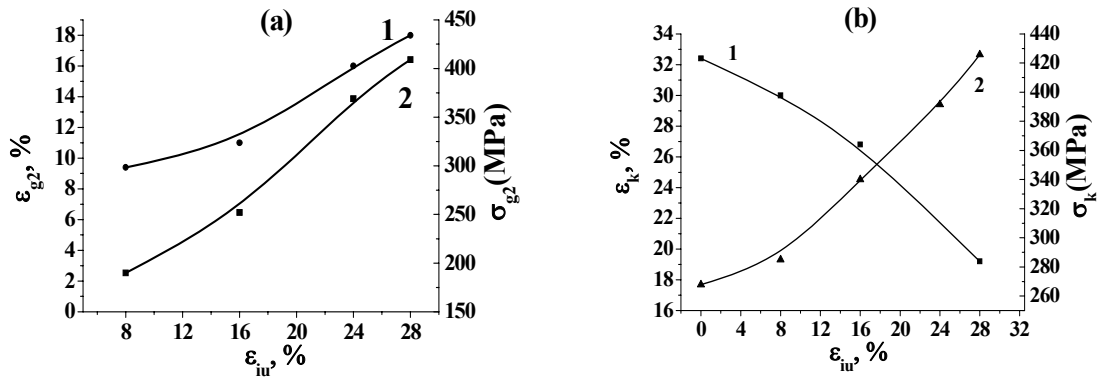
sayısıyla orantılı arttığını söyleyebiliriz. Rijitlikte yönlenme derecesine dolayısıyla ilk uzama değerlerine bağlı değişmektedir. Gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen mekanik özellikleri karakterize eden bazı çekme değerleri Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3 Oda şartlarında $\varepsilon=34\%$ uzatılıp 1 gün serbest bırakılan siyah yün fiberlerin 10 dk. Gerilim relaksasyon (gevşeme) ve 10 dk. İyileşme süreçlerinden sonra elde edilen bazı mekanik değerleri

$\varepsilon_{iu}, \%$	E_b, GPa	$\varepsilon_{g1}, \%$	σ_{g1}, MPa	$\varepsilon_{g2}, \%$	σ_{g2}, MPa	$\varepsilon_k, \%$	σ_k, MPa
0	5,2	3,9	141 $\pm$ 1	-	-	32,4	267 $\pm$ 1
8	4,6	3,6	122	9,4	189 $\pm$ 1	30	285
16	5,4	3,3	147 $\pm$ 0,5	11	252 $\pm$ 0,5	26,8	340
24	5,6	3,5	147 $\pm$ 1	16	369	17,6	391 $\pm$ 0,5
28	5,8	3,1	141	17	408 $\pm$ 0,5	19,2	425 $\pm$ 1

Burada görüldüğü gibi başlangıç modülü değeri fazla değişmemektedir ve nerdeyse aynıdır. Ancak, ilk uzama değerleri artarken 2. geçişin uzama ve gerilim değerleri de artmaktadır. Bu 2 geçişin ve kırılma gerilim değerlerinin nasıl değiştiğini şekil 3.12’de daha iyi görülmektedir.

İlk uzama değeri artarken 2. geçişin gözlemlendiği gerilim değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu ise daha önce açılmış ve β -yapıya dönmüş zincirlere ilaveten yeni bazı zincirlerin α - β geçişi gösterdiği 1. ve 2. geçiş arasında, özellikle β -sayfa ya da zig zag şeklindeki zincirlerin yöneliminden katılığın artması ve esnekliğin azalmasından dolayı olmaktadır.



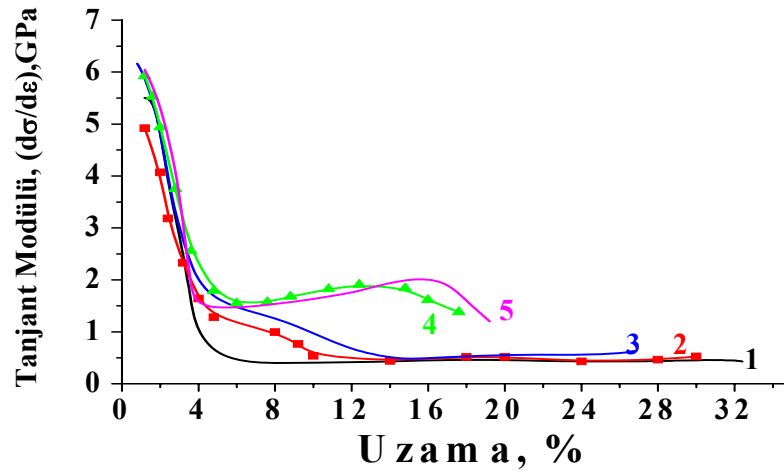
Şekil 3.12 2.geçiş noktası (a) ve fiberin kopma (b) değerlerinin ilk uzama değerlerine bağlı olarak değişimleri: 1-uzama; 2-gerilim değerlerinin değişim eğrileri

Katılığın artıyor olması daha fazla β -zincirlerinin yönlendiği ve yapıyı göreceli olarak güçlendirirken esnekliğini azalttığı görülmektedir. Bu rijitliğin artması ile şekil 3.12 (b)’de görüldüğü gibi fiberin parçalanma gerilimi ise artmakta ve fiber orijinal çekme özelliklerini

kaybetmektedir. Özellikle 2. geçişten sonra bu çok yönlü ve β -yapılarında bir şekilde daha açılacağı ve bu zincirlerin deforme olacağı ve fiberin yıpranarak parçalanacağı görülmektedir. İlk uzama artarken daha güçlü ya da katı olan zincirlerin deforme olarak kırılmaları daha küçük gerilim değerlerinde gerçekleşmeyecektir, çünkü zincirleri bu kadar yönlendirmek için daha fazla iş yapılması, gerilim harcanması gerekir ve sonuçta kırılmalar daha yüksek gerilimlerde gerçekleşir.

Daha fazla yönlendirme aynı zamanda daha fazla yapısal birimin ve kısımların parçalanmasına neden olacağından daha küçük kırılma uzaması değerlerinde kopma gerçekleşir.

Başlangıç modülü ve geçişlerin nasıl değiştiğini görmek için ayrıca tanjant modülünün (gerilim-uzama eğrisinin türev eğrisi) uzamaya bağlılık eğrileri şekil 3.13’de verilmektedir.



Şekil 3.13 Oda şartlarında daha önce %34 uzatılmış siyah yün fiberlerin farklı uzama değerlerinde gerilim-relaksasyon ve iyileştirme süreçlerinden sonra elde edilen tanjant modülü eğrileri: 1- $\epsilon_{iu}=0\%$; 2- $\epsilon_{iu}=8\%$; 3- $\epsilon_{iu}=16\%$; 4- $\epsilon_{iu}=24\%$; 5- $\epsilon_{iu}=28\%$

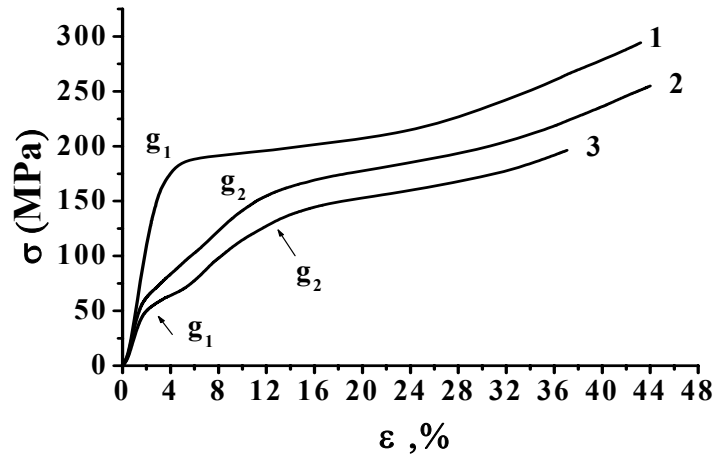
Burada, 2. geçiş, 2. ve 3. eğrilerde görüldüğü gibi daha düşük uzama değerlerinde gözlenen değişimlerden sonra özellikle 4 ve 5. de açıkça gözlenmektedir. Bunlara ilaveten, akma noktası yada 1. geçiş yaklaşık $\epsilon=4\%$ civarında gözlenmektedir.

Burada özellikle 4 v 5 nolu eğrilerin modüllerinin $\epsilon=14-16\%$ civarından sonra azalmaya geçmesi parçalanmanın arttığını göstermekte ve ayrıca bu 2.geçiş ileride benzerliklerini tartışacağımız sentetik poliamit fiberlere benzer özellik gösterdiğini işaret eder.

3.1.2 Yün ve saç fiberlerin çekme ve deformasyon özelliklerine suyun etkisi

Yün ve saç gibi α -keratin fiberlerin mekanik özelliklerine suyun etkisini görebilmek için fiberler farklı sürelerde su içinde tutulduktan sonra, önemli bilgiler içeren gerilim-uzama eğrileri oda şartlarında elde edilmiştir. Bu güne kadar kaynaklarda gözlenmeyen bazı geçişler bu eğrilerde görülmektedir. Eğrilerdeki bu geçişler ve değişimler ve mekanik özellikleri karakterize eden bazı değerler sırasıyla şekil 3.14-3.19 ve çizelge 3.4-3.8’de verilmiştir.

Şekil 3.14’de, değerleri çizelge 3.4’de listelenen 2 geçiş vardır. Bunlar açıkça suyun etkisinden dolayıdır. 2. eğride, 1. ve 2. geçişler arasındaki bölgede düzgün bir hat (çizgi) vardır ve kopmadaki uzama değeri hemen hemen hiçbir etki görmeden elde edilen uzama değerleriyle aynıdır. Fakat, 3. eğride, 2. geçiş görünmesine rağmen, 1. ve 2. geçiş arasındaki bölgenin düz bir çizgi gibi değil de bir eğri ile temsil edildiğini işaret etmektedir. Fakat, 1. ve 2. eğri ile karşılaştırıldığında akma ve ileri akma bölgesi tipleri hemen hemen aynıdır. Suyun sıcaklığı bu bölgeleri fazla etkilememektedir.



Şekil 3.14 Siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: 1-Oda şartlarında orijinal; 2-Suyun içinde 1 saat tutulduktan sonra; 3-T=80 °C’de 1 saat su içinde tutulduktan sonra

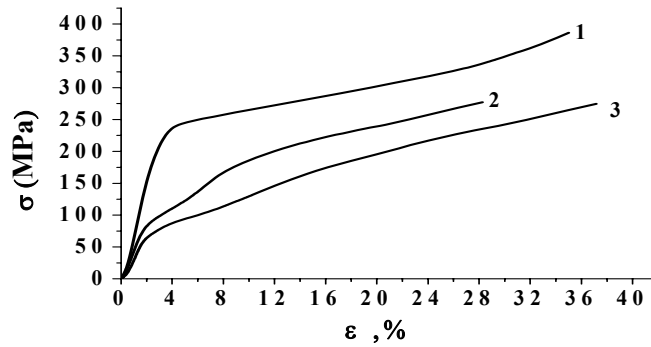
Fakat, 1. ve 2. geçişler arasındaki bölgede bir etkisi vardır. Aynı zamanda, kopma gerilimi su etkisine bağlı olarak azalmaktadır. Mekanik özellikler ve geçişlerle ilgili bazı değerler çizelge 3.4’de verilmiştir.

Benzer şekilde, bu tip geçişler farklı yün fiberlerinde, örneğin Afyon yün fiberleri içinde şekil 3.15’ de verilmiştir. Burada, 2. eğride geçişler daha belirgin görülmekle beraber, 3. eğride özellikle 2. geçişten sonraki bölgenin varlığı ve değişim eğilimi 3 eğri içinde hemen hemen aynıdır.

Çizelge 3.4 Siyah yün fiberlerin su işleminden sonra mekanik özelliklerindeki değişimler

İşlem	E_b , GPa	ε_{g1} , %	σ_{g1} , MPa	ε_{g2} , %	σ_{g2} , MPa	ε_k , %	σ_k , MPa
Oda Şartlarında	6,6	5,0	184±1	-	-	43,2	294
1 saat Su içinde bekletme	4,4	1,7	58±0,5	13,5	161±0,5	44,0	255
T=80°C Suda 1 Saat bekletme	3,2	2,0	50,0	14,6	139±1	37,1	196

Burada uzun süre su içinde bekletmeden sonra 2. geçişin daha zayıf olarak görüldüğü, fakat her 3 eğri içinde 2. geçişten sonraki bölgenin tipi, şekli aynı olduğu fark edilmektedir. Bu sonuçlardan elde edilen bazı çekme özelliklere ait değerler çizelge 3.5’de verilmiştir. Burada, 1. geçiş siyah yün fiberlerde gözlenene benzer şekilde $\varepsilon \approx 2 \pm 0,5$ ’de gözlenmektedir. Ancak, daldırma süresine bağlı olarak daha yüksek değerlere kayan 2. geçiş ise $\varepsilon \approx 14-16$ civarında gözlenmektedir.



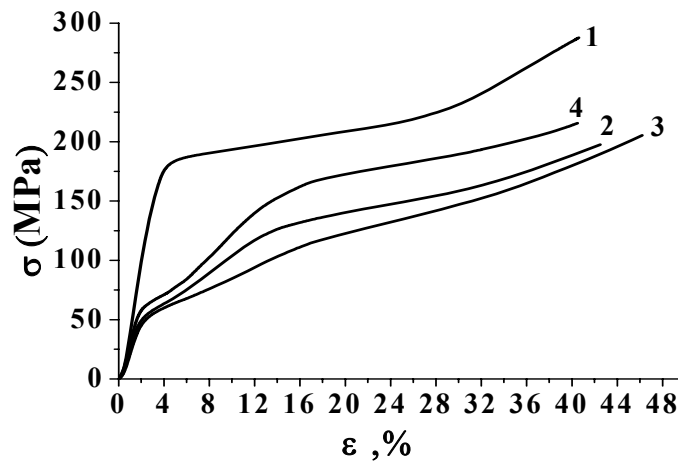
Şekil 3.15 Afyon yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-Oda şartlarında (T=20 °C, B.N % 65) 2- 1 saat su içinde, 3- 25 gün su içinde tutulduktan sonra

Bunun yanında, dayanıklılık değeri $\varepsilon \approx 28$ civarında azalmaktadır. Burada, fiberler 25 gün su içinde tutulduktan sonra bu geçişlerin hala gözlenmesi önemli bir sonuçtur. Özellikle, 1. geçiş 2. eğrideki durumlar nerdeyse aynı olmasına rağmen, 2. geçiş yok olacaktı gibi görünmekte fakat yine de zayıfta olsa görülmektedir.

Çizelge 3.5 Afyon yün fiberlerinin mekanik özelliklere ait değerlerin değişimi

İşlem	E_b , GPa	ε_{g1} , %	σ_{g1} , MPa	ε_{g2} , %	σ_{g2} , MPa	ε_k , %	σ_k , MPa
Oda Şartlarında	8,7	4,1	238,3	-	-	35,0	386
1 saat Su içinde bekletme	5,0	2,0	83,4	11,3	196,0	28,3	277
25 Gün Su içinde bekletme	3,5	2,6	74	15,8	173,4	37,2	274±0,5

Şekil 3.16’ da, Karadeniz yün fiberlerine kısa ve uzun süreli suyun etkisini gösteren gerilim-uzama eğrileri verilmektedir. Burada aynı zamanda benzer geçişler ve değişimler görülmektedir. Ancak, fiberler su içinde 1 saat tutulduktan sonra oda şartlarında da 1 saat tutulduktan sonra elde edilen gerilim-uzama eğrilerinden 2 geçişin hala görüldüğü ve eğrinin tamamıyla iyileşmediği gözlenmektedir, yani, eski orijinal şekli ve yapısına tekrar sahip olamamaktadır ve aynı uzama değerleri civarında geçişler gözlenmektedir. Buradan, hatta fiberler su içinde tutulduktan sonra kurumaları için oda şartlarında bekletilseler dahi yine de suyun fiber yapısı üzerinde güçlü bir etkisi olduğu sonucu çıkarılabilir. Muhtemelen, yapı bozulmakta ve oda şartlarında kurutulduktan sonra bile eski halini alınamamaktadır.



Şekil 3.16 Karadeniz yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-Oda şartlarında, 2-Su içinde 1 saat tutulduktan sonra; 3-Su içinde 1 ay tutulduktan sonra; 4-Su içinde 1 saat tutulup, sonra oda şartlarında 1 saat bekletildikten sonra

Fakat gözlenen geçişlerin güçlü olduğu ve oda şartlarında fiber bekletildikten sonra dahi bunlar yok olmamakta fakat biraz iyileşmektedir. Karadeniz yün fiberleri için gözlenen geçişler hakkında bazı değerler çizelge 3.6’da verilmiştir. Bu çizelgeden buradaki geçiş değerleri önceki fiberler için elde edilen değerlere benzemektedir ve sonuçta önceki sonuçlarımızı desteklemektedir.

Benzer etkiler, toros yünü olarak adlanan diğer bir yünde geçişlerin ortaya çıkma ve değişme eğilimi hemen hemen öncekilerle aynı gerilim-uzama eğrileri ve geçişler için ilgili değerler sırasıyla şekil 3.17 ve çizelge 3.7’de verilmiştir.

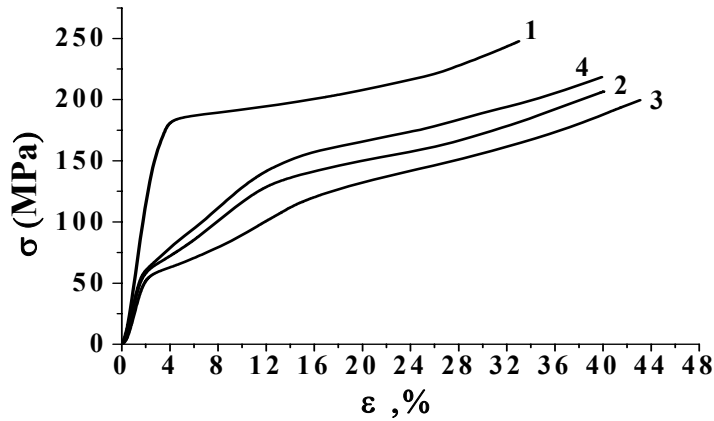
Burada 1 saat su içinde tutulduktan sonra oda şartlarında 1 saat bekletmeden sonra gerilim-uzama eğrisinden elde edilen çekme özelliklerine ait değerlerin Karadeniz yün fiberinde aynı

geçişler için elde edilene benzer olduğu görülmektedir. Ancak 4 nolu eğri tekrar eski orijinal şeklini almamaktadır. Hatta oda şartlarında kurutulmasına rağmen, suyun etkisi tam olarak yok olmamaktadır. Aynı zamanda 1. ve 2. bölgeler arasındaki kayıp mekanik değerlerde gözlenmektedir. Suyun diğer bir α -keratin fiberi olan saç fiberlere etkisi benzer sonuçlar vermektedir. Fakat şekil 3.18’de görüldüğü gibi 2. geçiş çok belirgin olmayan zayıf bir geçiş olarak göze çarpmaktadır.

Çizelge 3.6 Karadeniz yün fiberlerine suyun etkisinden sonra mekanik özelliklerin değişimi

İşlem	E_b , GPa	ϵ_{g1} , %	σ_{g1} , MPa	ϵ_{g2} , %	σ_{g2} , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
Oda şartlarında	5,9	4,9	184±0,5	-	-	40,6	288±0,5
1 Saat Su içinde bekletme	3,2	2,1	50	14,6	128	42,5	198±0,5
1 Ay su içinde tutma	2,9	2,7	52±0,5	16,5	113	46,2	205±0,5
1 saat su içinde tuttuktan sonra 1 saat oda şartlarında bekletme	4,2	2,1	59±0,5	16	162	40,5	216±0,5

Burada, geçiş değerleri çizelge 3.8’de görüldüğü gibi benzer özellikler gözlenmesine rağmen dayanıklılık değeri yaklaşık %50 azalmaktadır.



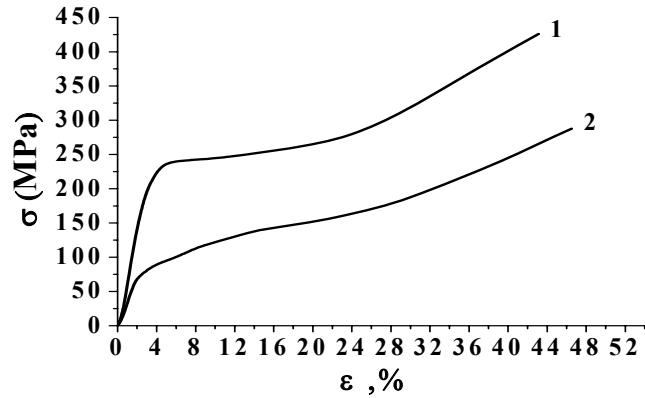
Şekil 3.17 Toros yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-Oda şartlarında, 2-Su içinde 1 saat tutulduktan sonra; 3-Su içinde 1 ay tutulduktan sonra; 4-Su içinde 1 saat tutulup oda şartlarında 1 saat bekletildikten sonra

Fakat kopmadaki uzama değeri yaklaşık %10 oranında arttığı gözlenmektedir. Suyun etkisini karşılaştırmak için yün ve saç fiberleri 1 saat su içinde tuttuktan sonra elde edilen gerilim-uzama eğrileri şekil 3.19’de ve tanjant modülünün değişimi ise şekil 3.20’de tanjant modülünün uzamaya bağlılığı grafiği olarak verilmiştir. Şekil 3.19’daki eğrilerde, bugüne

kadar kaynaklarda gözlenmemiş 2 geçiş açık bir şekilde gözlenmektedir. Kimse bu tür geçişleri araştırmamıştır. Bu eğrilerde, ilk geçiş $\varepsilon \approx 1,7-2,6$ arasında gözlenmekte ve gerilim değeri ise fiberin yapısına bağlı olarak değişmekle beraber 50-80 MPa arasındadır.

Çizelge 3.7 Toros yün fiberlerine su etkisinden sonra mekanik özelliklerinin değişimi

İşlem	E_b , GPa	ε_{g1} , %	σ_{g1} , MPa	ε_{g2} , %	σ_{g2} , MPa	ε_k , %	σ_k , MPa
Oda şartlarında	6,5	4,3	183±0,5	-	-	33,0	248±0,7
1 Saat Su içinde bekletme	3,8	1,9	57	13,4	134	40,1	207±0,5
1 Ay su içinde tutma	3,5	2,3	55±0,5	16,2	121±0,5	43,1	200±0,5
1 saat su içinde tuttuktan sonra 1 saat oda şartlarında bekletme	4,7	1,8	57±0,5	13,9	150	40	218±0,5



Şekil 3.18 Saç fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-Oda şartlarında ($T=20^\circ\text{C}$, B.N, 65%), 2-Su içinde 1 saat tutulduktan sonra.

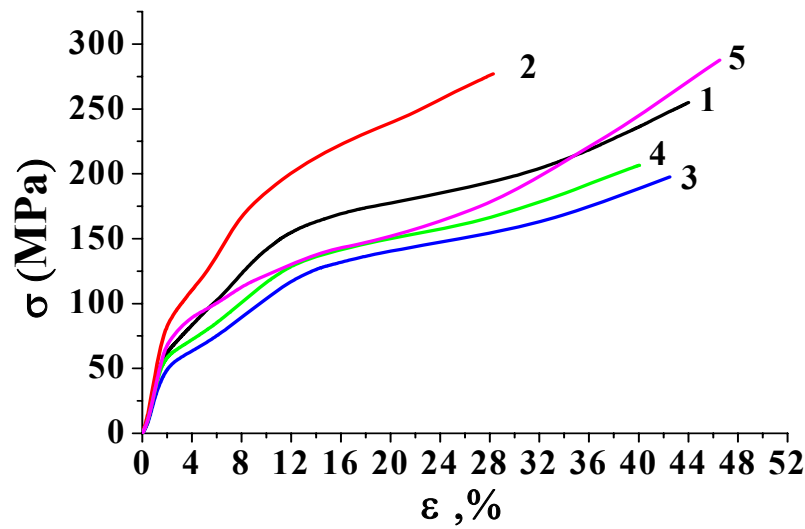
Benzer şekilde, 2. geçiş ise $\varepsilon \approx 11,3-14,4$ ve $\sigma \approx 128-196$ MPa arasında gözlenmektedir. Şekil 3.20’de, modülün uzamaya bağlı olarak nasıl değiştiği görülmektedir. Burada tanjant modülü ilk bölgede ani bir azalmadan sonra $\varepsilon \approx 4$ civarından sonra yani 1. geçiş noktasından sonra tekrar artma eğilimi göstermektedir.

Çizelge 3.8 Saç fiberlerine suyun etkisinden sonra mekanik özelliklerinin değişimi

İşlem	E_b , GPa	ε_{g1} , %	σ_{g1} , MPa	ε_{g2} , %	σ_{g2} , MPa	ε_k , %	σ_k , MPa
Oda şartlarında	6,6	4,8	234	-	-	43,1	426
1 Saat Su içinde bekletme	4,1	2,6	77±0,5	14,4	139	46,5	218±0,5

Dolayısıyla göreceli olarak olsa katılık (rijitlik) bir miktar artmaktadır ve sonra 2. geçiş noktasına yaklaşırken eğim azaldığından modül değeri de artık azalmaya başlamakta ($\epsilon > \%6-8$) ve bundan sonra ise orijinal eğridekilere benzer değişim karakteri göstererek önce akma bölgesindeki azalmayı ve daha sonra ise ileri akma bölgesinde eğimin artmasından dolayı bir miktar artma göstermektedir.

Burada, uzama ve gerilimin minimum ve maksimum değerleri doğrudan bu geçişlerin değerlerini vermediği görülmektedir. α -keratin fiberlere suyun etkisiyle ilgili tüm sonuçları göz önüne alarak, bu geçişlerin doğasını anlamaya çalışıyoruz.

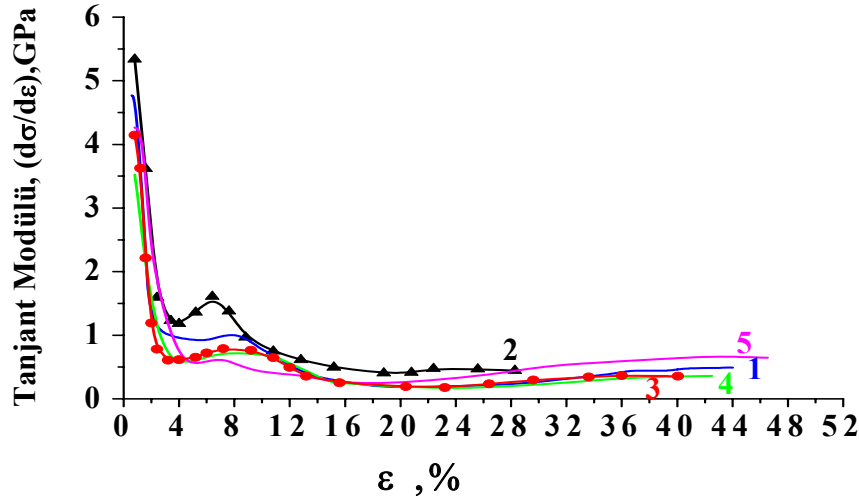


Şekil 3.19 α -keratin fiberleri 1 saat su içinde tutuktan sonra elde edilen gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-siyah yün; 2-Afyon yün; 3-karadeniz yün; 4-toros yün; 5-saç fiberleri

Grafiklerden, özellikle şekil 3.14'den, ilk bölgede ($\epsilon = \%0-4$) 1. geçiş oldukça kararlı olduğu görülmekte ve rijitlik ilk aşama olarak, fiber su etkisi ile zayıfladığı için azalmaktadır.

Genel olarak, su moleküllerin hidrojen bağlarını kırdığı düşünülmektedir. Fakat, hangi tip hidrojen bağları bu tip geçişlerden sorumlu olduğu araştırılmalıdır. Bunları belirlemek için, girişte bahsedilen 2 faz modeli (matris ve mikrofibril) göz önüne alınırsa, ilk etkileşmelerin amorf bölgede olduğu düşünülebilir, çünkü su molekülleri önce amorf bölgelere hareket ederler ve sonra kristalin bölgelere doğru ilerlerler. Suyun 2. etkisinin ise plastikleştirici etki olduğu düşünülmektedir, yani, suyun etkisi ile fibriller ya da diğer yapısal elemanlar, birimler bir diğerinin üzerinde kolayca kayabilmektedir. 1. ve 2. geçiş noktaları arasındaki bölge genelde lineer gibi gözlenmesine rağmen yaklaşık $\epsilon = \%6$ civarında hafif bir bükülme, bir

geçişten bahsedilebilir. Bu geçiş daha belirgin olarak su işleminden sonra oda şartlarında 1 saat bekletilme durumlarında da görülmektedir. Bu ara bölgede (1. ve 2. geçiş arası) rijitlik tanjant modülü eğrilerinden de gördüğümüz gibi artma eğilimindedir ve yapı orijinal yapıdan farklı olduğu hissedilmektedir. 2. geçişten sonra, 3. bölgenin başlangıcında, α - β geçişi daha yüksek uzama değerlerinde fakat daha düşük gerilim değerlerinde meydana gelmektedir. Bu ise şekil 3.14' de 2. eğride görülmektedir.



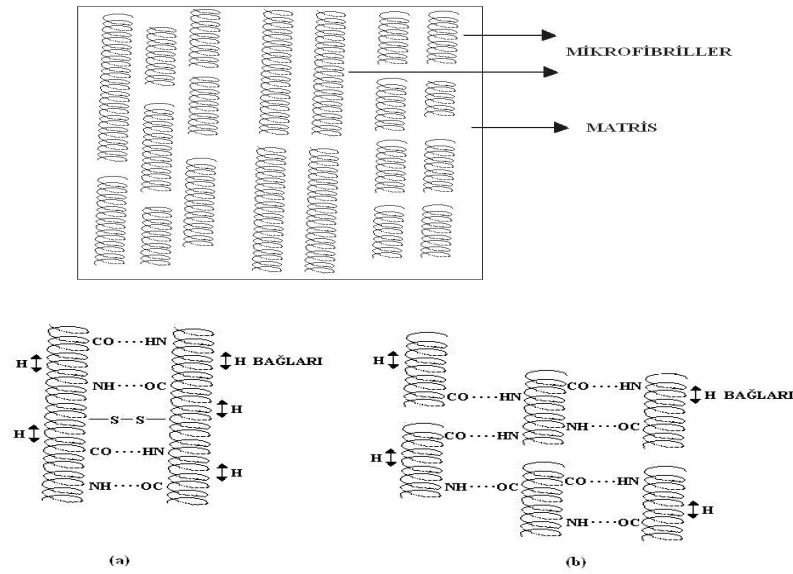
Şekil 3.20 1 saat su içinde tutulan α -keratin fiberlerin tanjant modülü eğrileri: 1-siyah yün; 2-afyon yün; 3-toros yün; 4-karadeniz yün; 5-saç fiberleri

2. bölgede (ara bölgede) uzama artarken, mikrofibriller kaymaya başlar ve böylece birbirlerine daha yaklaşmaya başlarlar ve yeni hidrojen bağı oluşumları gözlenebilir, ya da, fibriller yeni etkileşimler meydana getirmek için birbirlerine yaklaşırlar. Aynı zamanda su molekülleri ile hidrofilik grupların etkileşmesi görülür. Böylece nisbeten rijitlik artmış olabilir. 3. bölgede (akma), eğrinin karakteri diğer bir anlamla şekli, su içinde daldırılmayan fiberle karşılaştırıldığında aynıdır, yani, benzer yolla α - β geçişi meydana gelmektedir. Mekanik açıdan, suyun etkisi ile gözlenen bu geçişleri daha iyi açıklamak için, α -keratin fiberleri için matris ve mikrofibrillerden oluşmuş bir kompozit sistem düşünmekteyiz. Fakat, bizim modelimizde mikrofibriller kaynaklarda bahsedilenlerden farklı olarak kısa ve uzun mikrofibriller şeklinde düşünülmektedir. Önerdiğimiz yapı (model) şekil 3.21'de gösterilmiştir.

Fiber deneyde uzatıldığı zaman, yük etkisi ile uzun mikrofibriller yüklenirler. Bu uzun mikrofibriller daha fazla moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarından ve -S-S-

bağlarından dolayı çok daha güçlüdürler. Yük etkisi altında, 2. tip, yani kısa mikrofibriller de aynı zamanda yüklenirler ve birbirleriyle H ve –S-S- bağlarıyla güçlü olarak bağlıdır.

Su olmaması durumunda, $\epsilon=4$ ' den sonra α - β geçişi başlar ve bu noktadan sonra tüm yapı, yani, moleküller arası ve molekül içi bağlar ve matris değişmektedir. Akma bölgesi olarak adlanan 2. bölge sabit gözükmemektedir. Bu bölgede, α -helislerin göreceli olarak birbirleri üzerinde kaydığı ve hemen hemen β -yapıya dönüştüğü ve aynı zamanda matrisin değiştiği gözlenir.



Şekil 3.21 Önerilen modelin genel gösterimi ve mikrofibril türleri ; (a) Uzun (b) kısa mikrofibriller

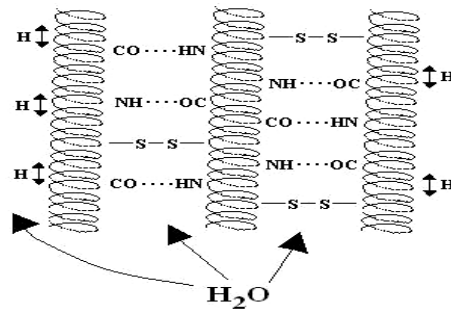
Suyun etkisi durumunda, ilk olarak amorf bölgelere suyun ilerlemesiyle fiberin şişmesi ve matris ve mikrofibrillerdeki makromoleküllerin arasında mesafeler (boşluklar) artmaya başlar ve beraberinde H bağlarının bozulması, kırılması gözlenir. Sonuçta 1. geçiş değerine kadar normalde atomlar arası mesafelerin çok az değişmesi ve zincirlerdeki moleküllerin çok az deforme olma durumlarına suyun etkisi ile gerçekten hidrojen bağlarının bozulmaya başlamasından dolayı bu bölge çok uzun ve dik değildir. Yani rijitlik çok açıkça düşmüştür. Bu ise ilk 1. bölgenin belirlenmesinde çok önemli bir etken olduğunu göstermektedir. 1.geçişten sonra, mikrofibriller uzamayla beraber gerilimi hissetmeye ve gerilmeye başlarlar. Helisler daha zayıflarlar, çünkü hidrojen bağlarının dağılımı bozulmuş ve zincirler artık bir nevi α - β dönüşümü göstermeye çalışmaktadırlar.

Suyun etkisi durumunda, bu bölgede öncelikle daha zayıf 2. tip yapısal elementlerin parçalanması ve kırılmasından dolayı, 1. tip elementlerin yani uzun mikrofibrillerin etkisi

baskın olacaktır. Su moleküllerinin uzun zincirlerin içine ilerlemesinin zor olduğu fakat özellikle mikrofibrillerin arasında etkili olacağı düşünülmektedir. Bu yüzden özellikle 2. tip kısa mikrofibrillerin daha fazla deforme olması bazılarında parçalanması söz konusu olabilir. Bununla beraber uzun mikrofibriller arasındaki hidrojen bağları da etkilenecektir fakat bu kısa mikrofibrillerin bozulması ve birbirleri üzerinden kayması daha öncelikli olarak görülecektir. Aynı zamanda mikrofibrillerin kaymaları, birbirlerine yaklaşmalarını sağlayarak ve su etkisi ile belki bazı hidrojen bağlarının yeniden oluşmasında rijitlik bir miktar artabilir fakat yine de 1. bölgeninkinden daha düşük olduğu görülür, çünkü moleküller arası etkileşimler su etkisi ile daha zayıflamıştır.

Kısa elementlerin kayması hidrojen bağlarının kaymasına izin vermez, yani, α -helisleri içinde mesafenin artması gözlenmez. Bununla beraber yün fiberlerinde suyu çeken bir takım hidrofilik amino asit kalıntılarına sahip olduğundan dolayı, yan zincirlerinde bu tür grupları bulunduran α -helsi zincirlerinin su ile etkileşmesinden bir takım yeni kimyasal bağların ya da molekül etkileşimlerinden dolayı özellikle rijitliğin azaldığı bu 2. bölgede bu gruplarında önemli rol oynayacağı da düşünülebilir. Bu bölgenin şekli, yani arada 2. bir geçiş noktasının görülmemesi, bu grupların değişik yün fiberlerinde farklı miktarlarda olmasından kaynaklanabilir.

Şekil 3.14-3.19'da görüldüğü gibi, elastik bölge gibi adlanan birinci bölge mikrofibrillerin mekanik özelliklerini belirlemektedir. Burada, bazı bağlar kırıldığı yada H bağı dağılımı değiştiği için rijitlik ve başlangıç yapısının gerilim değeri daha düşük görünmekte ve yapının daha zayıfladığı görünmektedir. Sonuçta, 1. bölgede ($\epsilon \approx 0-2$) α - β geçişi olmamaktadır.



Şekil 3.22 Su moleküllerinin fiberin yapısıyla etkileşiminin genel gösterimi

Diğer taraftan su moleküllerinin yapıyla etkileşimi karışık olmaktadır. Su molekülleri, şekil 3.22'de görüldüğü gibi mikrofibriller arasındaki moleküller arası ve molekül içi etkileşimleri etkilemektedir. Su molekülleri aynı zamanda mikrofibrillerin arasına ilerler ve ilk olarak şekil

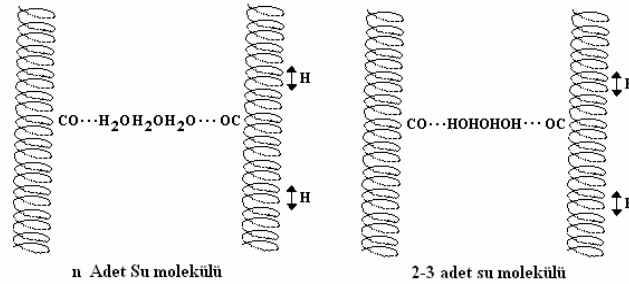
3.22’de görüldüğü gibi moleküller arası hidrojen bağlarının kırıldığı farz edilirse, fiberi uzatmaya devam ettiğimiz zaman, α -helis içinde 2 dönme arasındaki hidrojen bağlarıyla orantılı (d) mesafesi artar.

Suyun varlığı durumunda, yapıda aşağıda tanımlandığı gibi 3 tür su molekülü olabilir:

- a- serbest su molekülleri
- b- zayıf hidrojen bağı etkileşimleri gösteren su molekülleri
- c- güçlü hidrojen bağı etkileşimleri gösteren su molekülleri

Serbest su molekülleri herhangi bir etkileşme yapmadan plastikleştirici etki yapar, yani, su molekülleri mikrofibrilleri bir birinden uzaklaşmasını ve zincirlerin ve segmentlerin birbirleri üzerinde daha kolay kaymasını sağlar.

Diğer taraftan, zayıf etkileşme verecek olan su molekülleri şekil 3.23’de verilmiştir. Bunlar, 2-3 ve ya daha fazla n tane su molekülleri sayısına bağlı olarak değişen hidrojen bağı etkileşimleridir. Birden fazla su molekülü mikrofibriller arasında aynı karşılıklı 2 nokta arasında hidrojen bağlarıyla bağlanırken hemen civarındaki su molekülleri ile H bağı etkileşimleri gösterebilir. Benzer şekilde, bir tane su molekülünden dolayı olan güçlü etkileşim ise şekil 3.24’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.23 Farklı sayılı su moleküllerinden dolayı zayıf etkileşimler

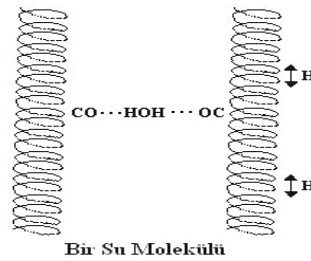
Molekül içi hidrojen bağlarını kırmak daha yüksek gerilim değeri gerektirdiği için, 2. geçişin molekül içi hidrojen bağlarının kırılmasından dolayı olacağı farz edilmektedir.

Böylece 2. geçişin yani α - β geçişinin başlangıcı olacak gerilim değeri 1. geçişten daha yüksek değerde olacaktır çünkü zincirleri açmak veya molekül içi H bağlarını ayırmaya daha fazla kuvvet gereklidir. Bu geçişin daha yüksek ($\epsilon \approx 13-16$) uzama değerlerinde başlaması, ara geçiş bölgesindeki uzamanın mikrofibrillerin bir miktar birbirlerinden kaymaları yada kısa

mikrofibrillerin tamamıyla açılacağı ve bu ara uzamayı karşıladığı düşünülebilir.

Biz öncelikle su moleküllerinin zayıf hidrojen bağlarını kırdığını ve zayıf tipli etkileşime yol açtığını düşünmekteyiz. Eğer 1. geçişten sonra fiberi küçük bir mesafeye uzatırsak, molekül içi hidrojen bağları yavaşça kırılmaya başlar ve bunun sonucunda su etkisi durumunda 2. geçiş meydana gelir.

α -helislerin dönmeleri arasındaki d mesafesi ve aynı zamanda matriste 2. geçişe kadar az miktarda artacağı düşünülebilir. Kaynak (Feughelman, 2002)'de görüldüğü gibi kütikül tabakası fiberin mekanik özelliklerini fazla etkilemediği düşünüldüğü için, biz de bunun etkisini göz önüne almadık. Bunun yerine korteks, matris ve mikrofibriller üzerine odaklandık.



Şekil 3.24 İki mikrofibril arasında bir tane su molekülünden dolayı oluşan güçlü etkileşimler

Şekil 3.14' de, tekrar 1. ve 2. eğriyi göz önüne aldığımızda, bu eğrilerdeki durumlar için fiberin farklı süpermolekül yapılarına sahip olduğu ve akma bölgesinin tamamıyla aynı olduğu ve ancak tek farkın 2. geçişe kadar, 1. bölgede oluşunu düşünmekteyiz.

Diğer bir düşünceyle eğer su etkisi olmasa farklı uzunlukta, kısa ve uzun fibrillerin deformasyonu aynı zamanda olur. Özellikle akma bölgesinin başlangıcına kadarki bölgede su etkisi olmadığı için yapıda fibriller arasındaki moleküler etkileşimler, özellikle H bağı dağılımları çok çabuk bozulmayacak fakat yine de farklı uzunlukta bu mikrofibrillerin özellikle kısa ve daha zayıf olanların uzama etkisi ile deformasyonu daha fazla olacaktır. Bunun yanında uzun fibrillerde çok fazla olmasa da deforme olacaklardır. Diğer taraftan suyun etkisi ile yukarıda bahsettiğimiz gibi bu bölgede önemli değişimler olmakta e öncelikle zayıf mikrofibrillerin deformasyonu ön plana çıkmaktadır.

Bundan sonra, gerilim, akma değerine ulaştığı zaman, α - β geçişlerinin başlaması için helisler serbest olması gerekir. Eğer helis termodinamik dengede ise o zaman helis β -yapıyı oluşturmak için konformasyonel etkileşim gösterecektir. β -yapının konformasyonel enerji seviyesi α -helisinkinden daha yüksektir. Bu geçişi başlatmak için gereken enerji gerilimle

sağlanır. α - β geçişini başlatabilmek için minimum bir enerjiye ihtiyaç duyarız. Bütün poliamid fiberlerin helisleri birçok hidrojen bağından dolayı serbest değildir.

2. geçiş noktası α - β geçişinin başlangıcına karşılık geldiği düşünülebilir. Suyun etkisi ile özellikle 1. geçiş ile 2. geçiş arasında mikrofibrillerin suyla etkileşimlerinde, zayıf ve güçlü hidrojen bağı etkileşimlerinin hangisinin bu geçişlerde etkili olduğunu söylemek zordur. Fakat, uzamanın etkisiyle amorf ve kristalin kısımlarda bir miktar yönlenmede olacağı düşünülerek, bu arada daha fazla su moleküllerinin mikrofibriller arasına girerek hidrojen bağı etkileşimleri yapabilirler. Bu ise mikrofibriller arasındaki etkileşimleri zayıflatabilir.

Su etkisi olması durumunda 1. geçiş aynı zamanda zayıf hidrojen bağı etkileşmesi gösterir. 2. geçiş ise makromoleküllerin normalden daha serbest olduğu α - β geçişinin başlangıcını gösterir. 2. geçiş noktasından önce modül değeri normal eğrininkinden daha düşüktür.

α - β geçişinin başladığı ve devam ettiği 2. bölgede su moleküllerinin 2. etkisi olan plastikleştirici yani makromoleküllerin aralarına nüfus ederek buradaki mesafeleri arttırarak dolayısıyla etkileşimleri azaltarak birbirleri üzerinden kolayca kaymalarını sağlar. Moleküller arası etkileşmenin de zayıflamasından dolayı daha düşük gerilim değerinde α - β geçişi başlar. Fiberler ise makromoleküllerinin birbirleri üzerinden su etkisiyle daha kolay kayabilmesinden dolayı fiberin yapısına da bağlı olarak daha fazla uzadığı ve kopmadaki uzama değerinin su etkisiyle biraz daha fazla olduğu görülmüştür. Aynı zamanda fiberlerin suyun etkisiyle hemen hemen etki olmadan ki durumlarına yakın ve hatta bazen biraz daha fazla uzuyor olması, özellikle mikrofibrilleri arasındaki -S-S- çapraz bağlarının çok fazla kırılmadığı ve fibere kararlılık verdiği düşünülmektedir.

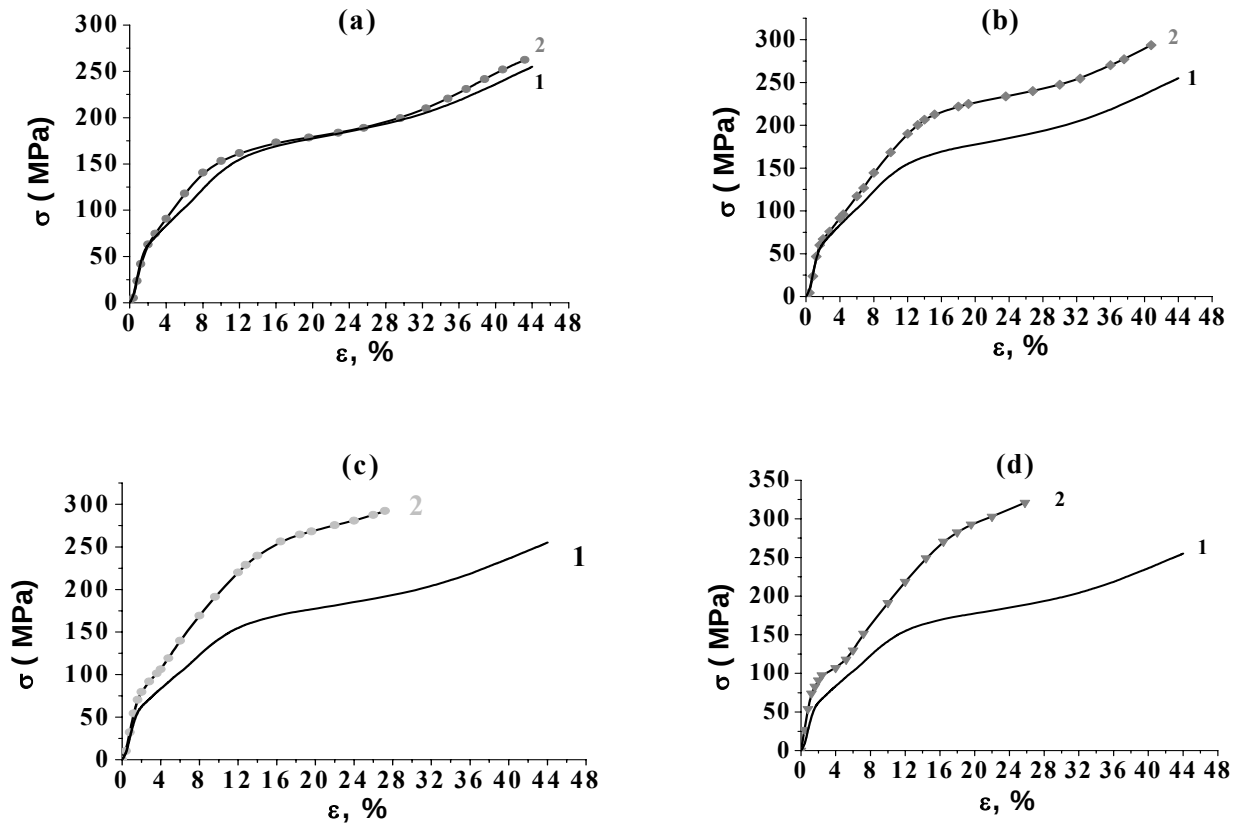
Suyun etkisiyle gözlenen bu geçişlerin, gerilim-relaksasyon ve iyileşme deneylerinden sonra yani belirli bir uzamadan sonra kararlı olup olmadığı ya da yok olup olmadığını ve bu tür deneylerden sonra gerilim-uzama eğrilerinin nasıl değiştiklerini anlayabilmek için fiberleri 1 saat süre zarfında su içinde tuttuktan sonra elde edilen fiberlerle gerilim-relaksasyon ve iyileşme deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerden sonra elde edilen gerilim-uzama eğrilerinin sonuçların şekil 3.25 ve 3.26'da verilmiştir. Şekil 3.25'de $\epsilon=3-4$ e kadarki değerlerde yapılan deneylerden sonra 2. geçişe kadarki bölge gerilim-relaksasyondan önceki eğriyle aynıdır.

Çok küçük uzama değerlerinden sonra yapının çok fazla değişmediği ve fazla deformasyona uğramadığı için gerilim-uzama eğrisi uzama etkisi olmayanla hemen hemen aynıdır. $E=10$ değerinde uzatmanın etkisinin yine çok güçlü olmadığı fakat 1. ve 2. geçiş arasındaki

bölgenin daha uzadağı ve 2. geçiş meydana geldiği gerilimde arttığı gözlenmektedir. Dolayısıyla bu bölgede özellikle mikrofibrillerin yöneliminden dolayı rijitlik artmaktadır. Bu ise α - β geçişi başlamadan özellikle bir çok mikrofibrilin uzama etkisiyle gerildiği ve yönlenmeye başladığı ve arasındaki mesafenin kısılmasından dolayı da bu bölgedeki rijitlik artmış olabilir.

Özellikle %20 ve %24 ilk uzama değerlerinden sonra bu ara bölgenin uzamasının akma bölgesi ya da α - β geçişinin olduğu bölgenin kısa olması ve ileri akma bölgesinin gözlenmemesi, artık bu uzama değerlerinde yapıda birçok zincirin kırıldığı ve özellikle -S-S- bağlarında etkisinin kaybolduğu, yani ya kırıldıkları ya da zincir parçalanmalarının fazlalığından dolayı etkilerinin baskın gelemediği görülmektedir.

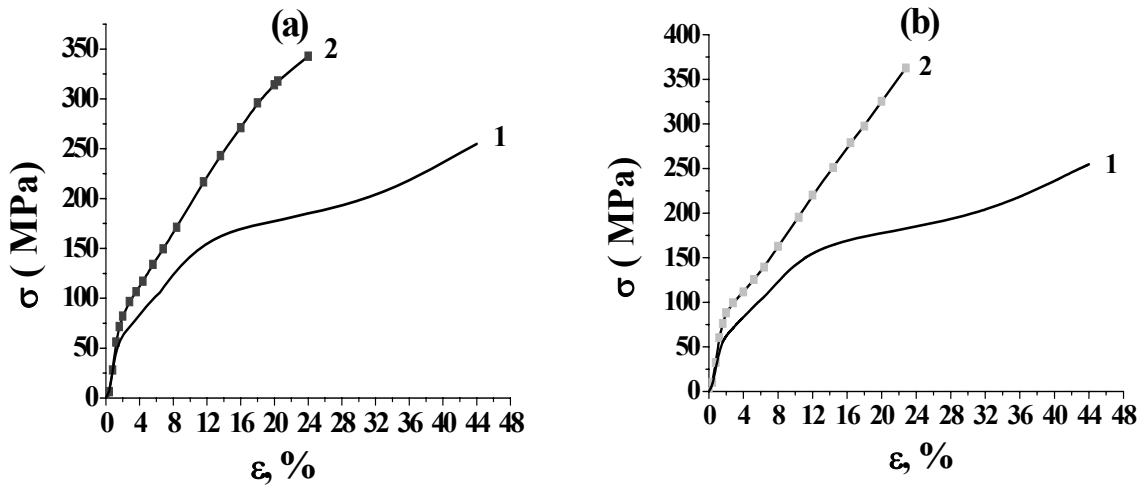
En göze çarpan, hatta bu (%24) uzama değerine kadar, bu 2 geçişin kaybolmadığıdır. Fakat, çizelge 3.9'da görüldüğü gibi geçişlerin olduğu noktaların değerleri daha yüksek değerlere kaymaktadır ve rijitliğin arttığı gözlenmektedir.



Şekil 3.25 1 saat su içinde tutulduktan sonra herhangi bir etki olmadan (1) ve (2) farklı uzama değerlerinde, 10 dk. Gerilim-relaksasyonu takiben 10 dk. İyileşme sürecinden sonra elde edilen siyah yün fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu} = \%3$; b) $\epsilon_{iu} = \%10$; c) $\epsilon_{iu} = \%20$; d) $\epsilon_{iu} = \%24$

2. geçiş akma noktası gibi, α - β geçişin başlangıcı ile ilgili olduğu için, bu geçiş $\epsilon=28\%$ 'ye kadar devam etmekte fakat bu değerden sonra başlayarak yok olmaktadır. Şekil 3.26'da, aynı zamanda 1. geçiş hatta çok yüksek uzama değerlerinden sonra dahi kararlılığı görünmektedir fakat 2. geçiş ise su etkisi olmadan yapılan benzer deneylerden sonra elde edilen şekle benzer bir eğri vererek hemen hemen yok olmaktadır. Bu şekildeki grafikler aynı zamanda sentetik poliamid fiberlerin gerilim-uzama eğrilerine benzemektedir. Çok yüksek uzama değerlerinden sonra, suyun gerilim-uzama eğrilerinin tiplerini etkilemediğini, yani, eğrilerin bizim daha önceki sonuçlara benzer poliamid fiberlerin yapısına benzer yapı gösterdiği söylenebilir.

Böylece, sentetik poliamid fiberlerin yapısına benzer eğrilerin gözlenmesi güçlü olarak fibere α -helislerin ve oluşan β -yapının uzamasına ve yönlenmesi ihtimalini veren uzama seviyeleriyle ilgili olduğu sonucuna varabiliriz.



Şekil 3.26 1 saat su içinde tutulduktan sonra (1) herhangi bir etki olmadan; (2) farklı uzama değerlerinde, 10 dk. Gerilim-relaksasyonu takiben 10 dk. İyileşme sürecinden sonra elde edilen siyah yün fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu}=28\%$; b) $\epsilon_{iu}=40\%$

Yapının bu kadar yönlenmeye sahip olması nedeniyle özellikler bu çok yüksek ilk uzama değerleri için ($\epsilon>20\%$) rijitliğin artmasına yönelen α -helis zincirlerinin yanı sıra bazı zincirlerinde açılarak α - β geçişine başlamış olması da bir neden olabilir. Aynı zamanda bu çok yönlenme neticesinde bir çok zincirinde parçalanacağı açıktır. Dolayısıyla sadece 1 tek olayın gerçekleştiği düşünülmemelidir.

Yönlenme ve parçalanma aynı zamanda olduğu için özellikle çok uzamasından sonra 3. bölge ve hatta 2. bölge bile kaybolmaktadır. Özellikle 40% uzama değerleri için 2. ve 3. bölge

tamamıyla yok olmuştur ve uzama ya da esnekliği %50 azalmıştır.

Aynı zamanda şekil 3.25'deki eğrilerde ipeğe benzer bir eğri elde edemediğimizi görmekteyiz, çünkü bir çok moleküller arası hidrojen bağları su etkisiyle ve yönlenmeyle parçalanmıştır. Bu yüzden, β -yapılı network (ağ) tamamıyla ipeğe benzer bir yapı verebilecek bir şekilde oluşmamaktadır.

Çizelge 3.9 1 saat su içinde tutulan siyah yün fiberlerin 10 dk. gerilim-relaksasyon ve 10 dk iyileşme süreçlerinden sonra gerilim-uzama eğrilerinden elde edilen mekanik değerler

ϵ_{iu} , %	E_b , GPa	ϵ_{g1} , %	σ_{g1} , MPa	ϵ_{g2} , %	σ_{g2} , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
0	4,4	1,7	58±0,5	13,5	162±0,5	44	255
3	3,9	1,8	57±0,5	12,1	161±0,5	43,2	262±0,5
10	4,5	1,7	61±0,5	15,2	212±0,5	40,8	293±0,5
12	5,0	1,8	75±0,5	11,9	224±0,5	33,6	280
20	5,2	1,8	75	15,4	249±0,5	27,2	292±0,5
24	6,3	1,9	88±1	17,5	279±1	25,8	321
28	5,7	2,0	81±0,5	19,3	308	20,8	343±0,5
40	5,9	1,9	85±0,5	-	-	22,8	363±0,5

Fakat rijitlik ve yönlenmeden dolayı aynı zamanda bazı düzenli β -yapı bölgeleri, kısımlarının oluşumundan söz edebiliriz.

Benzer şekilde, fiber daha fazla yönlenmiş olduğu ve akma bölgesinin ilerisindeki bölgede β -yapı birimlerine ya da zincirlere sahip olacağı için, fiberin kopmasında daha yüksek gerilim değerinde meydana gelir.

3.1.3 Yün fiberlerin çekme ve deformasyon özelliklerine sıcaklığın etkisi

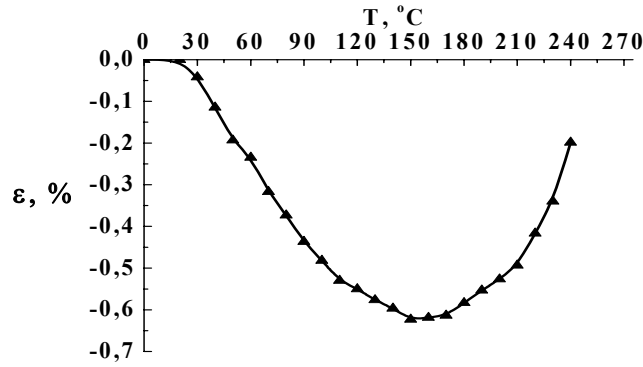
Arzu edilen özelliklerle bitmiş bir ürünü elde etmek için, ısı işlemleri yünün işlem süreçlerinde gerekli süreçler olduğu düşünülmektedir. Yün ürünlerinin kullanılmasında performanslarını etkileyen birçok etkenden biride sıcaklıktır. Bir çok etken için olduğu gibi sıcaklıktan dolayı yıpranmayla oluşan mekanik özelliklerindeki kayıplar önemli olmaktadır. Dolayısıyla yün fiberlerin çekme ve deformasyon özelliklerine sıcaklık ve ısı işlemlerin etkisini incelemek arzu edilen özelliklerde malzeme üretmek açısından önemlidir.

İlk olarak sıcaklığın etkisiyle yünün ısı karalılığını ya da genel davranışını görmek için, şekil 3.27'de görülen siyah yün fiberin termomekanik eğrisi elde edilmiştir.

Sabit bir hızda fiberi ısıtırken belirli bir seviyeye kadar uzunluğunda azalma ve sonra da bir

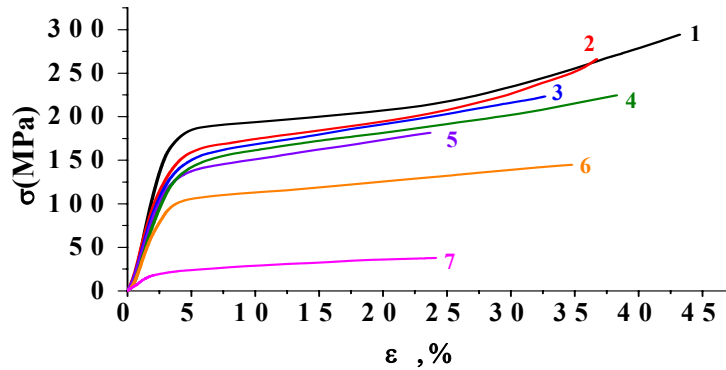
artma görülmektedir. 100 °C civarlarına ısıtılırken, normalde yapıda bulunan su molekülleri buharlaşabilir ve fiberin uzunluğu çok az bir yüzde azalmaktadır. Fakat daha ileriki ısıtma, fiberde konformasyon ve yapısal değişimlere neden olabilir. Fakat sıcaklık etkisiyle bu uzamadaki değişim çok düşüktür ($<1\%$).

Bilindiği gibi yaklaşık 168-180 °C mikrofibrillerde α - form kristallerin erimesine karşılık gelir. Bu α -keratinlerden β -keratine bir geçiştir. 180-200 °C'den sonra fiberin yıpranması ve parçalanması meydana gelir.



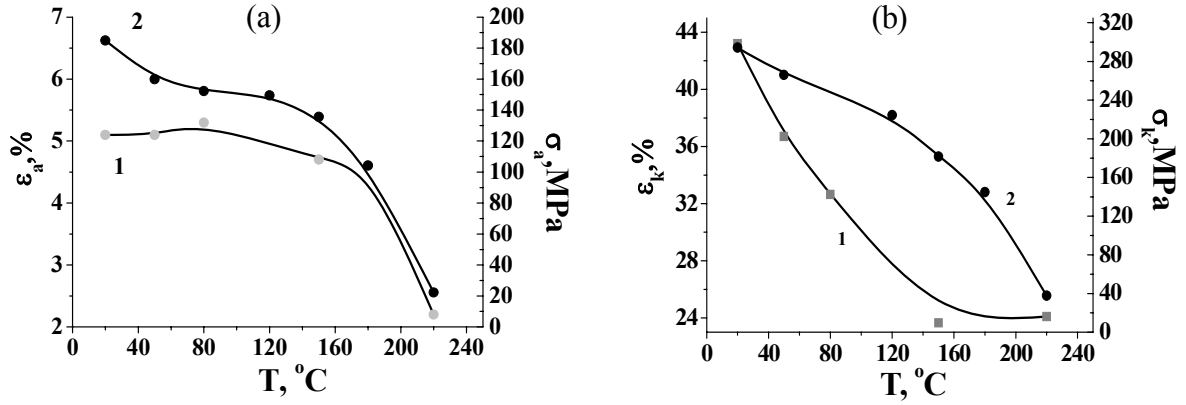
Şekil 3.27 Siyah yün fiberin termomekanik eğrisi

Yün fiberlerin mekanik özelliklerine sıcaklık ve ısı etkisini incelemek için, farklı tür yün fiberleri farklı sürelerde ısıtıldı ve yüksek sıcaklıklarda uzun süre bekletilmeden (sadece test süresince etkili olan) test edildi. Fiberin mekanik özellikleri hakkında önemli bilgiler veren gerilim-uzama eğrileri şekil 3.28-3.34 ve mekanik özellikleri çizelge 3.10-3.16 arasında verilmektedir.



Şekil 3.28 Farklı sıcaklıklarda test edilen siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-20 °C; 2-50 °C; 3-80 °C; 4-120 °C; 5-150 °C; 6-180 °C; 7-220 °C

Şekil 3.28’da farklı sıcaklıklarda test edilen siyah yün fiberlerin gerilim uzama eğrileri verilmektedir. İlk kısımda yüksek sıcaklıklarda başlangıç modülü azalmaktadır. 100-120 °C’e kadar kırılma gerilimi, başlangıç modülü ve akma uzaması değerlerinde büyük değişimler yoktur. Özellikle 150-220 °C sıcaklıkları arasında bütün değerler önemli bir şekilde değişmektedir. T=150 °C’den sonra başlangıç modülü ve diğer değerler fazla değiştiği görülmektedir. Bu değişimler şekil 3.29’da daha belirgin görülmektedir.



Şekil 3.29 Siyah yün fiberlerin (a) akma ve (b) kopma değerlerinin sıcaklıkla değişim eğrileri: 1-uzamaların; 2-gerilim değerlerin değişim eğrileri

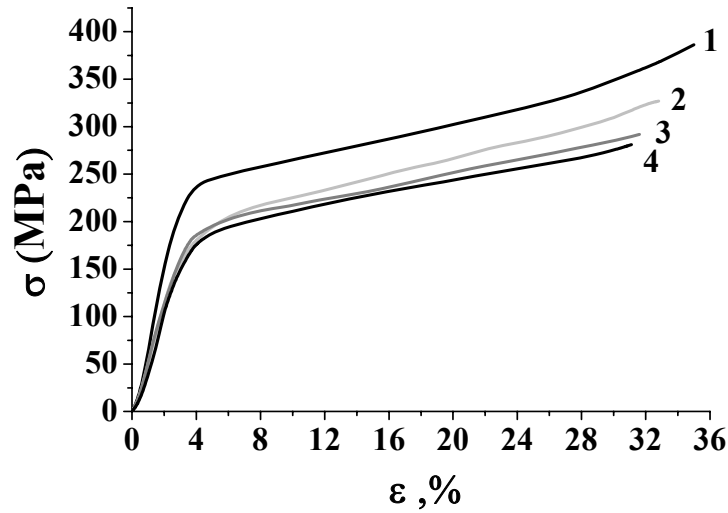
Burada, sıcaklığın molekül hareketlerini etkileyebileceği ve sonuçta moleküller arası bazı hidrojen bağların kırılabileceği görülmektedir.

Çizelge 3.10 Farklı sıcaklıklarda test edilen siyah yün fiberlerin mekanik özellikleri

T, °C	E _b , GPa	ε _a , %	σ _a , MPa	ε _k , %	σ _k , MPa
20	6,7	5,1	185	43,2	294
50	5,3	5,1	160	36,7	266
80	4,7	5,3	152±0,3	32,7	223
120	4,5	6,2	149±0,5	38,3	224±0,5
150	4,6	4,7	135±0,5	2376	181±0,5
180	3,7	4,6	104±0,3	34,8	145±0,5
220	1,0	2,2	23±0,5	24,1	38±0,5

Bunun sonucunda, başlangıçtaki yapı, yani, özellikle mikrofibriller zayıflar ve bunun bir sonucu olarak başlangıç modülünde bir azalma olabilir. Aynı zamanda α - β geçişinin daha düşük gerilim ve uzama değerlerinde başlayacağını söyleyebiliriz. Bu aynı zamanda mikrofibrillerin kısa mesafelerde birbirleri üzerinde daha kolay kaymasına neden olan bazı

hidrojen bağların kırılması ve moleküller arası etkileşme zayıflayacağından dolayıdır. Bu yüzden geçiş daha düşük gerilim değerlerinde başlar. Fakat, böyle sıcaklıklarda, geçiş fazla ilerlemez ve bir ileri akma bölgesi vermez, çünkü matris ve mikrofibriller sıcaklık etkisiyle parçalanmıştır. Sonuçta, daha fazla β -sayfaların yönelimi ve β -yapının oluşumuna katkıda bulunan α -helisler görülmeyecektir.



Şekil 3.30 Farklı sıcaklıklarda test edilen Afyon yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-20 °C; 2-50 °C; 3-80 °C; 4-100 °C

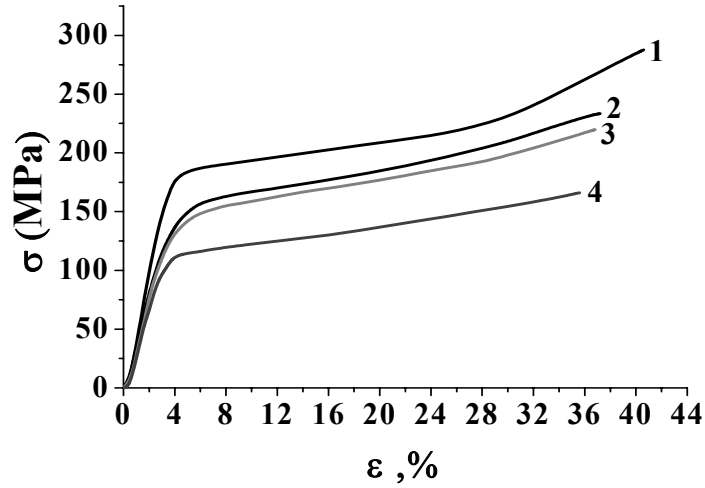
Benzer değişimler, Afyon yün fiberleri için şekil 3.30’da görülmektedir. Burada başlangıç modülü rijitliğin değişmesiyle küçük azalma gösteren daha düşük değerlere ulaşacaktır. Yapıda bağlı bulunan su moleküllerin tamamının ya da bazılarının buharlaşmasına neden olan $T=100$ °C’ye kadar, başlangıç yapısı ya da mikrofibriller biraz zayıflar, çünkü bu sıcaklık değeri yapıyı tamamiyle bozacak derecede yüksek değildir. Bu yüzden fiber hemen hemen orijinal fiberin uzadığı kadar uzamaktadır.

Çizelge 3.11 Farklı sıcaklıklarda test edilen Afyon yün fiberlerin mekanik özellikleri

T, °C	E _b , GPa	ε _a , %	σ _a , MPa	ε _k , %	σ _k , MPa
20	8,8	4,1	238±0,3	35,0	386±0,2
50	6,1	5,3	197	32,8	311±0,3
80	6,8	5,0	195	31,6	292±0,2
100	6,2	5,0	187±0,3	31,1	281

Fakat, şekilde ve çizelge 3.11’de çok olmasada kırılma gerilimi ve uzama değerlerinin azalma

eğilimleri görülmektedir. Bu çok yüksek olmayan sıcaklık değerlerinden dolayı, akma uzaması artarken ($\pm\%1$), gerilim değerleri azalmakta ve bu da α -helislere β -yapıya kolayca geçiş yapma olasılığı verecektir. Yani, daha yüksek akma uzaması değerleri, rijitlik bir miktar azalacağı için, zincirlerin daha kolay hareket edebileceğini ya da geçişin sağlanabilmesi için zincirlerin daha hareketli olacağını göstermektedir.



Şekil 3.31 Farklı sıcaklıklarda test edilen Karadeniz yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1–20 °C; 2–80 °C; 3–100 °C; 4–180 °C

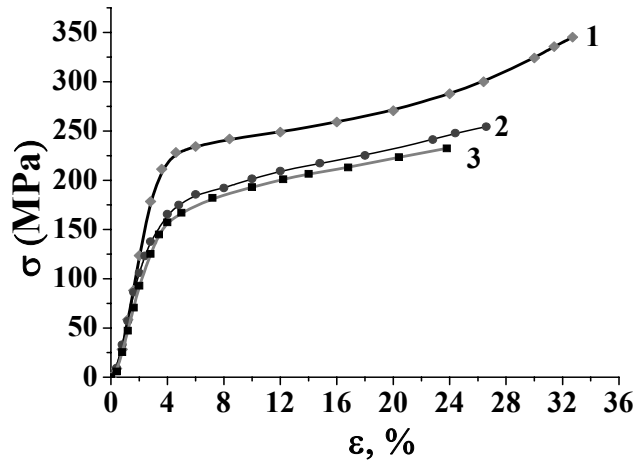
Benzer değişimler sıcaklık işlemlerinden sonra Karadeniz yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinde de şekil 3.31'deki gibi görülmektedir. Burada, $T=20-100$ °C arasında akma uzaması artmasına rağmen, daha sonra $T=180$ °C için azaldığı görülmektedir. $T=180$ °C gibi yüksek sıcaklıklar açık bir şekilde mekanik değerleri etkilediği görülmektedir. Fiberi anlık olarak etkileyen (kısa bir süre) tüm yüksek sıcaklık değerleri için rijitlik önemli derecede azalmaktadır. Karadeniz yün fiberinin bazı çekme özelliklerindeki değişimler çizelge 3.12'de verilmektedir. Bir karakteristik olarak sıcaklığa bağlı olarak başlangıç modülü azalmakta ve aynı zamanda kırılma gerilimi ve uzama değeri de azalmaktadır. Artan sıcaklık etkisiyle ileri akma bölgesinin eğiminin azaldığı görülmektedir.

Çizelge 3.12 Farklı sıcaklıklarda test edilen Karadeniz yün fiberlerin çekme özellikleri

T, °C	E _b , GPa	ε _a , %	σ _a , MPa	ε _k , %	σ _k , MPa
20	5,9	4,9	183±0,5	40,2	288±0,5
80	4,4	5,8	155±0,5	37,2	233±0,3
100	4,6	5,9	147±0,5	36,8	220±0,3
180	3,8	4,4	113±0,5	35,6	166,0

Burada bu bölgeyi daha rijit yapan aynı zamanda –S-S- çapraz bağlarının bir çoğunun kırıldığını ve sonuçta bu bölgenin kısaldığını, sıcaklık arttığında fiberin doğasına da bağlı olarak yok olabildiği görülmektedir.

Sıcaklığın etkisi aynı zamanda diğer bir yün örneği, Balıkesir yün fiberlerinde de görülmektedir. Gerilim-uzama eğrileri ve bu eğrilerdeki değişimleri gösteren karakteristik değerler, sırasıyla şekil 3.32 ve çizelge 3.13’de verilmektedir. Mekanik özelliklerdeki benzer değişme eğilimi aynı zamanda bu fiberlerde de gözlenmiştir.



Şekil 3.32 Farklı sıcaklıklarda test edilen Balıkesir yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1–20 °C; 2–80 °C; 3–100 °C

Bildiğimiz gibi bu tür sıcaklık işlemi o anlık ya da kısa bir süre etkili olması için seçilmiştir (deney süresince etkili). Fakat, süre kısa da olsa yukarıda gördüğümüz gibi mekanik özelliklerde önemli değişimler elde edilmiştir.

Diğer taraftan, bu tür fiber malzemeler işlem süreçlerinde ya da endüstride daha yüksek sıcaklıklara ve bundan sonrada su işlemleri gibi süreçlere maruz kalabileceğini bilmekteyiz.

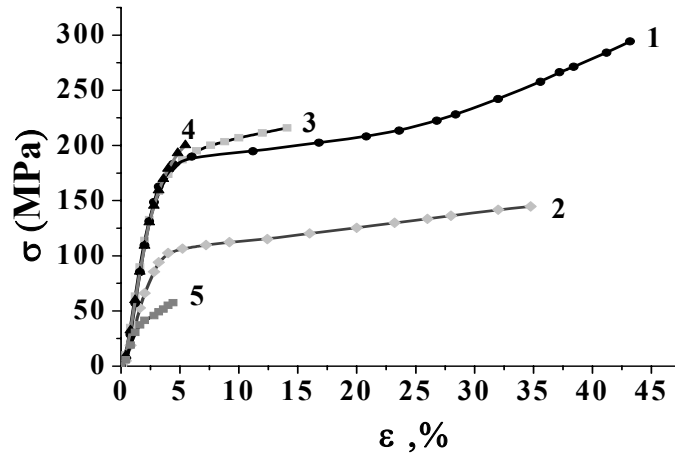
Çizelge 3.13 Farklı sıcaklıklarda test edilen Balıkesir yün fiberlerin mekanik özellikleri

T, °C	E _b , GPa	ε _a , %	σ _a , MPa	ε _k , %	σ _k , MPa
20	7,3	5,1	230±0,5	32,7	345±0,3
80	5,9	5,3	179±0,5	26,6	254±0,3
100	5,4	6,3	176±0,5	23,8	232±0,3

Mekanik özelliklere uzun süreli ısı etkisini görmek ve incelemek için aşağıda göreceğimiz,

çalışılan yünler üzerinde bazı deneyler yapıldı. Şekil 3.33’de farklı sıcaklık işlemlerinden ve bunu takiben su etkisinden sonra siyah yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması verilmiştir ve mekanik karakteristikleri de çizelge 3.14’de verilmektedir.

T=180 °C’de farklı sürelerde yün fiberini ısıttıktan sonra gerilim-uzama eğrileri T=180 °C’de test edilenden farklı olmaktadır. Burada, başlangıç modülü değişmemiş gibi görünmektedir. Büyük değişimler kırılma gerilimi ve uzamasında görülmektedir. Yapıda ve mikrofibrillerdeki şiddetli bozulmadan (parçalanma) dolayı ısıtılmış fiber fazla uzamamaktadır. Eğer sabit bir sıcaklıkta fiberi ısıtma zamanını düşürürsek, 3 ve 4 nolu eğrilerde gördüğümüz gibi yıpranma azaltılabilir.



Şekil 3.33 Siyah yün fiberlerin gerilme uzama eğrileri: 1-Oriijinal fiber (ısıtılmamış); 2-180 °C’de test edilmiş fiber; 3- 180 °C’de 3 saat ısıtılmış fiber; 4-180 °C’de 12 saat ısıtılmış fiber;5-180 °C’de 12 saat ısıtıldıktan sonra 1 saat su içinde tutulmuş fiber

Isıtma zamanı arttıkça yapının çok büyük derecede deforme olduğu ve bir çok mekanik özelliğini kaybetmiştir.

Burada farklı sürelerde 180 °C’de sabit tutulması özellikle o anda makromoleküldeki atom ve moleküllerin titreşim enerjilerinin arttırarak onların bağ açıları yada konfigürasyonlarında çok az da olsa değişmeye neden olmaları ve bunun yanında H bağı etkileşimlerinin de zayıflayacağını ve böylece modülün azalacağı söylenebilir. Fakat uzun süreli ısıtmalarda ısı enerjisi bu makromoleküllerin titreşimsel enerjilerini değiştirmiş olabilir, fakat ısı etkisinden sonra moleküller α-helislerdeki denge konumlarını yeniden alabilme eğilimi göstermiş olabilir. Böylece ilk bölgede çok büyük değişim yoktur.

Bunun yanında α-β geçişlerinin hemen hemen gözlenememesi, yapıda hem matris hem de

mikrofibrillerde çok büyük parçalanma olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.14 Farklı Sürelerde, farklı ısı ve su işlemlerine maruz kalan siyah yün fiberlerin bazı çekme özellikleri

İşlem	E_b , GPa	ϵ_a , %	σ_a , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
20 °C’de (orijinal fiber)	6,7	5,1	185	43,2	294±0,3
180 °C’de test etme	3,8	4,8	105	34,8	145±0,5
180 °C’de 3 saat ısıtma	6,6	5,7	190±0,3	14,1	216±0,5
180 °C’de 12 saat ısıtma	6,4	3,6	169	5,5	200±0,2
180 °C’de 12 saat ısıtmadan sonra 1 saat su içinde tutma	3,0	1,6	37±0,5	4,4	57±0,5

Özellikle ana zincirlerde bir çok kimyasal bağın kırılması çok küçük uzama değerlerinde fiberin parçalanmasına, kırılmasına neden olur.

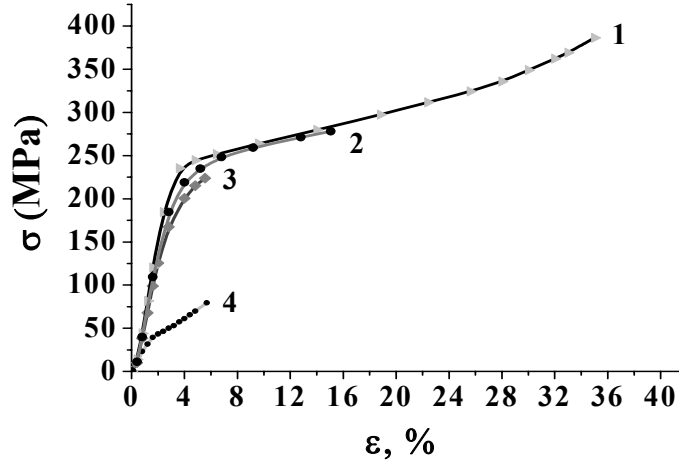
Bunlara ilaveten bu yüksek sıcaklıkta, artan rijitlik (katılık) daha güçlü hidrojen bağı ağı (network) oluşumuyla ilişkilendirilebilir.

Yani ısıtmadan sonra yeniden hidrojen bağı oluşumu meydana gelmiş olabilir. Böylece bununda bu uzun süre ısıtmalarda gerilim-uzama eğrilerinde ilk bölgedeki rijitlik ve modülün artmasına bir katkı sağlayabileceğini düşünmekteyiz. Açıkça, benzer düşünceyle $T=180\text{ °C}$ ’de 3 saat ısıtma işlemi, fiberin yapısında kalıcı bir hasara neden olmaktadır. Bu, mikrofibrillerde α -helis bileşenlerinin kararsızlığına neden olmaktadır. Hatta α - β geçişi hemen hemen aynı uzama değerlerinde başlasa bile, ısıtma işleminin α -helislerin daha küçük parçalara parçalanmasına ya da birbirlerinden ayrılmasına yol açacağı düşünüldüğü için, bu geçiş devam edememektedir

Sonuçta, bazı filamentler α - β geçişine katılabilecektir, fakat özellikle 4.eğri hemen hemen geçişin olamayacağını ya da çok küçük bir geçişin başlangıcını göstermektedir. Fakat eğri 5’de görüldüğü gibi, eğer fiber ısı işleminden sonra 1 saat su içinde tutulduktan sonraki fiberin gerilim-uzama eğrisi, ısı işlemi yapılmadan sadece 1 saat su içinde tutulduktan sonraki fiberin gerilim-uzama eğrisine, akma bölgesi haricinde benzemektedir. Eğer biz bu iki durum için başlangıç modüllerini karşılaştırsak, sıcaklık işlemini takiben su içinde 1 saat tutulan fiberin başlangıç modülünün, diğerinden daha düşük olduğu görülür.

Bu ise aynı zamanda, ısıtma işleminin mikrofibrillerin ve α -helislerin kırılmasına neden olacağı ve bunun da daha düşük bir rijitliği vereceğini göstermektedir. Bunun sonucunda, birçok mikrofibrilin parçalanmasından dolayı, helisler α - β geçişini başlatamayacaklardır ve

ilk bölgede bunun da etkisi görülmektedir. Benzer değişimler, Afyon yün fiberi içinde şekil 3.34 ve çizelge 3.15’de görülmektedir. Burada başlangıç modülü, fiberi ısıtma zamanına göre azalmaktadır. Tekrar, 4 nolu eğri, şekil 3.30’da 5. eğriye benzer bir eğri verdiğini görmekteyiz. Benzer bir özellik olarak, $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’de 3 saat ısıtmadan sonra kopma uzaması yaklaşık olarak %15 olurken 12 saat ısıtmadan sonra yaklaşık %6 olmaktadır.



Şekil 3.34 Afyon yün fiberlerin gerilme uzama eğrileri: 1-Orjinal fiber (ısıtılmamış); 2- 180 °C’de 3 saat ısıtılmış fiber; 3- 180 °C’de 12 saat ısıtılmış fiber;4- 180 °C’de 12 saat ısıtıldıktan sonra 1 saat su içinde tutulmuş fiber

Çizelge 3.15 Farklı Sürelerde, farklı ısı ve su işlemlerine maruz kalan Afyon yün fiberlerin bazı çekme özellikleri.

İşlem	E_b , GPa	ϵ_a , %	σ_a , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
20 °C’de (orijinal fiber)	8,8	4,1	$238\pm0,4$	35	386
180 °C’de 3 saat ısıtma	8,0	5,7	$238\pm0,4$	15,1	278
180 °C’de 12 saat ısıtma	7,4	3,5	$187\pm0,3$	5,6	224
180 °C’de 12 saat ısıtmadan sonra 1 saat su içinde tutma	2,9	1,5	$37\pm0,5$	5,7	$79\pm0,3$

Burada çok uzun süre ısıtılmadan sonra benzer şeyleri söylemek mümkündür. Mikro fibrillerin aralarındaki etkileşimlerin zayıflayarak ve özellikle artık –S-S- gibi çapraz bağlarında kırıldığı ve fiberin çok fazla uzamadan parçalandığı görülmektedir.

Burada 4. eğride görüldüğü gibi çok uzun süre ısıtılmadan sonra suyun etkisinin yine büyük olduğu görülmektedir fakat fiberin yukarıda belirttiğimiz sebeplerden dolayı çok parçalandığı ve zayıfladığı için sadece su etkisinde olduğu gibi uzayamamaktadır. Bu ise birçok ana zincirde kimyasal bağların ve çapraz disülfid köprülerinin kırıldığını işaret etmektedir.

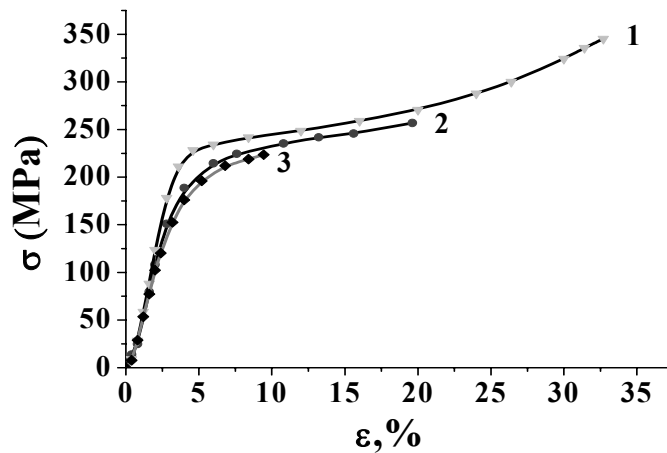
Suyun etkisinden de sonra fiberin başlangıç modülü yaklaşık 1/3 kat azalma göstermektedir. Normalde sadece su etkisinden sonra $E_{su}/E_{room}=0,57$ olduğu halde sıcaklık ve su etkisinden sonra bu oran 0,33 olmaktadır. Bu ise 1.bölgede modülün bu azalmasının ısı işleminden dolayı olacağını göstermektedir.

Diğer çalıştığımız yün örneği Balıkesir yün fiberinde ise benzer değişimler şekil 3.35 ve çizelge 3.16'da görülmektedir.

Çizelge 3.16 Farklı Sürelerde, farklı ısı işlemlerine maruz kalan Balıkesir yün fiberlerin bazı çekme özellikleri

İşlem	E_b , GPa	ϵ_a , %	σ_a , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
20 °C'de (orijinal fiber)	7,3	5,1	230±0,5	32,7	345±0,3
180 °C'de 3 saat ısıtma	6,2	6,8	219	19,62	257±0,5
180 °C'de 12 saat ısıtma	5,8	5,1	194±0,5	9,43	223±0,5

Genel olarak sadece test süresince etkili olan sıcaklığın yünün mekanik özelliklerine etkilerinden genelde yaklaşık $T=100$ °C değerlerine kadar kopma uzaması ve gerilimleri çok fazla azalmasına rağmen, özellikle daha yüksek sıcaklıklarda $T>100$ °C bütün özelliklerinin daha fazla değiştiği ve kötüleştiği görülmüştür ve fiberin artık gerçek mekanik özelliklerini yapısının çok fazla bozulduğu için gösterememektedir. Burada da yine modülde bir miktar azalma, 3 saat ısıtılmadan sonra esnekliğin azalarak kopma uzamasının %40 azaldığı, 12 saat sonra ise %71 azaldığı görülmektedir. Kopma gerilimlerinde ise azalma %25 ve %35 şeklindedir.



Şekil 3.35 Balıkesir yün fiberlerin gerilme uzama eğrileri: 1-Orjinal fiber (ısıtılmamış); 2- 180 °C'de 3 saat ısıtılmış fiber; 3- 180 °C'de 12 saat ısıtılmış fiber

Sonuç olarak, farklı sürelerde 180 °C civarlarına kadar olan sıcaklıklarda fiberi ısıtmak fiberde şiddetli bozulmaya yol açmaktadır. Mekanik özellikleri normalden daha kötü yapmaktadır. Isıtmaya ilaveten, ısıtma işleminden hemen sonra yapılan su işlemi bu özellikleri iyileştirmemektedir ve yapının daha iyi olmasına yardım edememektedir. Sonuçta böyle fiberler için düşük mekanik değerleri vermektedir. Farklı yün fiberlerinde görülen tüm bu benzer değişimler yukarıda gördüğümüz gibi ısıyla ilgili elde edilen sonuçları genelleştirmektedir.

Elde ettiğimiz değerlerden $T=180\text{ °C}$ 'de 3 saat ısıtmadan sonra fiberin çekme özelliklerinden yani kopmadaki uzamanın ve kopma gerilimlerinin sırasıyla ortalama olarak %55 ve %26 civarında azaldığı, 12 saat ısıtmadan sonra bu değerlerin %80 ve %36 azaldığı görülmektedir. Belirgin olarak göze çarpan özellikle fiberin esnekliğini önemli ölçüde kaybettiği görülmektedir. Daha büyük ilginç değişim ise bu 12 saat ısı işleminden sonra %87 ve %80 azalmasıdır. Burada gerçekten böyle bir ısı parçalanmasından sonra suyun mekanik özellikleri sadece kopmadaki gerilmeyi çok fazla değiştirmedeği görülmüştür. Yün fiberlerini özellikle yüksek sıcaklıklarda kullanılırken performanslarını belirleyecek mekanik özelliklerin yukarıda belirlediğimiz gibi değişebileceği gerçeği göz önüne alınmalıdır.

3.2 İpek Fiberlerinin Gerilim-Uzama Eğrilerinin Karakteristik Şekilleri ve Geçişler

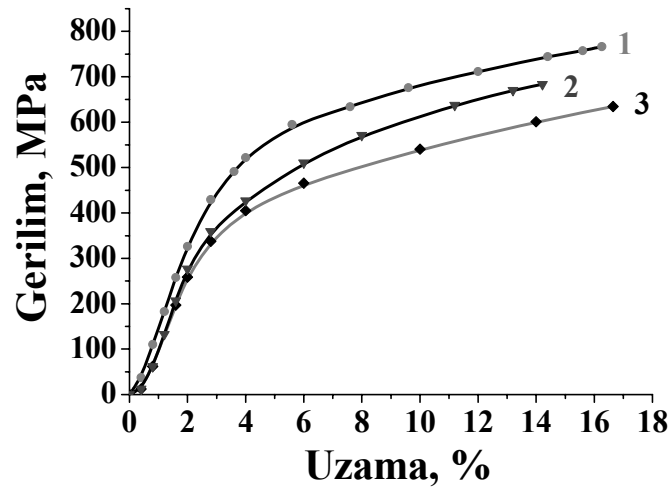
Sıcaklık ve su gibi dış etkiler altında, ipek fiberlerin endüstride kullanılmasından ve işlenmesinden önce, mekanik özelliklerin belirlenmesi açıkça büyük bir önem taşımaktadır. İpek fiberlerin çekme özelliklerini belirlemek için, ilk önce iplik veya ikili filament (bave) gibi ipek fiberlerin gerilim-uzama eğrilerini ve ilk uzamadan dolayı meydana gelen bazı geçişleri ve diğer etkileri çekme testleri gibi mekanik metotlarla inceldik. Bunun için farklı ipek iplikleri (birden fazla filament) ve ipek ikili filamentleri oda şartlarında ve su içinde tutulduktan sonra farklı uzama değerlerinde gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra test edilmiştir. Farklı etkilerin altında yapılan bu testler ve elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde ele alınıp incelenerek, ipek fiberlerinin yapısal değişimlerinden kaynaklanan çekme özelliklerindeki değişimler belirlenmiştir.

3.2.1 Oda şartlarında ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrileri ve çekme özellikleri

İpek iplikleri ve ya ikili filament şeklinde ipek fiberlerin genel mekanik davranışı ve çekme özellikleri çekme testlerinden elde edilen gerilim-uzama eğrilerinden elde edilebilir. İpek fiberlerin (iplik, filament) mekanik davranışını açıklamak ve karşılaştırmak için, Bursa ve

Azerbaycan olarak isimlendirilen ipek fiberleri (iplik şeklinde) ve aynı zamanda ipek böceği kozasından açılan ikili filamentlerin gerilim-uzama eğrileri elde edilmiştir. Sonuçlar şekil 3.36’da ve bazı çekme özellikleri aynı zamanda çizelge 3.17’de verilmiştir.

Bu şekilde, fiberlerin orijinleri (alındığı bölgeler) farklı olmasına rağmen, gerilim-uzama eğrilerinin birbirine benzediği görülmüştür. Buna ilaveten, birçok ipek filamentini içeren ipek fiberleri, Bombyx Mori ipek böceği kozasından ikili olarak birlikte açılan ipek filamentlerinininkine benzer karakteristikler göstermektedir. Bu fiberler oldukça güçlüdür fakat yün fiberleri kadar uzayamazlar, çünkü farklı molekül konformasyonlarına ve kristal yapılarına sahiptir. Şekilde görüldüğü gibi fiberlerin tipine bağlı olarak yaklaşık $\epsilon=16\%$ değerinde kırılmaktadır.



Şekil 3.36 Oda şartlarında, $1.66 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ çekme hızı ile elde edilen farklı ipek fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-ikili ipek filament (bave); 2-Bursa ipek ipliği; 3-Azerbaycan ipek ipliği

Çizelge 3.17 Çalışılan ipek fiberlerin bazı mekanik özellikleri

Fiberin adı	E_b , GPa	ϵ_g , %	σ_g , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
Bursa ipek fiberi	17,1	4,8	460	14,2	$683 \pm 0,5$
Azerbajjan ipek fiberi	15,9	4,9	$431 \pm 0,2$	16,7	$635 \pm 0,5$
İpek kozası filament (ikili)	19,4	5,7	$591 \pm 0,2$	16,3	$766 \pm 0,5$

Gerilim-uzama eğrileri yaklaşık $\epsilon \approx 5\%$ 'de bir geçiş ya da bir akma bölgesinin başlangıcının olduğunu göstermektedir. Bu yüzde değerine kadar ilk bölge lineere benzer Hook bölgesi olarak adlandırılır. Fakat bu geçiş kaynaklarda (Rajkhwa vd., 2000; Rigueiro vd., 2000b)

bahsedilenden farklıdır. Bu geçiş çok zayıf bir akma bölgesinin başlangıcı olarak söylenebilir. Dolayısıyla daha rijit (katı) olan bu bölgelerden dolayı başlangıç modülü yeterince büyük değerler olduğu görülmektedir. Dolayısıyla genelde gerilimin etkisiyle makromolekülerin yönlenmesi söz konusudur.

İpek fiberleri oldukça yüksek kristallik, yönlenme, ve farklı morfolojiye sahip olduğu için, yüksek katılık, modül ve dayanıklılık gibi yüksek çekme özellikleri gösterirler. Çalışmada (Riguerio vd., 2000b) bahsedildiği gibi ipek böceği ipeği, fiberin hacminin %60'ını temsil eden β -sayfa mikrokristalleri içermektedir. Bu yüksek kristallik ve mikrokristalin ipeğin yapısını güçlendireceği düşünülebilir. Biz, eğimin dramatik olarak azaldığı noktaya kadar olan ilk bölgeye baktığımızda, yükün etkisi ile ilk olarak amorf fazın deforme olacağını farz etmekteyiz. Kristalitler ve bu bölgedeki zincirler çok düzenli olarak β -düzeninde yerleştiklerinden lineere benzeyen ilk bölgede moleküllerin arasındaki bağ açılarının ve mesafeleri amorf bölgedekilere oranla daha az değişeceğini düşünmekteyiz.

Bununla beraber deformasyona karşı ilk başlangıç direnci, amorf bölgelerde molekülleri birbirlerine bağlayan moleküller arası bağlardan, amorf bölgelerde bulunan zincirler arasında düğümlerden gelmektedir. Daha sonra, gerilim etkisiyle, bu moleküller arasındaki düğüm noktalarının açılması ve moleküllerin yönlenmesi söz konusudur.

Fakat dönüm noktasından sonra bu bölge bazı zincirler arası bağların kırılabilmesi ve zincirlerin daha kolay deforme olmasına izin verip, sonuçta modül değerinin daha az olacağını gösterebilir. Açık bir şekilde artan yük miktarıyla amorf bölgelerdeki zincirler arası bağlar öncelikli olarak kırılabilir ve bu molekül zincirlerinin uzamasını daha koylaştırır.

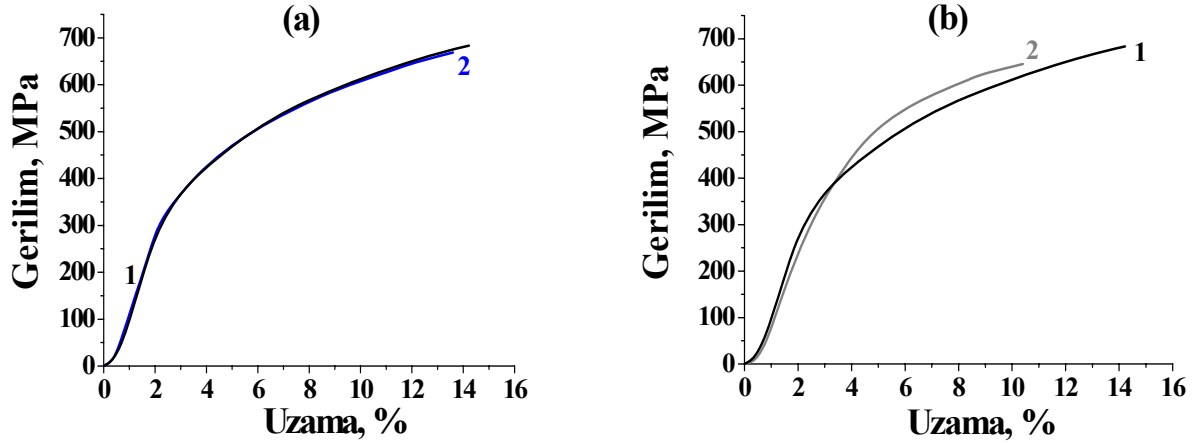
Fakat yinede, akma noktası gibi görünen bu dönüm noktasından sonra aynı zamanda mikro β -sayfa kristal bölgelerinin yönlenmesiyle beraber β -sayfalarının da yavaş yavaş açılmaya başlayarak fiberin makromoleküller konformasyonunun β -sayfa yapısından bozularak değişmeye başladığı söylenebilir. Geçişten sonra sabit bir gerilimde yönlenme ve deforme yoktur. Artan gerilim ve uzama etkisiyle hem sayfa yapıları arasındaki kararlılığı sağlayan H bağlarının kırılması ve tabakaların açılması ve birbirlerine orantılı olarak kaymaya başlamaları yönlenme aynı zamanda meydana gelmektedir.

İpek fiberlerin yapısına ilk uzamanın etkilerini incelemek için bazı gerilim relaksasyon (4 dk.) ve bunu takiben (4 dk.) iyileşme deneyleri yapılmıştır. Gerilim-uzama eğrileri farklı uzama değerleri için gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilmiştir.

Şekil 3.37'de, gerilim relaksasyondan önce ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen ve ilk

yönlenmenin yapıyı nasıl değiştirdiğini gösteren gerilim-uzama eğrileri ve mekanik özelliklerdeki değişimler çizelge 3.18’de görülmektedir.

Burada, düşük ilk uzama değerlerinin gerilim-uzama eğrilerini fazla değiştirmedeği ve sonuçta yapısında çok değişmediğini göstermektedir. Biz, düşük uzama değerlerinin amorf fazdaki düğüm noktalarının ve düzensiz zincirlerin açılmasına ya da uzama yönünde yönlenmelerine yardımcı olacağını farz etmekteyiz.



Şekil 3.37 Bursa ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve bunu takiben 4 dk. iyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu} = 0\%$; b) $\epsilon_{iu} = 4\%$

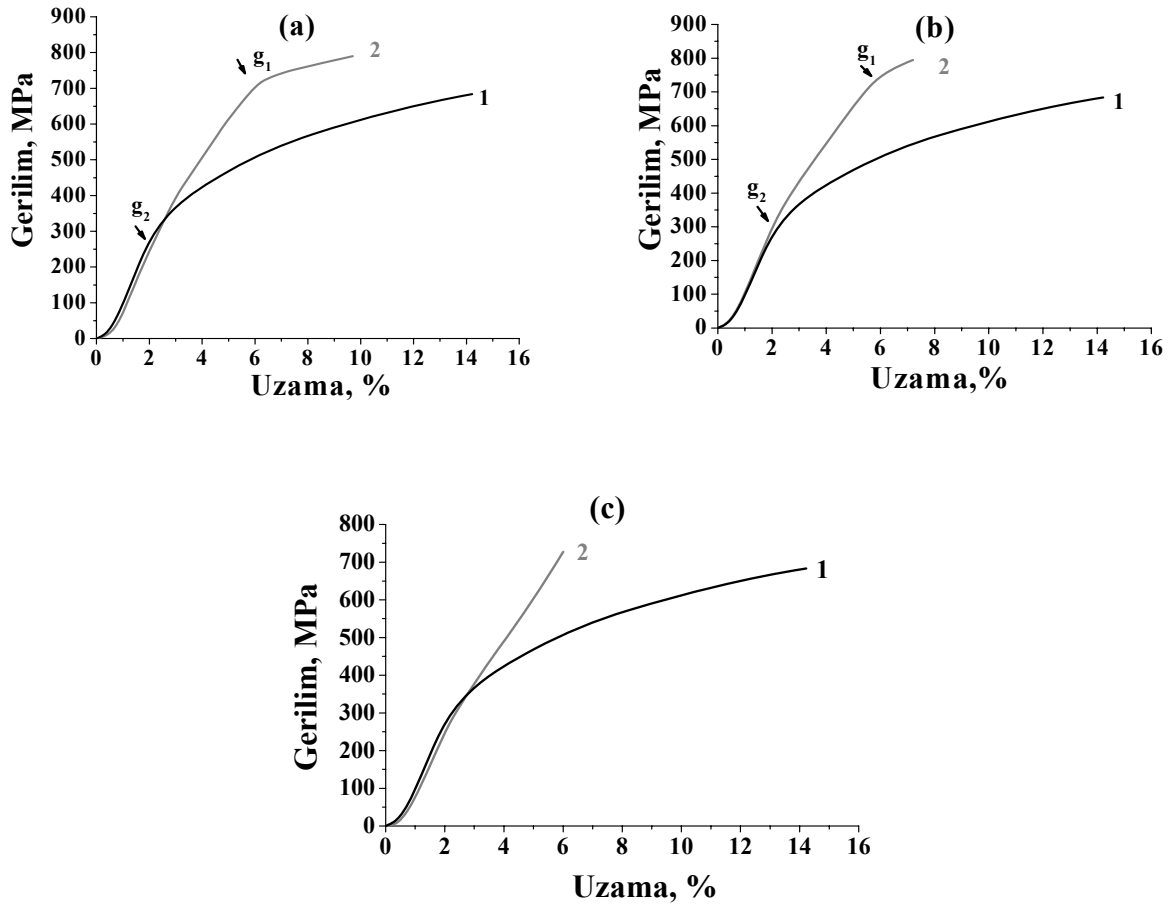
Aynı zamanda, amorf bölgelerdeki bu zincirlerin kaymasına neden olabilir. 2 numaralı eğriler bizim de bahsettiğimiz gibi işlem görmemiş orijinal fiberlerinkiyle hemen hemen aynıdır. Sonuçta fiber çok fazla deforme olmamıştır.

$\epsilon_{iu} = 4-6\%$ değerlerinden sonraki uzama değerleri gerilim-uzama eğrilerinin şekil 3.38’de görüldüğü gibi çok değiştiğini göstermektedir. Yani yüksek yönlendirme süreci ipek fiberinin yapısını önemli derecede değiştirmektedir.

Yüksek ilk uzama değerleri yapıda fark edilebilir değişimler meydana getirmektedir. Burada, 2 akma noktası (yield) gibi davranan 2 geçiş gözlenir. Bunun yanında, gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra, fiberlerin tamamıyla iyileşmediği yani bu tür süreçlerin tersinmez olduğu ve fiberin yapısında tersinmez değişimler yaptığı görülmüştür.

Burada ilk bölgedeki modül değerinin çizelge 3.18’de görüldüğü gibi çok fazla değişmemesi özellikle belki bir miktar arttığı gözlenmektedir.

Fakat yinede çok zayıf 2. geçişin (düşük uzamada çıkan) gözlenmesi yüksek ilk uzamanın özellikle β -kristal yapısını yönlendiren yapının değişmesine neden olduğu, fakat yapı kısa sürede eski halini alamadığı için öncelikle bu yönlendirilmiş sayfadaki zincirlerin bu geçişten sonra açılmaya başlayarak sayfalarında deforme olmasıyla yeni bir konformasyona geçmeye çalıştığı düşünülebilir. Yine de bu ilk geçişe kadarki rijitlikteki çok az artma amorf bölgede rasgele düzenlenmiş zincirler ve düğümlerin açılması ve yönelimi ve moleküler zincirlerin tekrar düzenlenmesinden de meydana gelebilir. Bu noktadan sonra, uzama ve uygulanan yükün etkisiyle kristalin faz etkilenmeye başlar. (a) ve (b) de görülen 2 geçiş ve bir akma bölgesi (plato) kristalin fazdaki yapısal değişimlere atfedilebilir, yani yönelme ve konformasyon dönüşümlerine. Aynı zamanda bun yönlendirilmiş fiber (b) naylon gibi sentetik poliamid fibere benzer özellik göstermektedir.



Şekil 3.38 Bursa ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve bunu takiben 4 dk. iyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu} = 8\%$; b) $\epsilon_{iu} = 10\%$; c) $\epsilon_{iu} = 12\%$

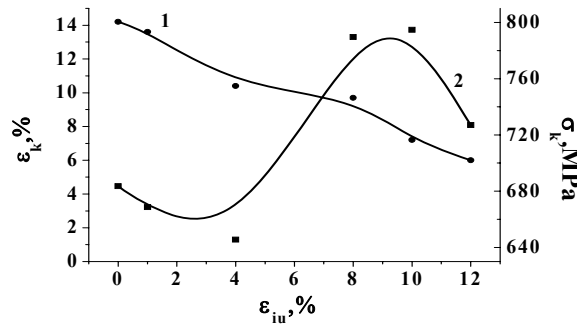
Bu 2. geçiş yinede yönelme neticesinde bazı zincir kısımlarında bir miktar kovalent bağın

kırılmasında kaynaklanabilir. 1. ve 2. geçiş noktaları arasında bu kristalitlerin yönelimi ve konformasyon dönüşümü sırasında zincirlerin yönelimi de olacağından bu bölgenin de rijitliği orijinal durumundan daha fazla olmakta ve artmaktadır. Fakat özellikle 1. geçişten (akma geçişi) sonraki bölgenin uzunluğu ilk uzama miktarıyla azaldığı için daha fazla yüksek uzamanın fiberi daha fazla bozduğu ve mekanik özellikleri kötüleştirdiği görülmektedir.

Çizelge 3.18 Oda şartlarında Bursa ipek fiberlerinin 4 dk gerilim relaksasyon ve 4 dk iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen bazı mekanik özellikler

$\epsilon_{iu}, \%$	E_b, GPa	$\epsilon_{g1}, \%$	σ_{g1}, MPa	$\epsilon_{g2}, \%$	σ_{g2}, MPa	$\epsilon_k, \%$	σ_k, MPa
0	17,1	4,8	460			14,2	683±0,5
1	16,7	4,8	463±0,5			13,6	669±0,5
4	15,9	5,8	541±0,5			10,4	645±0,5
8	17,1	6,6	730±0,5	2,8	363±0,5	9,7	789±0,5
10	19,2	6,0	742±0,5	2,3	346	7,2	795±0,5
12	16,0	-	-	2,4	305	6	727

Özellikle 1. geçiş noktasında ve sonrasında yapıda zincirlerdeki bazı kimyasal bağların koptuğu ve parçalanma sürecinin arttığı gözlenmiştir. Özellikle şekil 3.38 (c) deki %12 ilk uzamadan sonra 1. geçiş gözlenmeden fiber kırıldığı görülmektedir. Bu ise bu çok yönlmeden dolayı zincirler arası ve ana zincirde çok daha fazla bağın kopması neticesinde yapı çok fazla parçalandığından dolayıdır. Çizelge 3.18'den Bursa ipek fiberlerindeki mekanik özelliklerinin değişimi görülmektedir. Burada özellikle artan ilk uzama değerleriyle kopmadaki uzama azalırken, kopma gerilimlerinde artma görülmektedir. Bu değişim şekil 3.39'da görülmektedir. Burada özellikle %12 uzamadan sonra, fiber esnekliğini çok fazla yitirmektedir. Kopma uzamasında yaklaşık %57 azalma vardır. Buna rağmen gerilim değeri %6 artmıştır.



Şekil 3.39 Bursa ipek fiberlerinin ilk uzamaya bağlı olarak kopma uzaması (ϵ_k) ve gerilim değerlerinin (σ_k) değişim eğrileri

Benzer gerilim relaksasyon ve iyileşme deneyleri diğer bir ipek, Azerbaycan ipek iplikleri üzerinde aynı deneysel rejimle yapılmıştır.

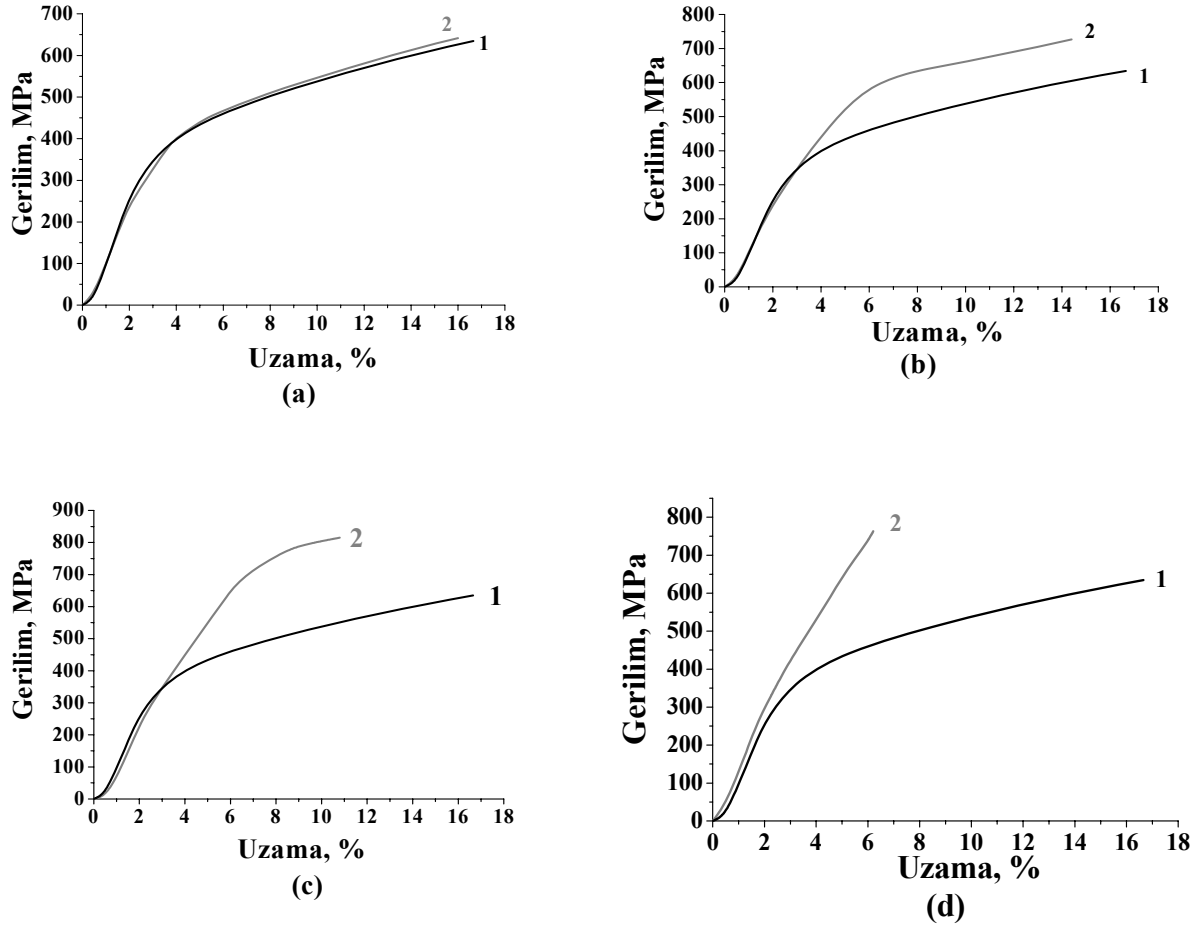
Farklı uzama değerleriyle yapılan deneylerden sonra elde edilen gerilim-uzama eğrileri şekil 3.40'da gösterilmiştir ve ilgili değişen çekme değerleri, çizelge 3.19'da verilmiştir. Görüldüğü gibi, farklı seviyelere uzatıldıktan sonra elde edilen gerilim-uzama eğrilerindeki değişim eğilimi Bursa ipeğinkisiyle aynıdır. Küçük ilk uzama değerleri için, gerilim uzama eğrileri değişmemektedir. Artan ilk uzama değerleri kristalin fazda bozulmalara ve yapısal değişimlere neden olmaktadır. Örneğin (b)'de 1. geçişler ve akma bölgesi açıkça görülmektedir. Bu bölgede, biz özellikle β -kristalitlerin yöneldiğini ve çok fazla miktarda zincirler arası bağların kırıldığını farz etmekteyiz. Bundan dolayı zincirler fazla yönleneceği ve konformasyonlarının bozulacağını düşünmekteyiz. Daha büyük ilk uzama değerlerinden ($\epsilon = \%12$ ve $\%14$) sonra zincirler daha fazla yönlenmiş olacak ve çizelgede görüldüğü gibi yüksek dayanıklılık değerlerine dayanabilecektir.

Çizelge 3.19 Oda şartlarında Azerbaycan ipek fiberlerinin 4 dk gerilim relaksasyon ve 4 dk iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen bazı mekanik özellikler

$\epsilon_{iu}, \%$	E_b, GPa	$\epsilon_{g1}, \%$	σ_{g1}, MPa	$\epsilon_{g2}, \%$	σ_{g2}, MPa	$\epsilon_k, \%$	σ_k, MPa
0	15,9	4,9	431			16,7	634 $\pm$ 0,5
3	13,9	4,8	432			16	641 $\pm$ 0,4
8	13,7	6,63	603 $\pm$ 0,5	2,4	280 $\pm$ 0,3	14,4	727
12	15,3	8,02	757	2,4	279	10,8	815 $\pm$ 0,5
14	17,3			2,3	334 $\pm$ 0,5	6,2	763 $\pm$ 0,5

Özellikle 2. geçişe kadar daha önce bahsettiğimiz gibi küçük uzamalarda β -kristalitlerinin daha az deforme olacağı fakat amorf bölgelerin ilk küçük uzamalardan başlayarak daha fazla deforme olacağı ve buradaki birimlerin ve zincirlerin yönlenmesi söz konusudur. 1. geçişe kadar, bu bölgenin genişlediği, büyüdüğü görülmektedir. Dolayısıyla 2. geçişten sonra kristalitlerde ve amorf kısımlarda β -sayfalarının zincirler arası bağlar kırılarak yavaş yavaş açılarak yönlendiği ve böylece konformasyonlarının değiştirme gösterdiği görülmektedir.

Özellikle 1.geçişten sonra açılarak yönlenen zincirlerin daha fazla yönlenmeleri ve bu sırada deformasyonları yani zincirlerde bazı kimyasal bağların kırılması söz konusudur. Daha önce yönlenmiş yapıda ve zincirlerden dolayı 1. geçiş ve kopma gerilimi değerleri artmaktadır. Fakat özellikle $\epsilon > \%10$ ilk uzama değerlerinden sonra fiber bir çok mekanik özelliğini kaybetmektedir.



Şekil 3.40 Azerbaycan ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve bunu takiben 4 dk. iyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: a) $\epsilon_{iu} = 3\%$; b) $\epsilon_{iu} = 8\%$; c) $\epsilon_{iu} = 12\%$; d) $\epsilon_{iu} = 14\%$

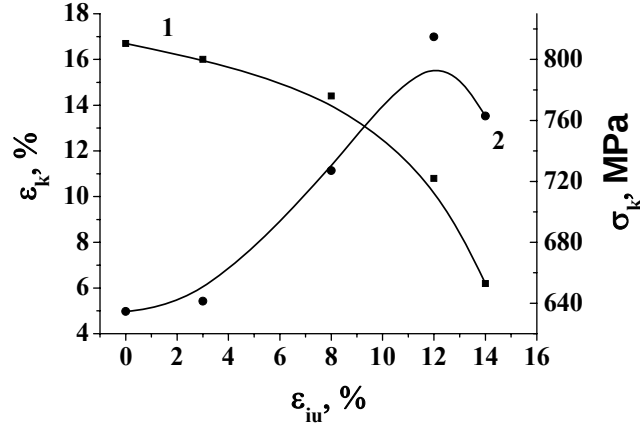
Yinede bu zayıf olarak gözlenen 2. geçişe daha önceki yönlenme süresince kırılan bazı kimyasal bağların neden olacağı düşünülmektedir. Bu geçişin yüksek ilk uzama değerlerinde ortaya çıkması bazı kimyasal bağların kırılmış olmasından dolayı olacağını göstermektedir.

Bunun yanında, çok yönlenmiş molekül zincirleri ve fiber yapısında zincirler arasındaki daha fazla bağ kırılmalarından dolayı fiber genel olarak zayıflayacağı ve bundan dolayı esnekliğini de büyük bir oranda kaybettiği için daha küçük uzama değerlerinde kopacaktır.

Çizelgedeki mekanik özelliklerdeki değişimlerin Bursa ipek fiberlerinden elde edilen sonuçlara benzediği görülmektedir. Kopma uzamasının ve gerilimin değişimi şekil 3.41’de görülmektedir.

Burada yine ilk uzama değerleri artarken kopma geriliminin artma eğiliminde fakat uzama

değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu ise fiberin dayanıklılık değerlerini ilk uzamanın nasıl değiştirdiğini kötüleştirdiğini göstermektedir. Aynı zamanda 1. geçiş (akma) değerlerinin de giderek arttığı görülmüştür.



Şekil 3.41 Azerbaycan ipek fiberlerinin ilk uzama değerlerine bağlı olarak kopma uzaması (1) ve gerilim (2) değerlerinin değişimi

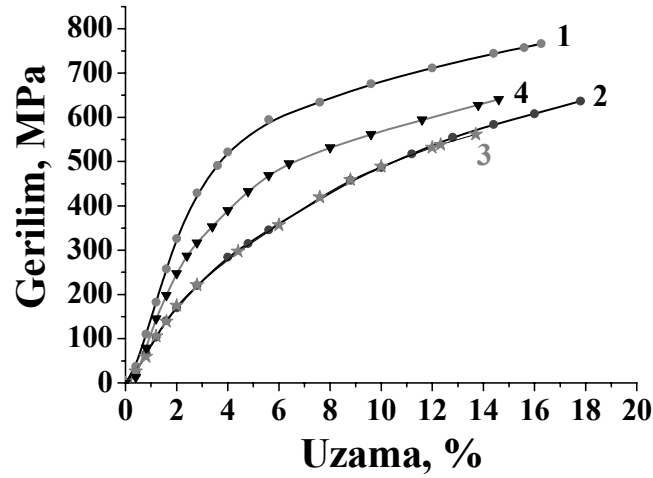
3.2.2 İpek fiberlerinin mekanik özelliklerine suyun etkisi

Yün ve saç fiberler benzer şekilde, ipek filamentlerin ya da iplik şeklindeki fiberlerin gerilim-uzama davranışları hem sıcaklığa hem de neme bağlı olarak değişmektedir. Fiberler, kısa ya da uzun süreli su içinde tutulduktan sonra ipek fiberlerin çekme özelliklerinin nasıl değiştiğini anlamak için, farklı ipek fiberleri üzerinde çeşitli deneyler yapılmıştır.

Bunlara ilaveten, ilk uzamanın mekanik özelliklere, yani yapıya etkisini görmek için ipek fiberleri 1 saat su içinde tutulduktan sonra bazı gerilim relaksasyon ve iyileşme testleri yapılmıştır.

İlk olarak, ikili ipek filamentleri farklı sürelerde su içinde tutulduktan sonra, oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri elde edilmiştir ve eğrilerin karşılaştırılmaları ve değişen çekme özellikleri şekil 3.42 ve çizelge 3.20'de verilmiştir. Önemli değişimler 2 ve 3 numaralı eğrilerde görülmektedir. Bu eğriler, çizelge 3.20'de görüldüğü gibi uzun süreli suyun içinde tutulmadan sonra mekanik özelliklerdeki değişimlerin kısa süreli su içinde tutulduktan sonra elde edilen değerlerle hemen hemen aynı olduğunu göstermektedir. 2 saat ya da 4 gün su içinde tutma işlemi benzer, birbirlerinden çok farklı olmayan gerilim uzama eğrisi vermektedir. Bu sonuç, Rigueiro vd. (2000b)'nin verdiği sonuçlara benzemektedir. Burada rijitlik (katılık) ya da başlangıç modüllerinin bağıl oranı yani, $E_{2s} / E_{oda} = \%47$ 'dir. Burada,

E_{2s} , 2 saat su içinde tutulma işleminden sonra elde edilen fiberin başlangıç modülünü ve E_{oda} ise oda şartlarında elde edilen fiberin başlangıç modülünü göstermektedir.



Şekil 3.42 Su işleminden sonra ipek filamentinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1-orijinal örnek; 2-2 saat su içinde tutulan filament; 3- 4 gün su içinde tutulan filament; 4- 4 gün su içinde tutulup sonra 1 saat oda sıcaklığında tutulan filament

Diğer değerlerde azalma eğilimindedir. Fakat, 4 gün su içinde tutulmadan sonra kırılmadaki uzama değerinin 2 saat su içinde tutulandan daha az olduğu görülmektedir. Bu ise, uzun süre su içinde tutulduktan sonra fiberlerin zayıflayacağını ve daha fazla bozulup, parçalanacağını göstermektedir. Sonuç olarak, su içinde bekletme zamanına bağlı olarak, mekanik özelliklerin fazla değişmediği, aynı gibi olduğu görülmektedir.

Çizelge 3.20 İpek filamentlerinin su işleminden sonra mekanik değerlerindeki değişimler

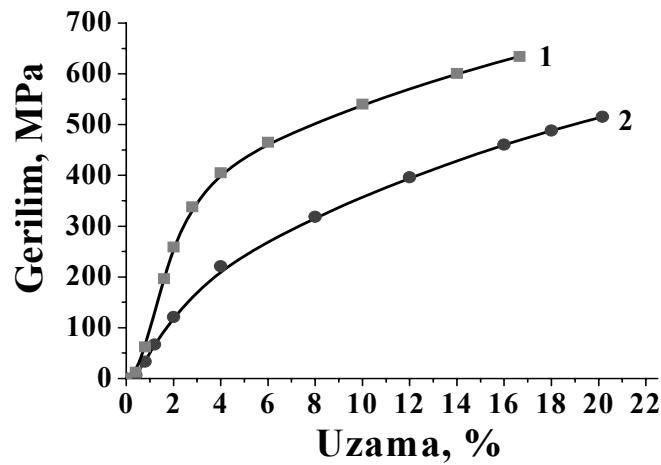
İşlem	E_b , GPa	ϵ_a , %	σ_a , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
Oda şartlarında (orijinal)	19,4	5,7	$591 \pm 0,2$	16,3	$766 \pm 0,5$
2 saat su içinde tutma	9,1	7,8	$422 \pm 0,2$	17,8	$636 \pm 0,3$
4 gün su içinde tutma	9,8	6,4	371	13,7	$561 \pm 0,5$
4 gün su içinde tutup 1 saat oda şartlarında bekletme	15,0	5,2	$451 \pm 0,2$	14,6	$641 \pm 0,3$

Diğer değerler, akmadaki uzama değerleri %6'den % 6,5-8 gibi değerlere kaymaktadır. Bütün bunlardan sonra biz 4 gün su içinde bekletmeden ve oda şartlarında kurutulduktan sonra test edilen fiberlerin orijinal değerlerini alıp alamayacağını merak ettik.

Bu durumda yapının büyük bir bölümünün iyileştiği görülmesine rağmen, tamamıyla eski

orijinal şekillerini alamadığı görülmüştür. Bu ise şekilde görüldüğü gibi, suyun etkisinin iyileştirilebilir (tersinir) bir etki olmadığını gösterir. Fakat, esneklik ya da katılık hemen hemen orijinal değerini almaktadır. 4 numaralı eğrinin modül değerini 1 numaralınıninkine bölerek, bağıl oran %77,5 olarak bulunur. Benzer şekilde, kırılma gerilimi azalmaktadır. İpek filamentlerini su içinde 2 saat tuttuktan sonra kırılma gerilimi oda şartlarındakine (orijinale) oranla %16 azalmaktadır. Bütün bu eğrilerden, açıkça uzun ya da kısa süreli su etkisinden dolayı herhangi bir geçiş noktası görülmemiştir. Gerilim-uzama eğrilerinin değişim karakteri birbirine benzerdir.

Filament örneklerine ilaveten iplik şeklinde ipek örnekleri gerilim-uzama eğrilerinde ya da çekme özelliklerinde aynı değişimlerin olup olmadığını görmek için test edilmiştir. Şekil 3.43 ve çizelge 3.21, 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek örneklerinin çekme özelliklerinin değişimlerini göstermektedir. Burada, başlangıç modüllerinin ve kırılma gerilim değerlerinin orijinal değerlere bağıl oranları sırasıyla %46 ve %81. Aynı zamanda kırılmadaki uzama değeri işlem görmemişinkine oranla %21 artmıştır. Akma başlangıcındaki uzama değeri ise yaklaşık %7 civarında görülmektedir.



Şekil 3.43 Azerbaycan ipek fiberlerin; (1) orijinal ve (2) 1 saat su içinde tutulduktan sonra elde edilen gerilim-uzama eğrileri

Çizelge 3.21 Su işleminden sonra Azerbaycan ipek fiberlerin mekanik özelliklerindeki değişimler

İşlem	E_b , GPa	ϵ_a , %	σ_a , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
Oda şartlarında (orijinal)	15,9	4,9	431±0,3	16,7	634±0,5
1 saat su içinde tutma	7,2	6,8	289±0,3	20,2	515±0,5

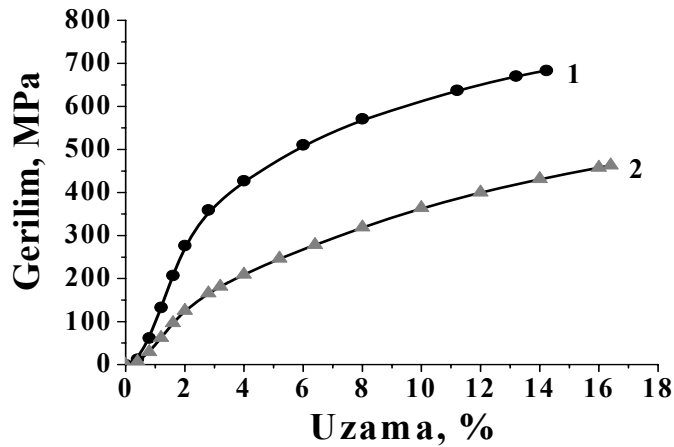
Suyun etkisi ile ilgili elde edilen sonuçları genelleştirmek için diğer bir ipek örneği, Bursa ipek fiberi aynı rejimle test edilmiştir. Sonuç eğriler ve ilgili değişen çekme özellikleri sırasıyla şekil 3.43 ve çizelge 3.22’de verilmiştir.

Biz yine çekme özelliklerinde ve gerilim-uzama eğrilerinde benzer değişimler görmekteyiz.

Burada, tekrar başlangıç modüllerin ve kırılmadaki gerilimlerin bağıl oranları sırasıyla %47 ve % 68’dir. Aynı zamanda, kırılmaya kadarki uzama değeri %16 artmaktadır. Bunlar, bizim yukarıda elde ettiğimiz değerlerle tutarlıdır.

Bildiğimiz gibi, doğal ipeğin yapısı ve özellikleri 2 tür kovalent olmayan etkileşimlere bağlı olarak değişmektedir.

Bunlar yan yana (komşu) zincirlerde karbonil oksijen ve amid hidrojenleri arasında meydana gelen sayfa içi hidrojen bağları ile hidrofobik yan zincirlerin arasında oluşan sayfalar arası Van der Waals etkileşimleridir. β -sayfa kristalleri özellikle sayfa içi hidrojen bağları ile kararlı olmaktadır.



Şekil 3.44 Bursa ipek fiberlerin 1- Orijinal fiber; 2- 1 saat su içinde tutulduktan sonra gerilim uzama eğrilerinin karşılaştırılması

Çizelge 3.22 Su işleminden sonra Bursa ipek fiberlerin mekanik özellikleri

İşlem	E_b , GPa	ϵ_a , %	σ_a , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
Oda şartlarında (orijinal)	17,1	4,8	460±0,3	14,2	683±0,5
1 saat su içinde tutma	8,2	6,4	278±0,5	16,4	463±0,3

Yapı içinde suyun varlığı durumunda, su molekülleri öncelikle amorf bölgelere ilerleyerek

protein zincirlerin segmentleri arasındaki kovalent olmayana etkileşimlerin sayısını ve şiddetini değiştirebilirler. Suyun ipek içinde molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını bozduğu farz edilir. Böylece, su molekülleri ilk olarak amorf fazdaki hidrojen bağlarını ve Van der Waals bağlarını zayıflatır, çünkü β -kristaller sıkı ve düzenli oluşumlar olduğu için ilk etki olarak suya ulaşılmaz kısımlar olarak farz edilebilir. Fakat zaman içinde bu bölgelerde sudan etkilenebilir.

Benzer şekilde, su içine daldırma, protein-protein hidrojen bağları yerine su-protein hidrojen bağlarının almasını başlatabilir. Bu yer değiştirme (yerini alma) ipeğin çekme modülünde bir azalmaya neden olur.

Su içinde tutulan örneklerin elastik modülünde değişim, eğer Riguerio vd (2000)'nin gösterdiği gibi mikrokristallerin sudan etkilenmeyeceği farz edilirse, başlangıçta amorf bölgelerin mekanik özelliklerin değişimlerinden dolayı olacağını söyleyebiliriz.

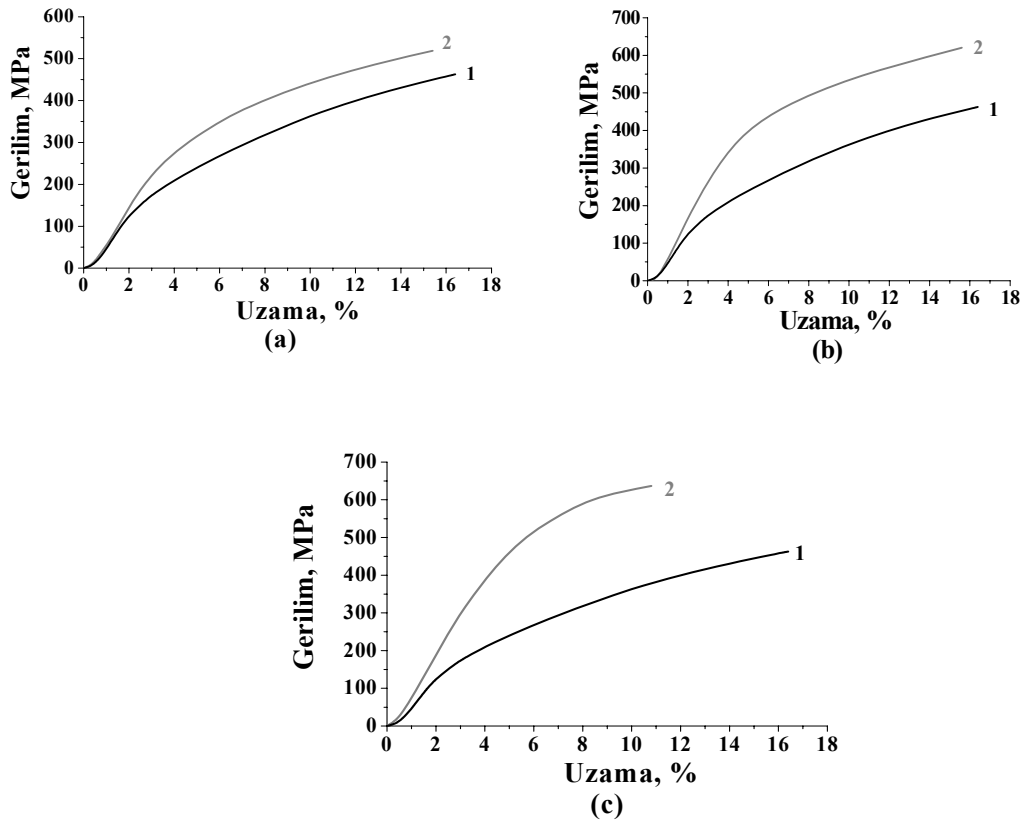
Amorf bölgeler su miktarının artmasıyla yapıdaki hidrojen bağlı etkileşmelerinden dolayı daha hareketli ve uzayabilir bölgeler olabilirler. Böylece, su içine daldırma amorf bölgedeki zincir segmentleri arasındaki hidrojen bağlarını bozar ve bundan dolayı Van der Waals etkileşimleri daha baskın gözükabilir.

Bu hidrojen bağlarının zayıflaması başlangıç modülünde büyük bir azalmaya neden olacaktır. Gerilim-uzama eğrilerine baktığımızda, eğriler birbirlerine şekil olarak benzedikleri ve herhangi belirli geçişlere sahip olmadıklarından normal olarak mekanik özelliklerdeki değişimlerin amorf fazdaki değişimlerden dolayı olacağını farz edebiliriz. Aksi takdirde, eğer kristalitlerde bazı kimyasal bağlar kırılıysaydı, gerilim-uzama eğrilerinde bazı değişimler (geçişler) beklerdik. Diğer taraftan su ipek fiberleri için plastikleştirici gibi davranır. Su amorf bölgelere ilerler ve oradaki hidrojen bağlarının dağılımını bozar ve böylece mikro yapısal değişimler oluşturacak şekilde protein zincir segmentlerinin bağlı yer değiştirme serbestliklerini arttıracaktır. Böylece, zincirler daha serbest ve birbirlerine göre bağlı olarak daha uzak mesafelere ilerleyebilecekleri için suyun etkisinden sonra fiberin daha fazla uzayacağını düşünebiliriz. Bunun için, fiber orijinal fiberle karşılaştırıldığında daha yüksek uzamada kırılacaktır.

Suyun mekanik özellikleri nasıl etkilediğini ve yapıda nasıl değişimlere neden olduğunu gördükten sonra, biz ilk gerilme, uzamanın, su işleminden sonra fiberlerin mekanik özelliklerine etkisini görmek için, fiberler 1 saat su içinde tutulduktan sonra farklı ilk uzama değerlerinde 4 dk gerilim relaksasyon ve 4 dk iyileşme süreçleri oda şartlarında yapılmıştır.

Bunun sonucunda bu tür deneylerden sonra fiberler farklı uzama seviyelerinde uzamış olurlar ve sonra bu fiberlerin gerilim-uzama eğrileri elde edilmiştir. Fakat biz fiberlerin bu 8 dakikalık süre içindeki kurumasını hesaba katmadık.

Şekil 3.45 oda şartlarında Bursa ipek fiberlerin gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılmasını göstermektedir. Burada, görüldüğü gibi düşük ilk uzama değerleri yapıyı fazla değiştirmemektedir. Fakat mekanik özelliklerde değişimler vardır. Başlangıç modülü artan ilk uzama değerleriyle artmakta çünkü zincirler ve zincir kısımları yönlenecektir ve çekme yönünde uzayacaktır.



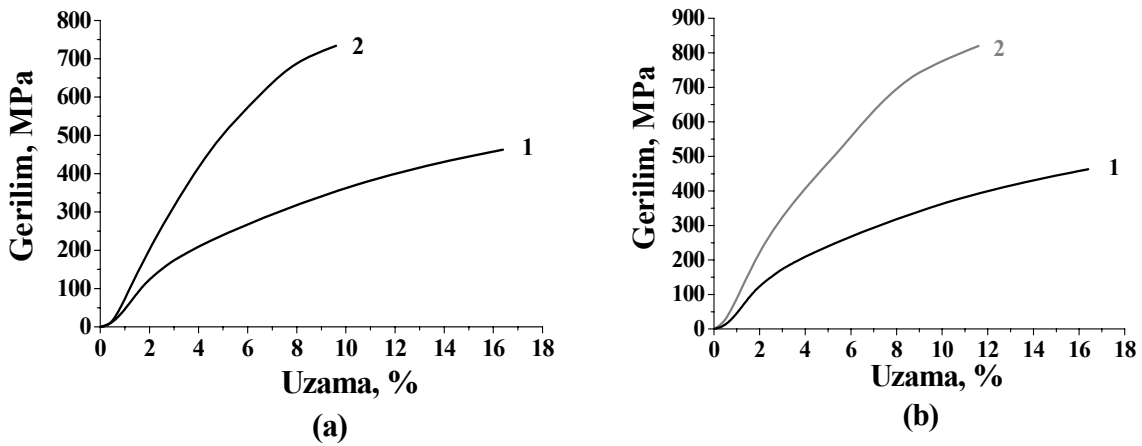
Şekil 3.45 1 saat su içinde tutulan Bursa ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve bunu takiben 4 dk. iyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrileri: a) $\epsilon_{iu} = 4\%$; b) $\epsilon_{iu} = 6\%$; c) $\epsilon_{iu} = 8\%$

Fakat, gördüğümüz gibi $\epsilon_{iu} = 8\%$ değerine kadar çok önemli değişimler ya da bir geçiş noktası yoktur. İlk etki önce amorf bölgelerde ve sonra kristal bölgelerde görüleceğini farz edemeyiz. Suyun etkisinden sonra, yükleme önce amorf fazdaki daha düzensiz bölgeler ve zincir kısımların yeniden düzenlenmesine ve hidrojen bağların dağılımında değişimlere neden olacaktır. Böylece, zincirlerin amorf fazdaki yönelimleri ve sonra da kristal fazdaki

yönlenmeler tüm yapının yüksek kırılma gerilimlerine dayanabileceği ve hatta yapıyı önemli ölçüde zayıflatan su etkisinden sonra böyle yönlenmiş fiberleri kırmak için daha fazla gerilim değerlerinin gerektiği görülmektedir.

Fakat fiberlerde $\epsilon_{iu}=\%10$ 'den başlayarak önemli değişimler ve gerilim-uzama eğrilerinde görülmektedir (Şekil 3.46). Burada, 2 farklı ilk uzama değerinden sonra 2 geçiş görülmektedir. Aynı zamanda değişen çekme özellikleri çizelge 3.23'de verilmiştir. Çizelgeden, ilk uzama değerleri artarken kırılma gerilimi de artmaktadır, fakat kırılmaya kadarki uzama değerleri azalmaktadır, çünkü β -kristalleri aynı zamanda daha fazla yönlenecek ve dolayısıyla daha yüksek gerilim değerlerine dayanacaktır.

Buradaki 1. geçiş daha önceden akmanın başladığı geçiş olarak adlandırdığımız geçiştir. İlk uzama değerleri arttıkça bu geçişin değerlerinin de artarak yaklaşık %7-8 civarına çıktığı görülmektedir. Bu ise kristal yapıda gerilen zincirlerin yönlenme neticesinde gerilmiş zincirlerin sayısının artarak bu ilk bölgenin ve yapının daha güçlü olduğunu göstermekte ve sonuçta rijitlik daha fazla artacağı için fiber daha düşük uzama değerlerinde kırılacaktır. Özellikle, %4 civarında gözlenen 2. geçiş ise ilk uzama etkisiyle yönlenen zincirlerin arasındaki etkileşmelerin zayıflaması ve gerilim neticesinde bazı bağların (kimyasal) koptuğu için ortaya çıktığını düşünmekteyiz. Bu 2. geçiş arasındaki bölgede fiberin yönlenmiş olan zincirlerinin yavaş yavaş daha fazla yönleneceği, açılarak konformasyonların değişeceği düşünülebilir.



Şekil 3.46 1 saat su içinde tutulan Bursa ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: a) $\epsilon_{iu}=\%10$; b) $\epsilon_{iu}=\%12$

2. geçişten sonra bu açılan zincirlerin yapı çok gerilmiş ve yönlenmiş olduğundan daha çok uzamadan parçalanacağını göstermektedir. Fakat buradaki 2 geçiş amorf bölgelerde ya da kristalin fazda yönlenme neticesinde ana zincirlerde bazı bağların kopmasından dolayı meydana gelebilir. Benzer düşünceyle, yüksek uzama, moleküler zincirlerin ve β -kristallerin ilk önce yönlenmesine ve sonra uzamasına (açılmasına) neden olacağı için, bu durumda amorf bölgelerde ve β -sayfa kristallerinde oldukça yönlenmiş zincirler olacaktır.

Burada bu gözlenen 2 geçiş daha önce gördüğümüz ipek fiberlerin oda şartlarındaki ilk uzamalarından sonra elde edilenlere benzemektedir. Dolayısıyla öncelikle suyun ve daha sonra ilk uzamanın etkisinden sonra 2. geçişin çok zayıf olarak ortaya çıkmasıyla beraber özellikle 1. ve 2. geçiş arası bölgede, β -kristal fazındaki zincirlerin tekrar yönlenmesi neticesinde açıldığı ve yeni bir konformasyona geçmeye çalıştığını söyleyebiliriz.

Çizelge 3.23 1 saat su içinde tutulan Bursa İpek fiberlerin daha sonra oda şartlarında gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen çekme değerlerindeki değişimler

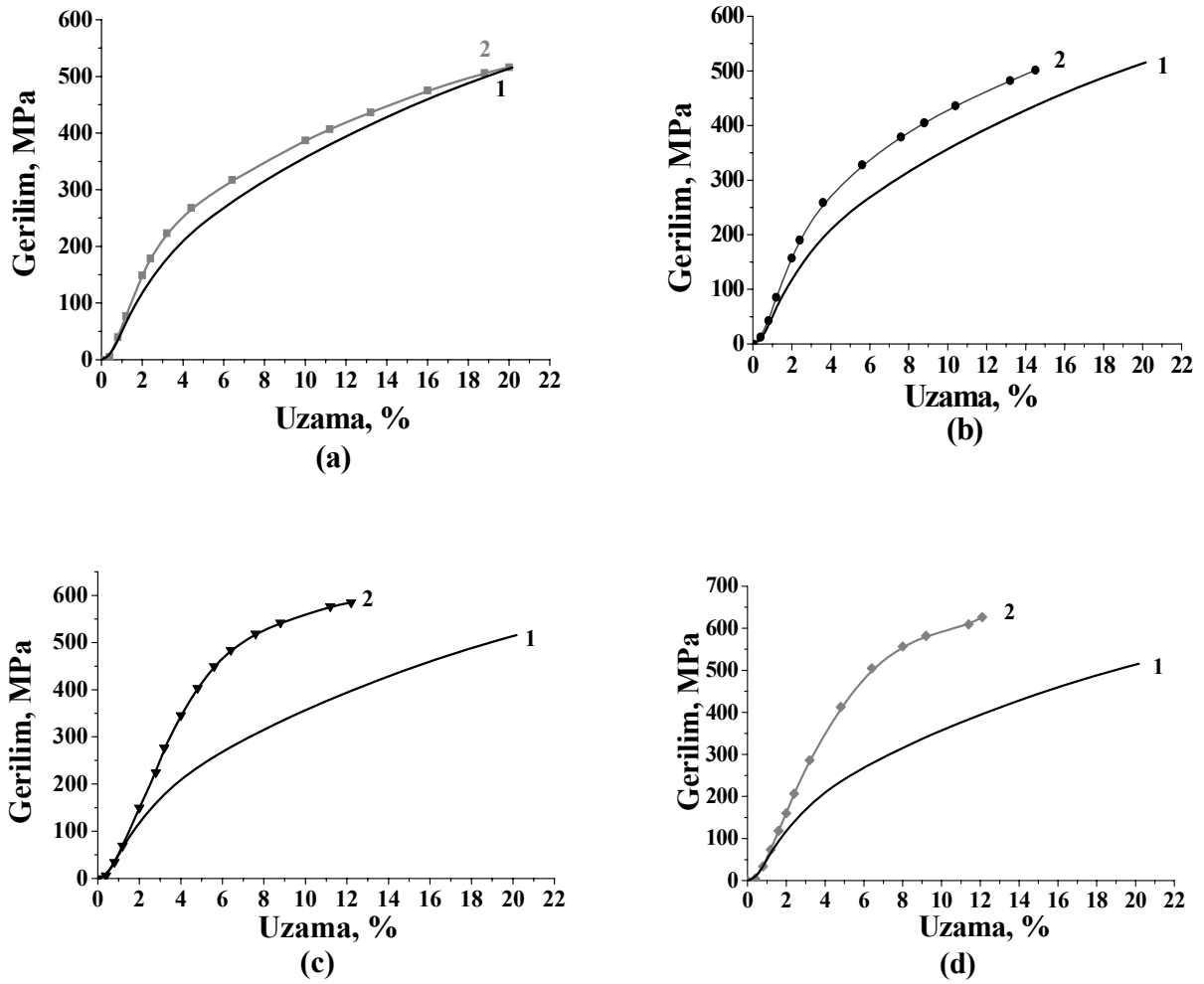
$\epsilon_{iu}, \%$	E_b, GPa	$\epsilon_{g1}, \%$	σ_{g1}, MPa	$\epsilon_{g2}, \%$	σ_{g2}, MPa	$\epsilon_k, \%$	σ_k, MPa
0	8,2	6,4	279 $\pm$ 0,4	-	-	16,4	463 $\pm$ 0,3
4	8,7	7,1	380 $\pm$ 0,4	-	-	15,4	519 $\pm$ 0,4
6	10,8	6,5	453 $\pm$ 0,4			15,6	620 $\pm$ 0,5
8	11,3	7,1	559 $\pm$ 0,3			10,8	637 $\pm$ 0,4
10	12,8	7,9	684	4,1	425 $\pm$ 0,3	9,6	734
12	13,3	8,4	718	2,8	304 $\pm$ 0,3	11,6	820 $\pm$ 0,4

Özellikle 1. geçişten sonra zincirlerde daha fazla bağların kopmasını takip eden parçalanma görülmektedir. Fakat, su etkisi olmadan elde edilen bu 2 geçişin daha belirgin güçlü olduğu fark edilmektedir. Aynı zamanda bu yüksek ilk uzamalardan sonra (su etkisinden sonra) fiber su etkisi olmayan durumlara göre daha fazla uzayacağı görülmektedir. Bu ise suyun özellikle uzamayla β -sayfaları arasındaki moleküllerin etkileşimlerini daha fazla bozarak moleküller arası etkileşimlerin zayıflamasına ve sayfaların birbirlerine göre daha fazla kaymasına ve sonuçta daha büyük uzamalarda fiberin kırılmasına neden olacağını düşünmekteyiz.

Benzer şekilde, diğer bir ipek fiberi örneği Azerbaycan ipek iplikleri aynı rejim kullanılarak test edilmiştir ve deneysel sonuçlar şekil 3.47 ve 3.48’de verilmiştir. Çekme özelliklerindeki değişimler ise çizelge 3.24’de listelenmiştir.

Şekil 3.47’da, özellikle $\epsilon=6-8$ değerlerine kadar ilk bölge yani kaynaklarda elastik olarak isimlendirilen bölgede kalan uzamalar zincir kısımlarının yönlenmesi ve bazı bağların

kırılması gibi güçlü etkilere neden olmamaktadır. Fakat biz bu düşük ilk uzama değerlerinin birçok hidrojen bağıını çok fazla bozmayacağı ve aynı zamanda da zincir kısımlarının ve daha düzensiz zincirlerin yönelimine ve ya uzamasına yardım edeceği için, β -sayfa kristallerini içeren tüm yapının normal durumundan daha (yönlenmiş) güçlü olacağını farz etmekteyiz. Sonuçta, daha yüksek gerilim değerlerine dayanabilir, fakat daha küçük uzama değerlerinde kırılırlar. Aynı zamanda, biz böyle küçük uzama değerlerin gerilim uzama eğrilerinde herhangi bir geçişsel değişimlere neden olmayacağı sonucunu çıkarabiliriz.

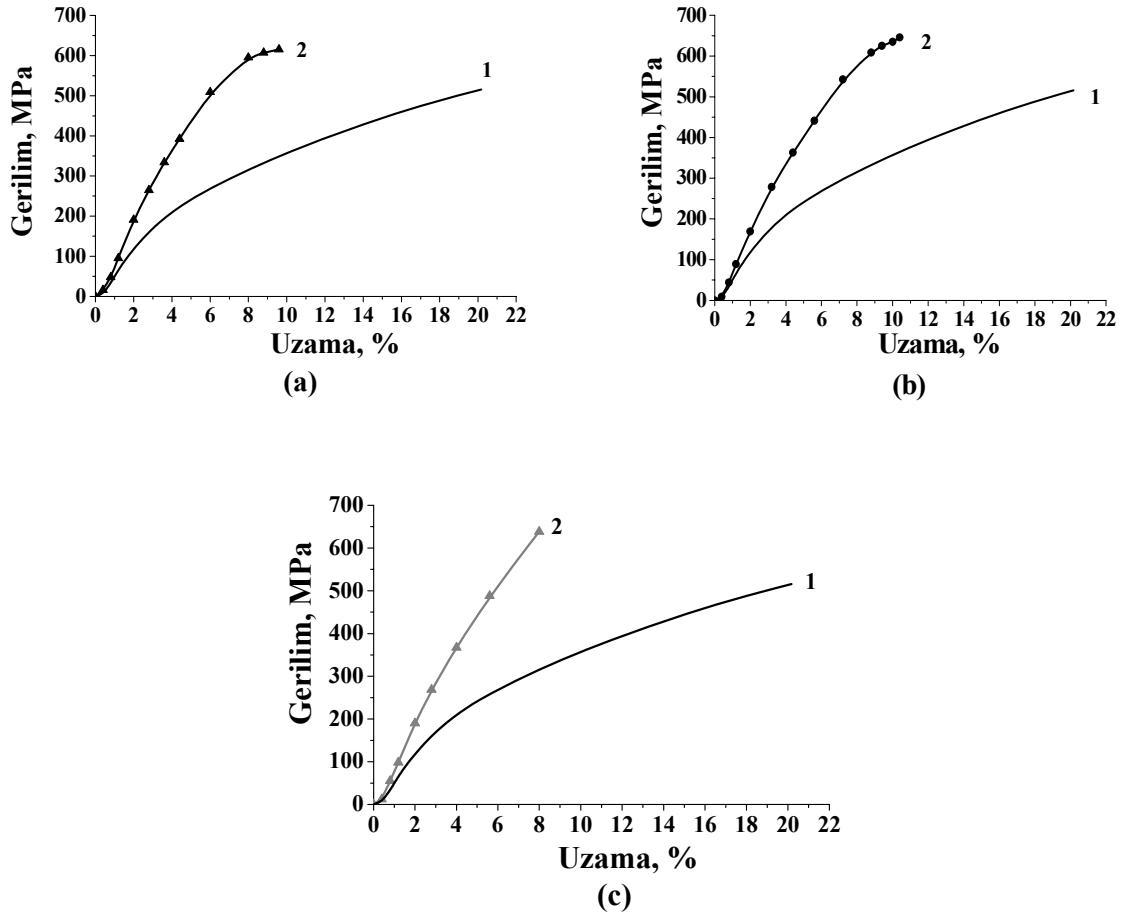


Şekil 3.47 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve 4 dk. iyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: a) $\epsilon_{iu}=\%1$; b) $\epsilon_{iu}=\%2$; c) $\epsilon_{iu}=\%8$; d) $\epsilon_{iu}=\%10$

Özellikle %8-10 gibi ilk uzama değerlerinin normalde gerilim-uzama bölgesinde akma bölgesinin ve yönlenmenin olduğu bölgeye düştüğünden, bu etki ile zincirlerin (amorf ve kristal bölgedeki) gerilip yönleneceği, dolayısıyla 2. uzamada gerilim-uzama eğrilerinde akma

geçişinin daha yüksek değerlerde başlamasına ve daha sonraki bölgede zincirler daha fazla açılarak fiberin parçalanması görülmektedir.

Artan ilk uzama değerleriyle şekil 3.48’de görüldüğü gibi gerilim-uzama eğrilerinin biçimi (şekli) önemli bir biçimde değişmektedir. Burada, eğriler şekil 3.45 ve 3.46’daki eğrilere benzemektedir ve çekme özelliklerindeki değişimler çizelge 3.29’da verilmektedir. Şekil 3.48 (a) ve (b)’de iki güçlü olmayan 1. akma geçişine ilaveten düşük uzamalarda çok zayıf 2. bir geçiş görülmektedir.



Şekil 3.48 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek fiberlerin (1) herhangi bir etki olmadan ve (2) farklı ilk uzama değerlerinde, 4 dk. gerilim relaksasyon ve bunu takiben 4 dk. İyileşme sürecinden sonra elde edilen fiberlerin oda şartlarında gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: a) $\epsilon_{iu} = \%14$; b) $\epsilon_{iu} = \%16$; c) $\epsilon_{iu} = \%19$

Daha büyük ilk uzama etkisiyle amorf ve kristal kısımlarda daha fazla zincir yönlenecek ve belki zayıf ya da düzensiz bölgelerde bazı kimyasal bağlar kırılacaktır. Bunun yanında zincirler arasındaki etkileşimlerin ve özellikle β -sayfa tabakaları içindeki H bağlarının kırılacağından dolayı 2. uzamada özellikle zayıf bir geçişin (2. geçiş) ortaya çıktığı

görülmektedir. Bu geçişin yine su etkisi olmayan durumlardakinden daha zayıf olması suyun hidrojen bağları dağılımını değiştirdiğinden beklide su molekülleri bazı bölgelerde H bağlarının yeniden oluşumuna katkı sağlamış olabilir.

Bunun yanında ilk uzamadan sonra özellikle ($\epsilon \approx 16-19$) gibi çok yüksek değerlerden sonra çok yönlendirme neticesinde, bir çok zincirin kırıldığını bu 1. geçişten (akma) sonraki bölgenin uzayamamasından anlayabilmekteyiz. Sonuçta daha fazla ilk uzama, yönlendirme daha fazla zincir parçalanmalarına neden olmuştur.

Bunun yanında, şekil 3.48 (c)'de görüldüğü gibi kırılmaya kadarki uzama değerine yakın yüksek uzama değerlerinden sonra 1. geçişin yok olduğunu görebilmekteyiz. Bu 1. geçiş yaklaşık $\epsilon \approx 8$ ve 590 MPa, yani kırılma gerilimine yakın değerlerde ortaya çıkmaktadır.

Bu geçişten sonra açılan zincirlerin daha fazla konformasyon değişimleri söz konusu olmadan hemen hemen parçalanma gerçekleşmektedir ve böylece kırılma ya amorf ya da özellikle kristalin bölgelerde, ana zincirlerdeki birçok kovalent bağın kırılması sonucunda meydana gelecektir. Çizelgeden, yapı çok düzenleneceği ve yönleneceği için, ilk (başlangıç) modülü arttığı fakat bu başlangıç modülü orijinal değerini yine de elde edememektedir.

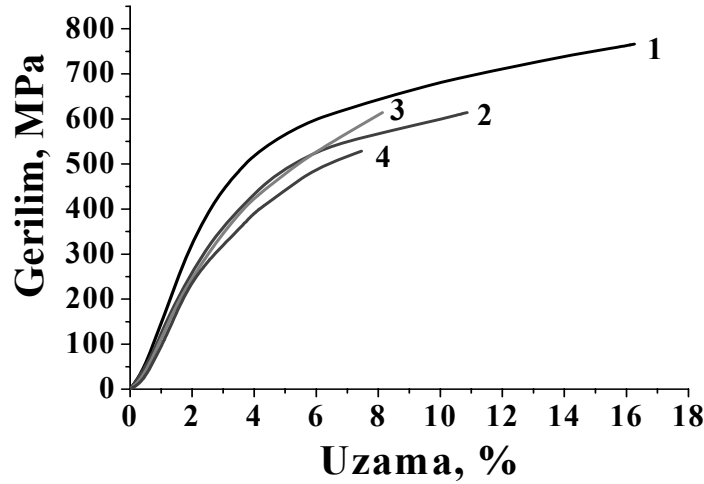
Çizelge 3.24 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek fiberlerin daha sonra oda şartlarında gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden sonra elde edilen mekanik değerleri

$\epsilon_{iu}, \%$	E_b, GPa	$\epsilon_{g1}, \%$	σ_{g1}, MPa	$\epsilon_{g2}, \%$	σ_{g2}, MPa	$\epsilon_k, \%$	σ_k, MPa
0	7,2	6,8	289 $\pm$ 0,3	-	-	20,2	515 $\pm$ 0,5
1	8,8	7,4	335 $\pm$ 0,2	-	-	20,0	516
2	9,5	5,2	314 $\pm$ 0,3			14,5	501 $\pm$ 0,5
8	9,9	6,9	498 $\pm$ 0,2			12,2	584
10	10,5	7,0	523 $\pm$ 0,3	-	-	12,1	626 $\pm$ 0,5
14	11,1	8,2	595 $\pm$ 0,5	2,4	227 $\pm$ 0,3	8,8	607
16	10,2	8,4	590	3,1	266 $\pm$ 0,5	10,4	646 $\pm$ 0,4
19	10,7			3,8	348 $\pm$ 0,5	8,0	638 $\pm$ 0,3

Bu ise aynı zamanda su moleküllerinin, yapıdaki hidrojen bağı dağılımını bozarak yapının rijitliğini zayıflatacağını göstermektedir. Bu ise yükleme işleminin yapının, su içinde tutulan fibere göreceli olarak, fiberin daha fazla yönlendirilmesine ve güçlü olmasına yardımcı olmasına rağmen suyun etkisinin tamamıyla yok olmadığını göstermektedir. Ancak, eğer çizelge 3.19 ve 3.24'deki değerleri karşılaştırsak, değerlerin ve grafiklerin değişim eğilimleri gerilim relaksasyon ve iyileşme deneylerinde çekme işleminin aynı karakterini gösterirken suyun çekme özelliklerine daha fazla etkili olduğunu görmekteyiz.

3.2.3 İpek fiberlerinin mekanik özelliklerine sıcaklığın etkisi

Su etkisine benzer olarak, sıcaklık etkisi ve ısıtma işlemi ipek fiberlerinin mekanik özelliklerini etkileyebilir ve bunun sonucunda çekme özellikleri değişir ve kötüleşir. Açık bir şekilde, bu tür fiberlerin günlük yaşantıda farklı sıcaklıklarda kullanılması ve bazen ipek kumaşı ya da diğer malzemelerin üretimi gibi endüstriyel süreçlerde yüksek sıcaklıklarda farklı sürelerde işlem göreceği çok açık olarak bilinmektedir. Böylece, ipek fiberlere sıcaklığın ve ısı etkisini anlamak bu tür fiberlerin böyle süreçlere maruz kalmadan önce bilinmesi bakımından oldukça önemlidir. Bunun yanında, uygun sıcaklıklarla ya da ısı ortamlarla uygun fiberleri seçmek için önemli olan çekme özelliklerinin farklı ısı ortamlarda nasıl değiştiğini araştırılmalıdır. Bundan dolayı, biz bu değişimleri incelemek ve anlamak için ipek fiberlerin (iplik ya da ikili filament şeklinde) gerilim-uzama eğrilerini sıcaklık işlemlerinden sonra ölçtük. İpek filamentleri farklı sıcaklıklarda test edildi ve sonuç gerilim-uzama grafikleri şekil 3.49'de ve çekme özelliklerindeki değişimler çizelge 3.25'de verilmiştir. Bu eğriler, örnek ısıtma kabini içindeyken kabinin arzu edilen sıcaklığa erişince örnekten elde edilmiştir. Kabin istenilen sıcaklığa çok kısa bir sürede eriştiği için, bu sıcaklık fiberi 30 sn-1 dk. Gibi kısa bir sürede etkili olduğu düşünülür. Genelde polimerlerde sıcaklık artarken kopmadaki uzama değerleri artarken, buradaki eğrilerden tamamıyla ters bir durum, yani sıcaklıkla kopmadaki uzama değerleri azalmıştır.



Şekil 3.49 Farklı sıcaklıklarda test edilen ipek filamentinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1) 20 °C; 2) 50 °C; 3) 80 °C; 4) 100 °C

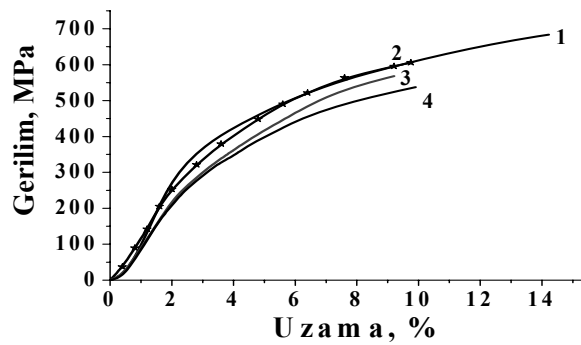
Şekilde, eğriler benzer tiptedirler fakat çizelge 3.25'de görüldüğü gibi çekme değerleri kötüleşmektedir. Burada, elastik olarak isimlendirilen 1. bölge daha düşük eğime sahiptir,

fakat başlangıç modülü $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de elde edilen göz önüne alındığında % 24 azalmaktadır. Benzer şekilde, artan sıcaklıkla kırılma gerilimi ve uzamada azalma görülmektedir. Yüksek sıcaklıklar ipek filamentlerin çekme özelliklerinde güçlü etkiler göstermektedir. Kırılmadaki uzama değeri $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki değeri düşündüğümüzde %50 azalmaktadır. Yükselen sıcaklık değerleriyle çekme özellikleri kötüleşmektedir. Bu da çok önemli bir sonuçtur, zira bu sıcaklıklarda çok kısa süre kalmasına rağmen filamentler çok fazla deforme olmuşlardır.

Çizelge 3.25 Farklı sıcaklıklarda test edilen ipek filamentinin mekanik özelliklerine ait değerlerdeki değişimler

$T, ^{\circ}\text{C}$	E_b, GPa	$\epsilon_a, \%$	σ_a, MPa	$\epsilon_k, \%$	σ_k, MPa
20	19,4	5,7	591	16,3	$766\pm 0,5$
50	14,1	5,1	494	10,9	$614\pm 0,5$
80	15	3,6	$398\pm 0,3$	8,1	$614\pm 0,5$
100	14,8	4,3	404	7,5	$528\pm 0,5$

Bu sonuçlardan, başlangıç modülündeki azalma ya da kayıp amorf bölgelerdeki zincirleri arasındaki hidrojen bağların zayıflamasına atfedilebilir. Bildiğimiz gibi amorf bölgelerde düzensiz zincirler ve zincirlerin düğüm noktaları vardır. İlk olarak, artan sıcaklıktan dolayı zincirlerin düğüm noktaları kolayca açılabilir ve eğrinin lineer kısmının eğimini azaltacak bazı hidrojen bağlarının kırılması meydana gelebilir. Bunlar ise ana zincirde bazı hidrojen bağların ve kimyasal bağların daha serbest amorf fazda moleküllerin titreşimsel hareketlerinde artmanın bir sonucu olarak kırılabileceğinden dolayı, fiberin daha düşük uzama değerlerinde kırılmasına neden olacaktır. Aynı zamanda kristal kısımlarında moleküllerin konumlarında sıcaklıktan dolayı kaymalar (bozulmalar) görülebilir ve artan uzamayla zincirler daha fazla parçalanacaktır.



Şekil 3.50 Farklı sıcaklıklarda test edilen Bursa ipek fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1) $20\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2) $50\text{ }^{\circ}\text{C}$; 3) $80\text{ }^{\circ}\text{C}$; 4) $100\text{ }^{\circ}\text{C}$

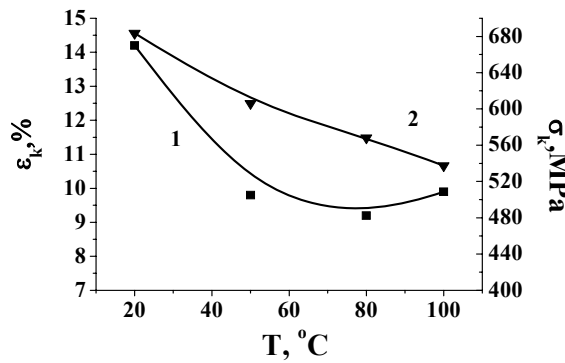
Benzer şekilde, yüksek sıcaklıklarda iplik şeklindeki (birden fazla filament içeren) fiberlerinde aynı ya da benzer özellikler gösterip göstermediğini incelemek amacıyla, Bursa ve Azerbaycan ipek fiberlerini farklı sıcaklıklarda test edilmiştir. Bursa ipek fiberlerin farklı sıcaklıklarda elde edilen gerilim uzama eğrileri şekil 3.50’de ve çekme özelliklerindeki değişimler çizelge 3.26’da verilmiştir.

Çizelge 3.26 Farklı sıcaklıklarda test edilen Bursa ipek fibelerin çekme değerlerindeki değişimler

T, °C	E _b , GPa	ε _a , %	σ _a , MPa	ε _k , %	σ _k , MPa
20	17,1	4,8	460	14,2	683±0,5
50	14,0	5,2	470±0,3	9,8	606
80	12,7	4,9	411	9,2	568±0,3
100	14,1	4,9	392±0,3	9,9	537±0,5

Görüldüğü gibi çekme özelliklerindeki kötüleşmenin dışında gerilim-uzama eğrilerinin karakterlerinde çok fazla bir değişim yoktur. Tekrar, başlangıç modülü %18 civarında azalmakta ve akmadaki uzama ve gerilim değerleri %5 ve 400 MPa civarındadır. Daha güçlü etki kırılmadaki uzama değerlerinde görülmektedir.

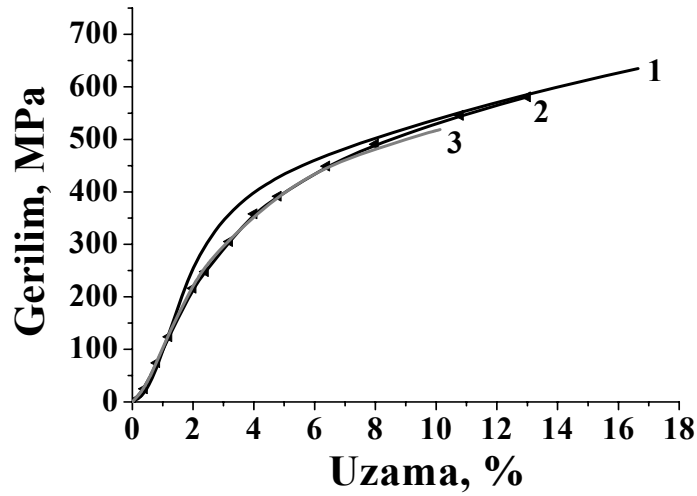
Şekil 3.51’de görüldüğü gibi artan sıcaklıkla kırılma geriliminin azaldığı görülmektedir. Aynı zamanda esneklikte azalmaktadır. Bu ise ipek fiberlerinin ısı yıpranmasına uğradığını göstermektedir. T=100 °C’de ölçülen fiberi göz önüne aldığımızda, kırılma gerilimi %30 azalmaktadır. Kırılmadaki uzama değerinde azalma ipek filamentinde olduğu kadar yüksek değildir, çünkü iplik şeklindeki fiber yüklemeye kolayca zarar görebilecek birçok filamentten oluşur.



Şekil 3.51 Bursa ipek fiberlerinin kopma uzaması (1) ve gerilimi (2) değerlerinin sıcaklığa bağlı değişim eğrileri

Kırılmayan filamentler mono filamentlerin (ikili olarak kozadan açılan) kırıldığı noktadan daha yüksek kırılma noktasına kadar uzamaya devam edebilirler. Bu kırılmayan filamentler aynı zamanda örneği ikili filamentten daha güçlü yapmaktadır. Bu ise kırılma gerilimlerdeki azalmaların karşılaştırılmasından görülmektedir.

Diğer ipek fiberi Azerbaycan ipek fiberleri şekil 3.52’de görüldüğü gibi, çekme değerlerinde benzer değişim eğilimi göstermektedir. Çizelge 3.27’de Azerbaycan ipek fiberlerin çekme özelliklerindeki değişimler verilmektedir.



Şekil 3.52 Farklı sıcaklıklarda test edilen Azerbaycan ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1) 20 °C; 2) 50 °C; 3) 100 °C

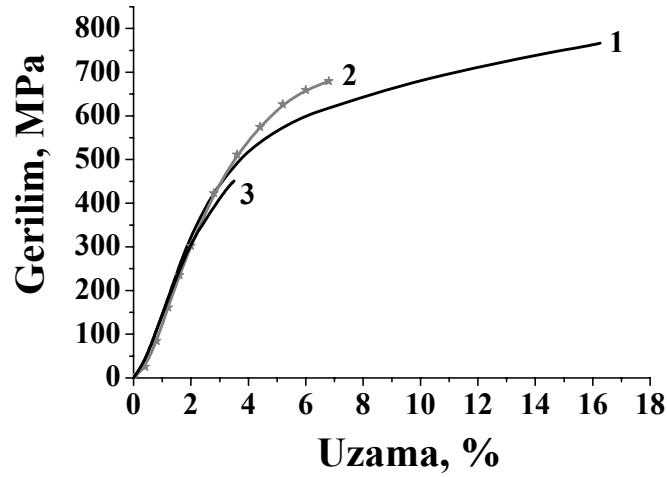
Sonuçta, bu sıcaklıklar örneklerin kırılmadaki uzama değerini diğer değerlerden daha fazla düşürmekte ve genelde çekme özelliklerini etkilediğini görmekteyiz. İpek iplikleri için ortak bir sonuç olarak, T=100 °C’deki değerlerle karşılaştırıldığında genelde %10 uzama değerinde kırılıyorlar ve bu kırılmadaki uzama değerleri yaklaşık %30 azalmaktadır ve kırılma gerilimi ise %20 civarında azaldığı görülmektedir.

Bildiğimiz gibi, fiberler yüksek sıcaklıklara sadece kısa sürelerde maruz kalmazlar aynı zamanda uzun sürede maruz kalabilirler. Yüksek sıcaklıklarda ısıtmadan dolayı özellikle ipek fiberlerin çekme özelliklerindeki değişimleri görmek için, fiberler farklı bir iki sıcaklık değerinde bir kaç saat ısıtılmış ve daha sonra çekme testleri yapılmıştır.

Şekil 3.52 farklı sıcaklıklarda 3 saat ısıtılan ipek filamentinin gerilim-uzama eğrilerini göstermektedir. Çekme özelliklerindeki değişimler ise çizelge 3.28’de verilmektedir. Burada, ipek filamentine aynı süre için termal etki verilmektedir.

Çizelge 3.27 Farklı sıcaklıklarda test edilen Azerbaycan ipek fiberlerinin çekme özelliklerine ait değerlerin değişimleri

T, °C	E _b , GPa	ε _a , %	σ _a , MPa	ε _k , %	σ _k , MPa
20	15,9	4,9	431,2	16,7	635±0,4
50	11,3	5,3	409,8	13,0	581
100	12,5	4,7	386	10,1	519±0,4



Şekil 3.53 Farklı sıcaklıklarda aynı sürelerde ısıtılan ipek filamentinin gerilim-uzama eğrileri: 1-orijinal örnek; 2- 105 °C’de 3 saat, 3-180 °C’de 3 saat ısıtılan fiber

Açık bir şekilde, ısıtma sıcaklığı arttığı zaman, ipek filamenti daha fazla bozulup, parçalanmakta olduğu görülmektedir. Burada, 105 °C sıcaklığı yapıda bulunan su moleküllerinin buharlaşabileceği bir sıcaklık olarak seçilmiştir. Görüldüğü gibi, bu sıcaklık değerinde örnekler şekil 3.49’deki gibi kısa süre tutulursa, etkinin farklı olduğunu görmüştük. Burada, iki işlem yani su moleküllerinin buharlaşması ve ısı yıpranması T=105 °C’de uzun süre tutma işleminde meydana gelecektir.

Şekilde görüldüğü gibi, ilk olarak su molekülleri makromoleküllerin göreceli olarak birbirleri üzerinden kolayca kaymasını sağlayan plastikleştirici etkiyi kaldırarak yapıyı daha güçlü yapar. Fakat, ikinci işlem ise özellikle amorf bölgelerde zincirler daha düzensiz olduğu için, amorf bölgelerdeki β-zincirlerde moleküllerin termal titreşimlerini bozan süreçtir. Bunun yanında β-kristal bölgelerinde de titreşim enerjilerinin artması söz konusudur.

Bilindiği gibi, 100 °C’ye ısıtma, Rigueiro vd. (2002)’nin gösterdiği gibi 3.1 kJ/mol’lük bir ısı enerji sağlamaktadır. Bu değer ise 10 kJ/mol mertebesinde olan tipik hidrojen bağı enerjisinden daha azdır. Böylece, 105 °C’ye ısıtma moleküllere 3,14 kJ/mol’ lük bir enerji

sağlar ve hidrojen bağları dağılımlarını anlamlı bir şekilde bozar.

$T=105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat ısıtma işlemi, özellikle amorf bölgelerde β -zincirlerinin titreşimsel hareketlerinde artmanın bir sonucu olarak bazı hidrojen bağlarını bozmak ya da yok etmek için yeterince fazla bir zamandır, çünkü amorf bölgede zincirler göreceli olarak daha serbesttirler. Bu zincirler çok daha serbest olacaktır ve diğer komşu zincirleri etkileyecek ve bazı zincirlerin kırılmasına neden olacaklardır. Bu kırılan zincirler daha düşük uzama değerlerinde örneğin kırılmasına ve parçalanmasına neden olacaktır. Parçalanmaya kadar bazı daha güçlü zincirler (özellikle kristal bölgelerde) uzamaya devam eder ve fiber sonuçta küçük bir akma bölgesine sahip olur.

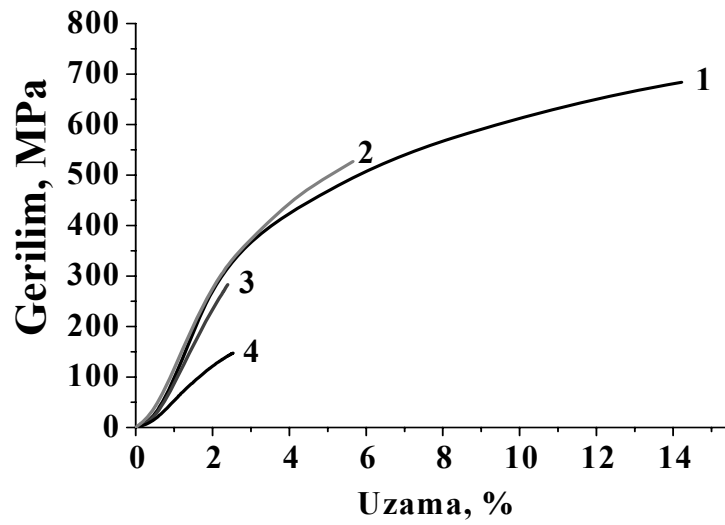
Çizelge 3.28 İpek filamentlerin farklı sıcaklık işlemlerinden sonra çekme özelliklerine ait değerlerin değişimleri

İşlem	E_b , GPa	ϵ_a , %	σ_a , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
Orijinal filament (etkisiz)	19,4	5,7	591	16,3	$766\pm 0,4$
$105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat ısıtma	18,5	4,6	$587\pm 0,5$	6,9	674
$180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat ısıtma	17,6	-	-	3,5	451

Benzer şekilde, $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat ısıtıldıktan sonra elde edilen 3 numaralı eğri akma bölgesinin dışında hemen hemen benzer özellikler gösterir. Farklı sıcaklıklarda aynı sürede (3 saat) ısıtılmasına rağmen, $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' de ısıtma $3,76\text{ kJ/mol}$ ' lük bir ısı enerjisi sağlar ve bu enerji yapıdaki daha fazla hidrojen bağlarının bozulmasına ve parçalanmasına neden olur. Biz artan sıcaklık değerinin moleküllerin titreşimsel hareketlerine etkilerden dolayı konformasyonlarında düzensizliklere neden olacağı ve zincir kısımlarını daha hareketli yapacağını düşünmekteyiz. Bundan dolayı, ısıtma etkisi ile moleküllerin yönelimi değişecektir. Ancak, sürpriz bir şekilde sıcaklığı arttırmak rijitliği ve başlangıç modülünü çok fazla değiştirmemektedir. Fakat, çizelge 3.28'de görüldüğü gibi başlangıç modülünde küçük bir azalma vardır. Kırılmadaki uzama değerleri, diğer taraftan, önemli ölçüde azalmaktadır, çünkü sıcaklık arttığı zaman daha fazla hidrojen bağlarını bozmakta ve daha düzensiz ve daha hareketli amorf bölgelerdeki zincirlerin kırılmasına neden olmaktadır. Bunun yanında göreceli olarak kristal bölgelerde de birçok β -sayfaların bozulacağı ve zincirleri kırılacağı da düşünülmektedir. Sonuçta, fiber daha az kırılma uzaması değerinde kırılabilir.

Bu ise ısıtma etkisiyle birçok yapısal bölgelerin zarar görerek yapının ısı parçalanmaya uğramasından dolayı zincirlerin artık yönlenmeden uzam etkisiyle düşük uzamalarda fiberin kopmasına neden olmaktadır.

Bu etkiye benzer olarak, ısıtma işlemi süresinin fiberin çekme özelliklerine etkisini ve ısı işlemini takiben su içine daldırılan fiberlerin mekanik özelliklerinde ne tür değişimler olacağını görmek için Bursa ipek fiberleri incelenmiştir ve elde edilen gerilim-uzama eğrileri şekil 3.54’de verilmiştir. Bu şekilde, ısıtma süresi artarken, hem gerilim-uzama eğrileri hem de çekme özelliklerindeki değişimler oldukça farklıdır. Çekme değerlerinde meydana gelen değişimler çizelge 3.29’de görülmektedir. şekil 3.54’de 2. eğride ipek örneği, zayıf bir akma noktasına ve çok ileri gitmeyen bir bölgeye sahiptir. Bu ise, amorf bölgede birçok hidrojen bağının ve ana zincirler de bazı kimyasal bağların kırılmalarından ve kristalin fazda ise bazı hidrojen bağların bozulmasından dolayı olabilir.



Şekil 3.54 Farklı işlemlerden sonra test edilen Bursa ipek fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: 1- orijinal örnek; 2- 180 °C’de 3 saat ısıtma; 3-180 °C’de 12 saat ısıtma; 4-180 °C’de 12 saat ısıtıldıktan sonra 1 saat su içinde bekletme

Birçok hidrojen bağı, moleküllerin titreşimlerinin ısıtma etkisinden dolayı artması neticesinde bozulabilir ya da kırılabilir. Bunun yanında, ısıtma zamanını arttırmak yapıda şiddetli değişim ve hasara neden olduğu görülmektedir.

Zincirlerin birçok kısmı ve hidrojen bağlarının kırılması sonucunda fiberin herhangi bir akma bölgesi göstermediği fark edilmektedir. Hatta fiber 1. lineer gibi düşünülen bölgeyi bile tam göstermemektedir (3 numaralı eğri). 4 numaralı eğride, bütün çekme özelliklerin önemli bir şekilde değiştiğini görmekteyiz. Biz bunu, sadece su içine daldırılmış eğriyle karşılaştırsak, ısıtma işleminden sonra su işlemi çekme özelliklerini daha iyi bir hale getirememekte yani iyileştirememektedir. Bu ise, ipek ipliği örnekleri ısıtıldığı zaman onların şiddetli bir şekilde

hasara uğradığını ve ısı parçalanması olduğunu göstermektedir. Bu eğri, $T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saat ısıtmadan sonra elde edilen eğrinin başlangıç modülünün hemen hemen yarısı değerini vermektedir. Biz özellikle yüksek sıcaklıkta uzun süre ısıtma neticesinde ipek fiberinin yapısının büyük bir kısımda ısı parçalanmasına sahip olduğu ve dolayısıyla daha sonraki su içinde bekletildikten sonra fiberin kopma uzaması değerinde bir farklılık oluşmadığı görülmüştür.

Çizelge 3.29 Bursa ipek fiberlerin farklı sıcaklık ve su işlemlerinden sonra çekme özelliklerine ait değerlerin değişimleri

İşlem	E_b , GPa	ϵ_a , %	σ_a , MPa	ϵ_k , %	σ_k , MPa
Orijinal fiber (etkisiz)	17,1	4,8	460	14,2	$683\pm 0,5$
$T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 3 saat ısıtma	15,2	3,1	$383\pm 0,5$	5,7	$527\pm 0,5$
$T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saat ısıtma	14,4	-	-	2,4	283
$T=180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 12 saat ısıtıldıktan sonra 1 saat su içinde bekletme	7,7	1,9	113	2,5	$148\pm 0,5$

Bu ise yapının gerçekten parçalandığını göstermektedir. Isı etkisinden sonra düzenli olarak uzayacak, yönlenecek zincir kısımlarının hemen hemen çok az olduğundan dolayı su etkisinden sonra da ilk lineere benzer bölge dahi tam olarak oluşamamaktadır. Çünkü ilk lineer gibi olan bölgenin oluşumunsa makromolekül zincirlerindeki moleküllerin bağ açılarının çok az değişimleriyle özellikle H bağlarının da bu bölgenin rijitliğine katkıda bulunduğunu düşünmekteyiz. Dolayısıyla bu bölge sıcaklık ve su etkisinden sonra hemen hemen yok olmuştur. Yine de burada suyun plastikleştirici etkisi yani var olan makromolekül zincirlerinin, β -sayfa tabakalarının arasına ilerleyerek sayflar arasındaki etkileşimleri zayıflatarak bu birimlerin (sayfa yapıları ve segmentler) daha kolay birbirleri üzerinden kaymalarına yol açar. Neticede zincirler arasındaki karşılıklı etkileşimler zayıflamış olur.

Bu sonuçlardan, ipek fiberlerini yüksek sıcaklıklarda ısıtma işleminin hem gerilim-uzama eğrilerinde hem de çekme özelliklerinde önemli değişimlere neden olacağı, diğer taraftan yüksek sıcaklıklarda uzun süre ısıtmanın fiziksel (mekaniksel) özelliklerde çok daha güçlü etkilere neden olduğu sonucuna varabiliriz. Burada, hatta $T=105\text{ }^{\circ}\text{C}$, yani su moleküllerinin uzaklaştırılması (buharlaştırılması) için düşünülen sıcaklık değerinin de eğer ısıtma süresi yeterince uzun olursa güçlü bir etki yaptığı görülmüştür. Bunun yanında, ısıtma işleminden sonra tekrar su içinde tutma işlemi, çekme özelliklerinde çok önemli değişimlere neden olmuştur. Fakat fiberin mekanik özelliklerini iyileştirememiştir.

3.3 İnfrared Spektroskopisi Metodu ile Yün ve İpek Fiberlerinin Yapısındaki Değişimlerin İncelenmesi

Fiberlerin yapısındaki değişimlerin belirlenmesinde ve analizinde kullanılan metotlardan bir tanesi Fourier transformu infrared spektroskopisidir. İnfrared spektroskopisi, bir molekülün atomlarının titreşim enerjilerindeki değişimlere dayanan bir tekniktir. FT-IR spektroskopisi metodu örneklerin farklı bileşenlerinin miktarlarının ölçülmesinde kullanılabilir. Spektrumları işleme ve incelemenin bazı metotları vardır, fakat bunların hepsi Beer-Lambert yasasına dayanmaktadır (Stuart B., 1996). Beer-Lambert yasası teorik olarak türetilebilir ve bütün elektromanyetik radyasyona uygulanabilir. Bir örneğin absorbansı ya da gelen radyasyonu soğurması aşağıda gösterildiği gibi örneğin kalınlığı ve konsantrasyonu ile doğru orantılı olduğu bilinmektedir.

$$A = \epsilon cl \quad (3.1)$$

Burada A, örneğin absorbansını, c konsantrasyonu ve l ise optik yol (uzaklık)'dır. Orantı katsayısı genellikle ϵ ile verilir ve molar absorblanma (yutulma) ya da ekstinksiyon katsayısı olarak isimlendirilir.

Absorbans, örneğe gelen (giren) ışığın şiddetinin (I_0) ve örnekten iletilen (geçen) ışığın şiddetinin (I), logaritmaları arasındaki farka eşit olup aşağıdaki gibi gösterilebilir:

$$A = \log_{10} I_0 - \log_{10} I = \log_{10} (I_0 / I) \quad (3.2)$$

Benzer şekilde absorbans,

$$D = \epsilon cl = \log_{10} (I_0 / I) \quad (3.3)$$

Olarak yazılır. İletim (geçirgenlik) ise aşağıdaki ilişki ile verilir:

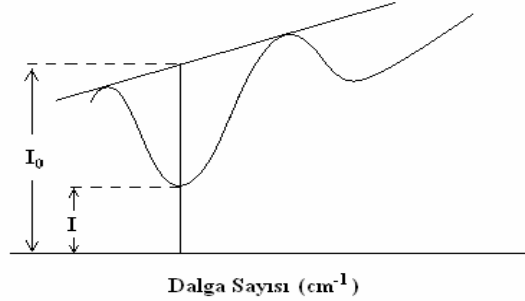
$$T = I / I_0 = 10^{-\epsilon cl} \quad (3.4)$$

$$A = -\log_{10} (I / I_0) = -\log_{10} T \quad (3.5)$$

Bu absorbans, şekil 3.55'de görüldüğü gibi absorbans bandının her iki tarafındaki minimumları birleştiren bir düz çizgi belirleyerek, düşey eksen de tepenin en alt ucundan (orta noktasından) yüksekliğini (I), ve bu doğrultuda diğer düz çizginin kesişmesinden elde edilen yükseklik (I_0) değerleri kullanılarak hesaplanır.

Protein zincirlerinin amit gruplarının karakteristik bantları amit bantları olarak

isimlendirilirler. Amit A, amit B ve amit I-VII olarak isimlendirilen 9 tane amit bantı vardır. Bunlar çizelge 3.30’da gösterilmiştir. Farklı konformasyonlara sahip polipeptid zincirlerinden oluşan yün ve ipek fiberleri infrared spektrumlarında böyle amid bantlarına ilaveten diğer bazı bantlar da gözlenir.



Şekil 3.55 Düz çizgi metodu

1700-1500 cm^{-1} bölgesi amit I ve amit II titreşimleri bölgesidir. Amit I, CONH biriminin peptit karbonil gerilmesi titreşimi ile CN- faz dışı (asimetrik) gerilmesinin bileşimine ilaveten NH bükülmesinden gelen küçük bir katkıdan oluşmaktadır. Diğer taraftan, amit II modu ise başlıca düzlem içinde NH bükülmesi ve CN gerilmesinden gelen katkılarla oluşmaktadır.

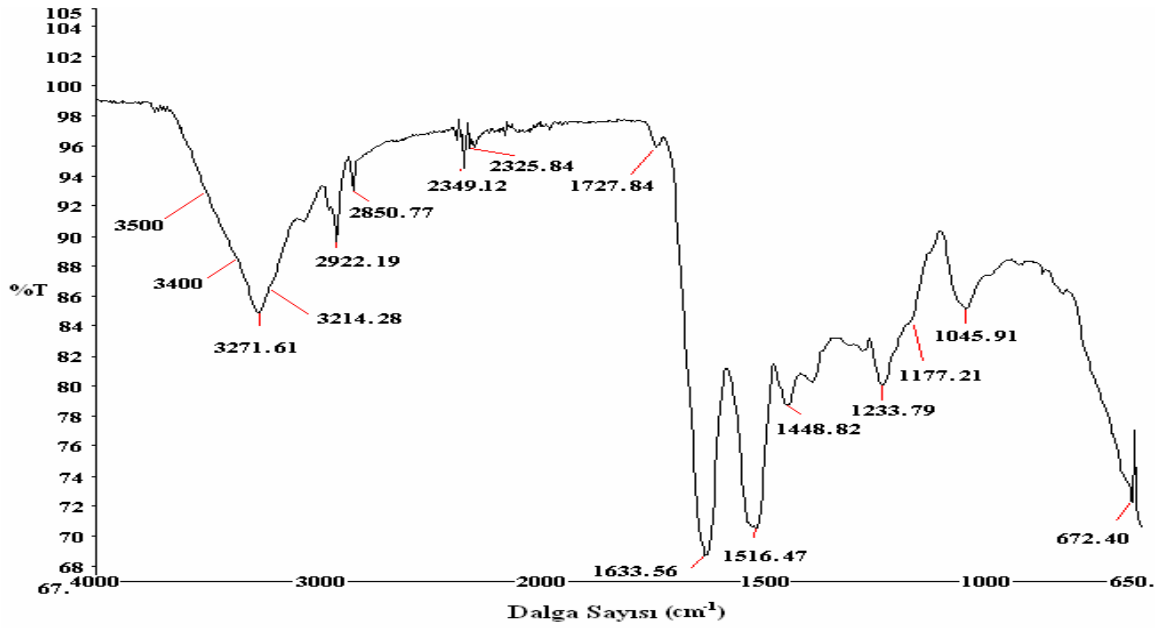
Çizelge 3.30 Proteinlerin karakteristik infrared amit bantları (Stuart B., 1996)

Bantın Adı	Yaklaşık frekansı (cm^{-1})	Titreşimin Doğası
A	3300	N-H gerilmesi
B	3110	Overtonlar (2*Amit II)
I	1653	%80 C=O gerilmesi; %10 C-N gerilmesi; %10 N-H bükülmesi
II	1567	%60 N-H bükülmesi; %40 C-N gerilmesi
III	1299	%30 C-N gerilmesi; %30 N-H bükülmesi; %10 C=O gerilmesi; %10 O=C-N bükülmesi; %20 diğer
IV	627	%40 O=C-N bükülmesi; %40 diğer
V	725	N-H bükülmesi
VI	600	C=O bükülmesi
VII	200	C-N dönmesi (torsion)

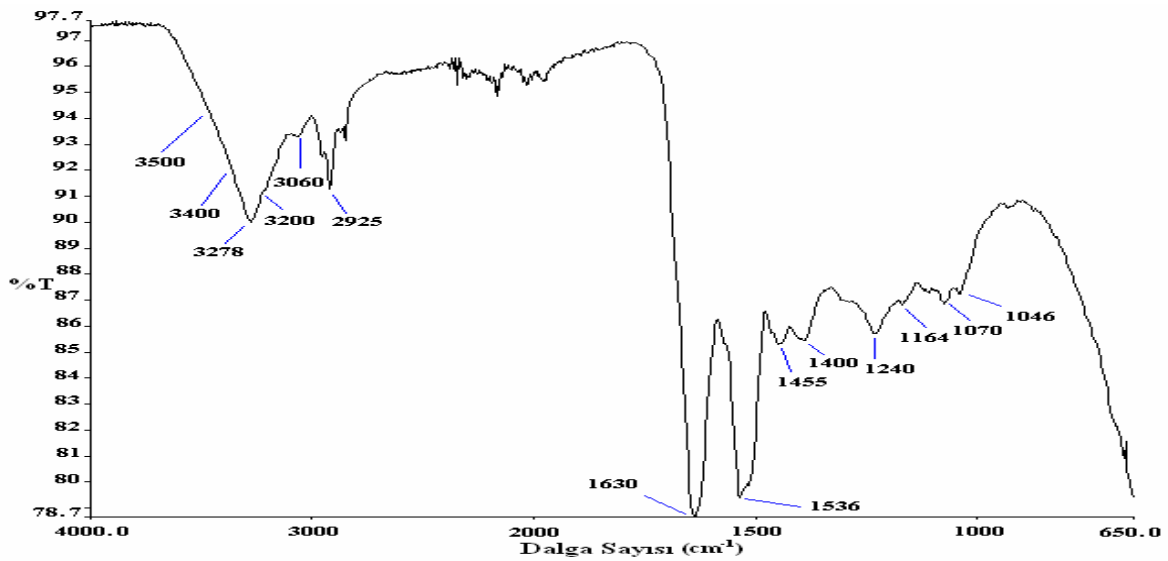
Farklı işlemlerden sonra ipek ve yün fiberlerin spektrumlarında bu bantların ve diğer gözlenen bantların absorbanlarında gözlenen değişimleri incelemek, yapısal değişimleri anlamak ve bizim daha önceden elde ettiğimiz gibi mekanik özelliklerdeki değişimlerle karşılaştırmak için oldukça önemlidir.

Siyah yün fiberleri ve Karadeniz yün fiberlerinin orijinal (oda şartlarında) FT-IR spektrumları ve yaklaşık dalga sayıları şekil 3.56 ve 3.57’de verilmiştir.

Görüldüğü gibi bu farklı 2 yün fiberi benzer spektruma sahiptir. Burada, amit I, II, ve III bantları yaklaşık olarak sırasıyla 1630 cm^{-1} , 1516 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. 3200 cm^{-1} civarında çok zayıf bir tepe (omuza) sahip olan 3277 cm^{-1} ’deki şiddetli bant hidrojen bağlarıyla bağlı NH gruplarının karakteristik amit gerilmeleridir.



Şekil 3.56 Siyah yün fiberin oda şartlarında ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; %65 B.N) FT-IR spektrumu



Şekil 3.57 Karadeniz yün fiberin oda şartlarında ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; %65 B.N) FT-IR spektrumu

3200 cm^{-1} civarında gözlenen zayıf bant güçlü hidrojen bağlı NH gruplarına atfedilir ve 3278 cm^{-1} 'deki bant ise zayıf H bağlı NH gruplarının titreşimlerine atfedilir (Kvaratskheliya, 2001). Bu aynı zamanda amit A'nın hafifçe kayması (yer değiştirmesi) anlamına da gelebilir. Bu bantlara ilaveten, serbest NH grupların gerilmelerine atfedilen (hidrojen bağlı olmayan NH grupları) 3400 cm^{-1} civarında zayıf bir bant vardır.

Bu banda yakın, O-H titreşimine atfedilen geniş bant, zayıf olarak 3500 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. Suyu ait olan bu bant tam olarak açık bir şekilde görülmemekte fakat biz onu bu bölgede olduğunu düşünmekteyiz. Bu bantların absorbanslarından, moleküller arası etkileşmenin bir değeri ya da derecesi, aşağıda görüldüğü gibi, güçlü hidrojen bağlı NH grupların absorbanslarının, zayıf H bağlı NH grupların absorbansına oranı olarak:

$$d = \frac{D_{(\text{güçlü H bağlı N-H})}}{D_{(\text{Zayıf H bağlı N-H})}} = \frac{D_{3200}}{D_{3278}} \quad (3.6)$$

Yazılabilir. Burada, d hidrojen bağlanmanın derecesi olarak adlandırılır.

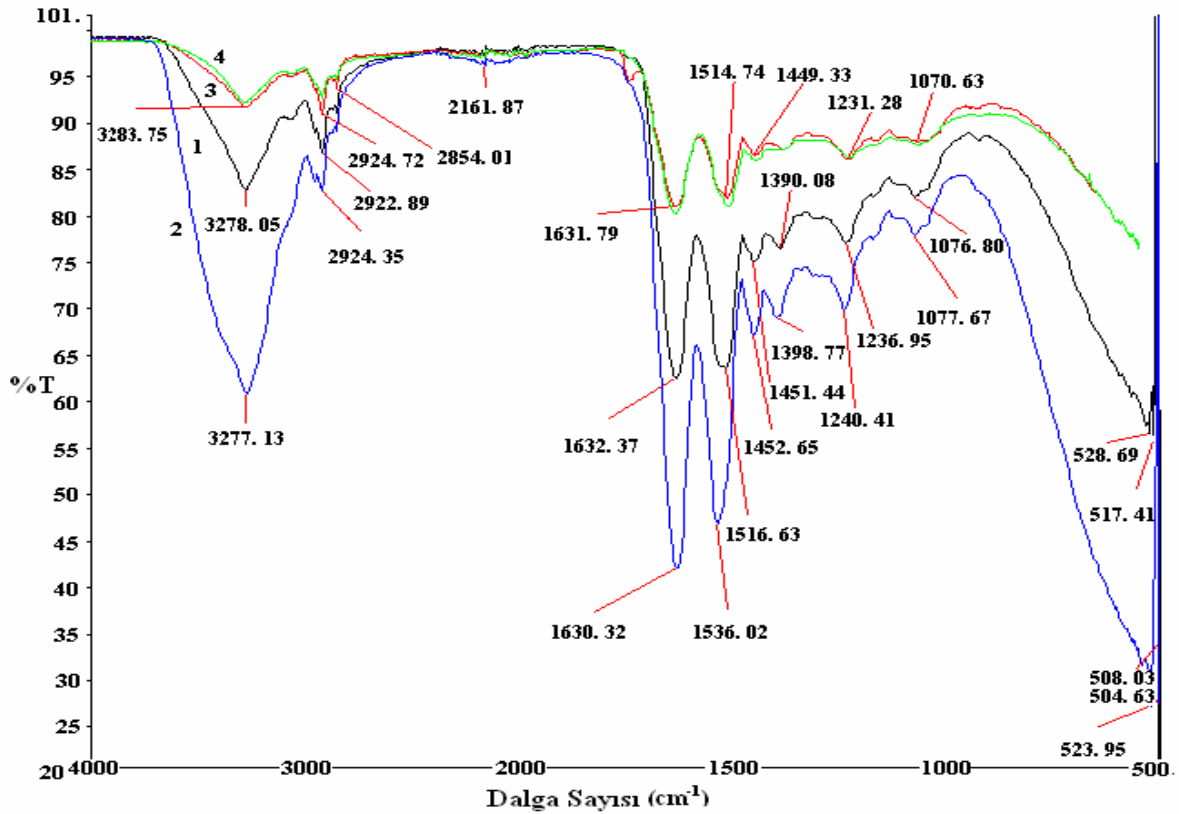
Yaklaşık 3300 cm^{-1} 'de helise ait bantlar (keratin proteininin α -helise atfedilen titreşimler) protein yapısında düzenli bölgelerle ilgilidir (Pielesz vd., 2000). 1390-1410 cm^{-1} 'de görülen band simetrik $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ açılı bükülmesine atfedilir (Taddei vd., 2003, Monti vd., 2001) ve 1445-1460 cm^{-1} civarında gözlenen bir diğer bant ise CH_2 makas hareketi (açılı bükülmesi) moduna atfedilmektedir (Kuvartskheliya, 2001, Monti vd., 2001; Taddei vd., 2003).

Bu bantlar çoğunlukla amino asitlerin yan zincirleriyle ilgilidir. 2120 cm^{-1} 'deki küçük bir bant ise su titreşimlerinin bir bileşiminden dolayı kaynaklanmaktadır (Lyman vd., 2001).

Spektrumlarda görüldüğü gibi, 1045 cm^{-1} 'deki band ise sisteik asit kalıntılarının sülfonik asit gruplarının ya da sulfonatın simetrik $\text{S}=\text{O}$ gerilme titreşimlerinden dolayıdır ve asimetrik sulfonat $\text{S}=\text{O}$ gerilmesi titreşimleri 1175-1188 cm^{-1} 'de gözlenir (Strassburger J., 1985). Bu bant, sistein amino asit kalıntıları arasında disülfid bağlarının kükürt atomları tarafından oluşturulan oksitleşme reaksiyonunun bir sonucudur. Bu reaksiyonlar süresince sisteik asit kalıntıları ($\text{Cys} - \text{SO}_3^-$) üretilir (Pielesz vd., 2000). 1740 cm^{-1} civarında, amit I'in omuzlarında gözlenen bandın doğasını (orijinini) tam bilmemekteyiz. Bazı yazarlar (Taddei vd., 2003) bu bantı anhidritler için yünde en önemli reaktif kısımlar olan serin, tironin ve tirozinin hidroksi gruplarına atfetmektedirler. Bu bant bu tür moleküllerin oksitleşmesinden dolayı olabilir. Aynı zamanda bu, serbest radikalli reaksiyonlar ile ana zincirin kırılmasının bir sonucunda, $\text{C}=\text{O}$ gruplarının titreşiminden kaynaklanabilir.

İnfrared spektroskopisi ile yapıdaki değişimleri görebilmek için, fiberler farklı sıcaklık, uzama ve su işlemlerine maruz bırakıldı ve sonra FT-IR spektrumları elde edildi. Şekil 3.58 farklı sıcaklık ve su işleminden sonra siyah yün örneğinin spektrumlarını göstermektedir.

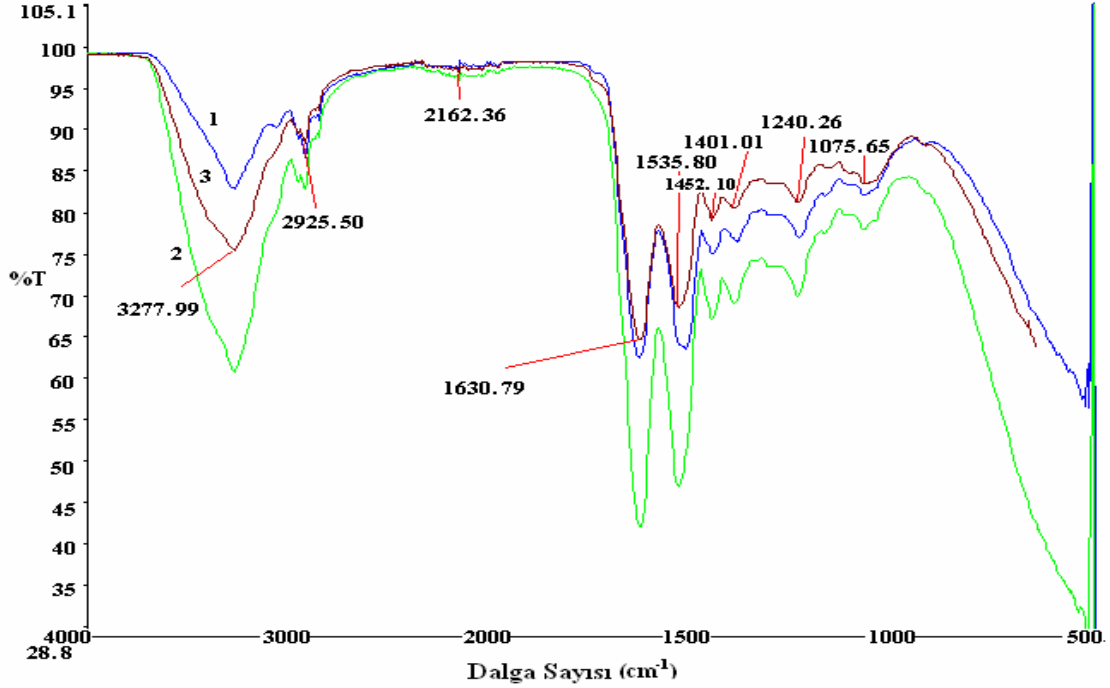
Burada gördüğümüz gibi, bantların absorbanslarında önemli değişimler görülmektedir ve bu değişimler polimer zincirlerin arasındaki etkileşimleri ve yapısal değişimleri incelememize yardımcı olacaktır. Burada, amit III, nem miktarı, oksitleşme derecesini ve diğer absorbansları hesaplamada standart bant olarak seçilmiştir. Siyah yün fiberlerin 20 °C ve 95 °C su içinde tutulduktan sonra elde edilen spektrumları şekil 3.59’da verilmektedir. Sıcak su içinde fiberin yapısına uzamanın etkisini görmek için siyah yün fiberi 95 °C su içinde yaklaşık %30-35 uzatıldıktan sonra spektrum elde edilmiştir. Bu spektrumlar şekil 3.60’da verilmiştir.



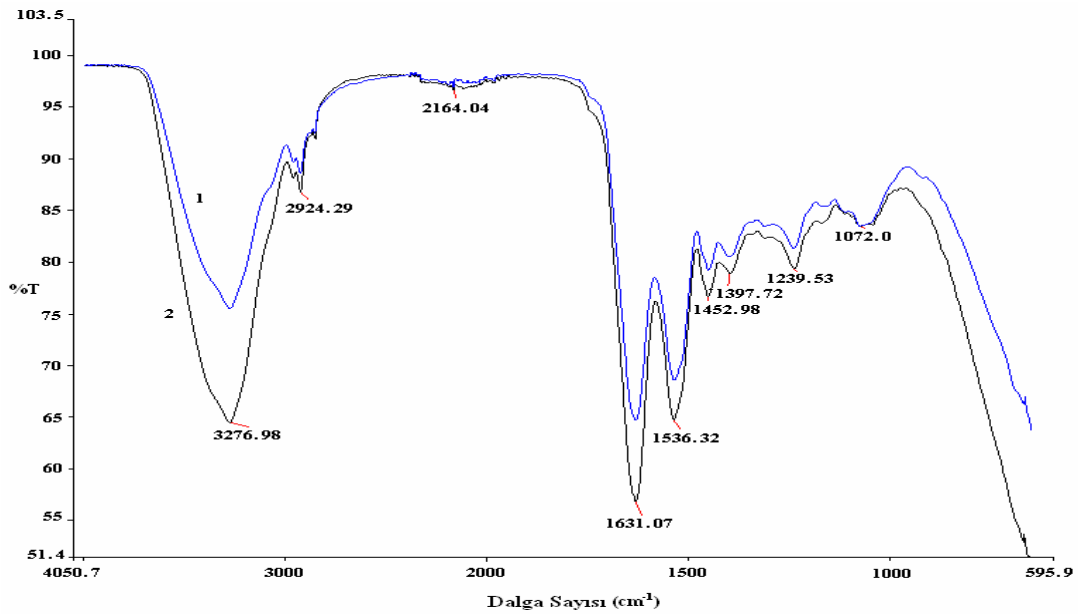
Şekil 3.58 Siyah yün fiberlerin FT-IR spektrumları: 1- işlem görmemiş (kontrol) fiber; 2- 1 saat, T=20 °C’de su içinde tutulmuş fiber; 3- T=105 °C’de 3 saat ısıtılmış fiber; 4- T=180 °C’de 3 saat ısıtılmış fiber

Çizelge 3.31’den, fiber su içine daldırıldığı zaman, nem miktarının fazla miktarda arttığı fark edilmektedir. Fakat hidrojen bağlanma derecesi (etkileşme derecesi) artmaktadır. Bu ise, ilk olarak düzensiz bölgelerde yani amorf fazlardaki amit bağların NH gruplarıyla bazı su moleküllerin hidrojen bağı etkileşmesine sahip olduğunu göstermektedir. Bunun yanında bazı

su molekülleri ise mikrofibriller arasına ilerleyerek hidrojen bağı oluşumuyla moleküller arası etkileşimleri değiştirebilir. Hidrojen bağlarının oluşumunun artımıyla, daha önceden H bağı oluşumuna katkıda bulunmamış zayıf ve güçlü H bağı NH grupların absorbanlarını su molekülleri arttırmaktadır. Bu ise çizelgedeki oranlardan görülmektedir.



Şekil 3.59 Siyah yün fiberlerin FT-IR spektrumları: 1- işlem görmemiş fiber; 2- 20 °C’de su içinde 1 saat tutulmuş fiber; 3- 95 °C’de su içinde 1 saat tutulan fiber



Şekil 3.60 Siyah yün fiberlerin FT-IR spektrumları: 1- 95 °C su içinde tutulan fiber; 2- 95 °C’de su içinde %30-35 uzatılmış (gerilmiş) fiber

Bu zayıf ve güçlü H bağı NH gruplarındaki artımlar bizim daha önceden su içinde tutulan fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinde gözlenen 2 geçişi açıklayan düşüncelerimizi desteklemektedir. Burada, çizelgede, oksitleşme derecesi yani simetrik S=O gerilmesinin absorbandsının azaldığı görülmektedir çünkü bazı su molekülleri sisteik asit kalıntıları ($\text{Cys} - \text{SO}_3^-$) ve ya S=O gruplarıyla etkileşimde bulunacaktır. Bu ise su moleküllerinin molekül içi ve moleküller arası disülfid bağlarını kırmadığını göstermektedir. Bu ise bizim gerilim-uzama eğrilerindeki açıklamalardaki ana düşüncemizi destekleyen iyi bir sonuçtur.

Eğer biz, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ simetrik aç bükülmesinin absorbandslarına (D_{1400}/D_{1236}) bakarsak bunun azaldığını görmekteyiz. Bu ise aynı zamanda su moleküllerinin bu tür yan zincirlerde bulunan moleküllerle etkileştiğini ve bu moleküllerin molekül yönelimlerini bozduğunu ya da bu grupların daha kolay kopmalarını sağladığını, sonuçta polipeptit zincirlerini zayıflattığını göstermektedir.

Fiberi, $T=105^\circ\text{C}$ 'de 3 saat ısıttığımızda yapıda var olan su moleküllerinin buharlaşmasından dolayı, nem miktarı azalmaktadır. Benzer şekilde H bağı derecesi ve ya etkileşme derecesi, bu sebepten dolayı azalmaktadır ve bazı H bağları, ısıtmadan dolayı bozulabilir ya da kırılabilir. Bu ısıtma etkisi moleküllerin titreşimlerini artırır. Sonuçta onları daha enerjik ve hareketli yapar. Böylece molekül etkileşimleri zayıflar. Fakat oranlardan fiber, $T=180^\circ\text{C}$ 'de 3 saat ısıtıldığı zaman, H bağlanma derecesi daha azaldığı görülmektedir. Tahmin ettiğimiz gibi, daha fazla ısı enerjisi polipeptit zincirleri arasındaki etkileşimleri ya da H bağlarını daha fazla bozmakta ya da parçalamaktadır. Aynı zamanda bu iki ısı işlemi için oksitleşme derecesinin (S=O) gerilme gruplarının arttığı görülmektedir. Bu ise hem düzenli hem de düzensiz faz (matris)'daki α -helisleri arasındaki bazı disülfid köprülerinin kırılmasına neden olduğunu göstermektedir. Böylece oksitleşme derecesinde bir artma görülmektedir. Fakat fiber 180°C 'de 3 saat ısıtıldığı zaman bu oksitleşme derecesinde biraz azalma görülmektedir. Bu ise bu moleküllerle bunların civarındaki diğer moleküller arasında bazı molekül reaksiyonlarının bir sonucunda ortaya çıkmış olabilir. Bu bulgular ısı işlemleriyle ilgili bizim daha önceden elde ettiğimiz mekanik sonuçları doğrulamaktadır. Yani yüksek sıcaklıklarda ısı etkisinden sonra fiberdeki birçok moleküller arası etkileşimin bozulduğu ve sonuçta birçok mikrofibrilin ve kimyasal bağların kırıldığını ve mekanik özelliklerin zayıfladığını (esneklik, dayanıklılık) görmüştük. Fiber $T=105^\circ\text{C}$ 'de 3 saat ısıtıldığı durum için CH_3 simetrik aç bükülmelerinin soğurulmaları azalmaktadır. Çünkü matriste daha az düzenli bölgelerdeki segmentler ve zincirlerdeki CH_3 moleküllerinin bulunduğu yan zincirlerinde bazı bağ kopmaları ya da böyle moleküllerin bozulmaları daha kolay meydana gelebilir. Bu bağ kırılmaları ya da bozulmaları

öncelikle bu tür bölgelerde oluşabilir, çünkü ısı etkisi, çok uzun α -helis zincirini çok fazla H bağlanmasından dolayı daha hareketli yapamadığı, fakat bu zayıf bağlı ya da katlanmış küçük polipeptit zincirlerinde kırılabilceğini göstermektedir. Böylece CH_3 simetrik açılı bükülmelerinin konsantrasyonu azalır. Bununla birlikte CH_2 makas hareketi (açılı bükülmesi) ilişkin titreşimlerin absorpsanları oda sıcaklığındaki durumuna göre çok fazla değişmediği görülmektedir. Fakat CH_3 absorpsanlarında azalma, ısı etkisiyle özellikle yan zincirlerinde parçalandığını göstermektedir. Aynı zamanda $\text{C}=\text{O}$ gerilmelerinin absorpsandaki artma ise birçok ana zincirdeki $\text{C}_\alpha\text{-C}$ bağlarının kırılarak oksitleşmenin olduğu sonucuna da varabiliriz. Bunlar ise malzemenin zayıfladığını gösteren mekanik sonuçlarımızı desteklemektedir.

Bu etki eğer fiber $T=180\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 3 saat ısıtılırsa daha açıkça görülür. Anlaşıldığı gibi daha fazla ısıtma, zincir kısımlarının kırılma olasılığı artırır. Bunun sonucunda CH_3 simetrik bükülme modunun konsantrasyonunu daha fazla azaltır. Eğer sıcak suyun etkisini, yani $95\text{ }^\circ\text{C}$ su, düşünersek ilk önce nem miktarının kontrol örneğinkinden fazla arttığı fakat $20\text{ }^\circ\text{C}$ 'deki su içinde tutulan örneğin sahip olduğundan biraz daha azdır. Çünkü suyun sıcaklığıyla daha hareketli duruma gelen su molekülleri, α -helislerindeki moleküllerle ya da matrisdeki zincirlerdeki moleküllerle daha fazla H bağları oluşturma ya da etkileşme olasılığına sahip olduğundandır. Daha fazla difuze olmuş su molekülleri NH gruplarına zayıf ya da güçlü bağlı H bağları oluşturduğu için bu $20\text{ }^\circ\text{C}$ su dakine benzer bir etki göstermektedir. Fakat CH_3 simetrik bükülme modunun absorpsansı orijinal örneğinkiyle karşılaştırıldığında bir azalma vardır. Fakat $20\text{ }^\circ\text{C}$ su durumu ile karşılaştırıldığında artmaktadır. Bu azalma $95\text{ }^\circ\text{C}$ su moleküllerinin α -helisindeki CH_3 moleküllerinin yönelimi ya da etkileşmesi ya da miktarını (derecesini) daha fazla bozabileceği düşüncesi ile anlaşılabilir. Fakat $20\text{ }^\circ\text{C}$ su ile karşılaştırıldığında artma su moleküllerinin ısı etkisinden dolayı olabilir. Böyle daha hareketli su amorf matris içine doğru ilerler ve zincirlerin birbirlerinden ayrılmasına ya da bazı moleküllerin açılmasına yardımcı olur. Böylece daha önceden simetrik CH_3 bükülmesi konsantrasyonuna katkıda bulunmayan bazı CH_3 moleküllerinin bu tür titreşimlerini verebilme olasılığına sahip olabileceğinden dolayı olabilir. Bunun sonucunda bu küçük artma, bu etkiden dolayı olabilir. Burada orijinal örnekle karşılaştırdığımızda S-S bağlarının kırılmasından dolayı oksitleşmenin azaldığı fakat $20\text{ }^\circ\text{C}$ suya göre arttığını görmekteyiz. Bu ise daha enerjik (sıcaklık etkisinden dolayı) su moleküllerinin bazı disülfid köprülerinin kırılmasına yol açarak oksitleşme gruplarına neden olur.

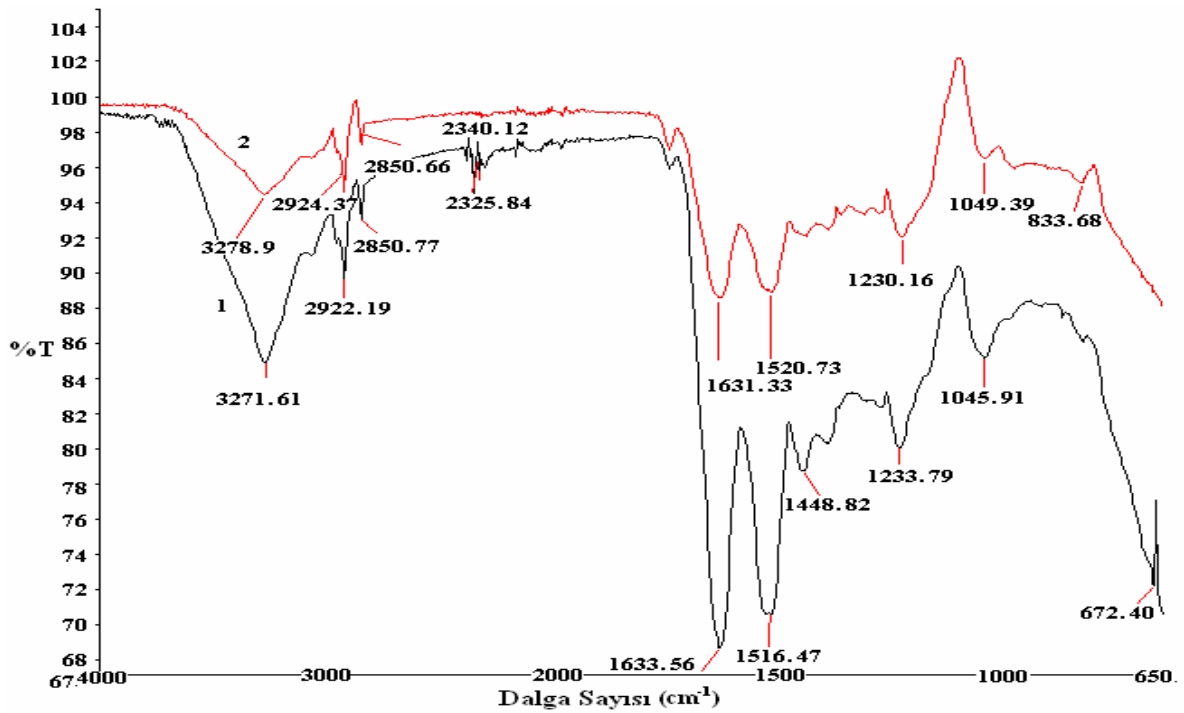
Çizelge 3.31 Siyah yün fiberlerin karakteristik bantları ve absorbanları

Absorbanlar	Bant adı ve oranlar	T=20 °C'de	Su içinde 1 saat tutulan fiber	T=105 °C'de 3saat ısıtılan fiber	T=180 °C'de 3saat ısıtılan fiber	95 °C'de 1 saat su içinde tutulan fiber	95 °C'de su içinde %30-35 uzatılan fiber
D ₃₅₀₀	Serbest Su	0,0214	0,0972	0,00837	0,00416	0,0418	0,0923
D ₃₃₈₀₋₃₄₀₀	Serbest NH gerilmesi	0,0429	0,1484	0,017	0,0141	0,0832	0,143
D ₃₂₇₈	Zayıf H bağlı NH grupları	0,059	0,177	0,025	0,0238	0,0956	0,159
D ₃₂₀₀	Güçlü H bağlı NH grupları	0,039	0,131	0,0157	0,0127	0,076	0,111
D ₃₀₆₀₋₃₀₈₀	Amit B	0,0074	0,011	0,00284	0,00282	0,00553	Kayboldu
D ₁₇₄₀	Karbonil C=O gerilmesi	0,00124	Kayboldu	0,00848	Kayboldu	0,00251	0,00338
D ₁₆₃₀	Amit I	0,131	0,259	0,054	0,057	0,121	0,158
D ₁₅₁₆₋₁₅₃₆	Amit II	0,088	0,174	0,035	0,034	0,103	0,0843
D ₁₄₅₂₋₁₄₇₀	CH ₂ açılı bükülmesi (makas hareketi)	0,0159	0,033	0,00914	0,00624	0,0179	0,0235
D ₁₄₀₀	C(CH ₃) ₂ simetrik açılı bükülmesi	0,0157	0,0141	0,00616	0,00309	0,0103	0,0130
D ₁₀₇₀₋₁₀₇₅		0,0049	0,0086	0,0030	0,0040	0,00575	0,00382
D ₃₅₀₀ /D ₁₂₃₆	Nem miktarı	1,03	2,9	0,775	0,54	2,211	4,066
D ₃₂₀₀ /D ₃₂₇₈	H bağlanma derecesi	0,661	0,740	0,628	0,533	0,794	0,698
D ₁₄₀₀ /D ₁₂₃₆		0,762	0,42	0,57	0,401	0,544	0,572
D ₁₄₅₂ /D ₁₂₃₆		0,771	0,985	0,846	0,81	0,947	1,035
D ₁₇₄₀ /D ₁₂₃₆		0,060	Kayboldu	0,785	Kayboldu	0,132	0,148
D ₁₀₄₆	Simetrik S=O gerilmesi	0,0142	0,0151	0,00914	0,00609	0,00988	0,0104
D ₁₂₃₆	Amit III	0,0206	0,0335	0,0108	0,0077	0,0189	0,0227
D ₁₀₄₆ /D ₁₂₃₆	Oksitleşme derecesi	0,689	0,45	0,846	0,790	0,522	0,458
D ₃₂₀₀ /D ₁₂₃₆		1,89	3,91	1,453	1,649	4,021	0,488
D ₃₂₇₈ /D ₁₂₃₆		2,86	5,28	2,314	3,09	5,058	7,0
D ₃₄₀₀ /D ₁₂₃₆		2,082	4,429	1,574	1,831	4,402	6,299

Fakat aynı zamanda bağ kırılmaları neticesinde oluşan oksitleşme gruplarının ($C=O$) absorbandsının artıyor olması, ana zincirde bir takım bağların ya da yan zincirde $C-C$ bağlarının kırıldığını göstermektedir. Bu ise, CH_3 gruplarının titreşimlerine ait absorbandslarının azalmasıyla birbirini desteklemektedir. Yani yan zincirlerde $C-C$ bağları kırılarak oksitleşmektedir. Dolayısıyla ilk parçalanmaların yan zincirlerde başladığı görülür. Isı etkisinde bu süreci arttırdığı görülmektedir. Fakat $S=O$ gruplarının absorbandslarının oda şartlarındakinden düşük olması, yine $S-S$ çapraz bağlarının bu sıcak su etkisiyle kırılmadığını göstermektedir. Bu ise bizim gerilim-uzama eğrilerinde ileri akma bölgesini elde edebilmemize de bu $-S-S-$ bağlarının da etkisi olduğunu göstermekte ve mekanik sonuçlarımızı desteklemektedir.

Bu sonuçlara ilaveten aynı zamanda infrared spektroskopisi ile gerilmenin yün fiberine etkisini görmeye çalıştık. Bu sebepten dolayı oda şartlarında siyah yün fiberleri yaklaşık %30 uzatılmıştır. Spektrumlar ve soğurmalar şekil 3.61 ve çizelge 3.32’de verilmektedir.

Çizelgeden, önce su miktarının azaldığını ve aynı zamanda H bağlanma derecesinin de azaldığını görmekteyiz. Çünkü, uzatma (germe) α -helislerin açılmasına ve onların daha kolayca kaymasına neden olmaktadır. Böylece bazı serbest su molekülleri bazı moleküllerle reaksiyona girebilir ve serbest su miktarında bir azalma görülür.



Şekil 3.61 Siyah yün fiberlerin FT-IR spektrumları: 1-işlem görmemiş fiber, 2-oda sıcaklığında $\approx$ %30 uzatılmış fiber

Fakat moleküller arası H bağlarının kırılmasının bir sonucu olarak NH grupları ve etkileşmelerinden dolayı H bağlanma derecesi azalmaktadır. Ancak bazı su molekülleri C=O grupları veya NH grupları ile yeniden H bağları oluşturabilir. Bazı su molekülleri bu H bağlarının yeni oluşumlarına katkıda bulunacağı düşünülür.

Çizelge 3.32 siyah yün fiberlerin karakteristik bantlarını ve soğurulmaları

Absorbanslar	Bant isimleri ve Oranlar	T=20 °C'de	%30 uzatılmış fiber
D ₃₅₀₀	Serbest Su	0,0199	0,00641
D ₃₄₀₀	Serbest NH gerilmesi	0,0331	0,0129
D ₃₂₇₁	Zayıf H bağlı NH grupları	0,0527	0,0204
D ₃₂₁₄	Güçlü H bağlı NH grupları	0,0391	0,0146
D ₃₀₆₀	Amit B	0,00431	0,0325
D ₁₇₄₄		0,00490	0,00726
D ₁₆₃₃	Amit I	0,0985	0,0284
D ₁₅₁₆	Amit II	0,0613	0,0182
D ₁₄₄₈	CH ₂ açılı bükülmesi	0,0138	0,00341
D ₁₄₀₀	C(CH ₃) ₂ simetrik açılı bükülmesi	0,00779	0,00424
D ₁₂₃₀	Amit III	0,0193	0,0126
D ₁₀₄₉	Simetrik S=O gerilmesi	0,0181	0,0121
D ₃₅₀₀ /D ₁₂₃₀	Nem miktarı	1,031	0,508
D ₃₂₁₄ /D ₃₂₇₁	H bağlanma derecesi	0,741	0,715
D ₃₄₀₀ /D ₁₂₃₀		1,715	1,02
D ₁₄₀₀ /D ₁₂₃₀		0,403	0,336
D ₁₄₄₈ /D ₁₂₃₀		0,715	0,270
D ₁₇₄₄ /D ₁₂₃₀		0,253	0,576
D ₁₀₄₉ /D ₁₂₃₀	Oksitleşme derecesi	0,937	0,960

Bunun sonucunda su miktarında bir azalma görülecektir. Molekül içi H bağlarının miktarının oldukça fazla olduğunu bilmekteyiz. Sonuçta sudan dolayı H bağlanmasının yeni oluşumu yapının tamamıyla iyileşmesi için yeterli değildir.

Bunun yanında α -helislerin gerilmesinden sonra fark edileceği gibi bu helisler β -sayfa yapıya yapılarına dönüşecektir. Böylece H bağlanma derecesinde görülen moleküller arası etkileşmelerde bir azalma görülecektir. Fakat bu azalma β -sayfaları arasında yeniden oluşmuş H bağlarının bir rolünden dolayı düşüktür. α -helislerini kararlı tutan ve yapıyı daha güçlendiren disülfid köprülerinin kırılmasından dolayı oksitleşmede çok az bir artma gözlenir. Yani S=O gerilme gruplarının soğurulmalarında biraz artma görülür.

Aynı zamanda α -helislerden β -sayfaya konformasyon dönüşümünden dolayı CH₃ simetrik bükülmesi grupların soğurulmasında bir azalma vardır. Böylece zincirlerin doğrultusu ve

yönelimleri değişebilir ve bu tür titreşimlere katkıda bulunan CH_3 moleküllerinde bir azalma olacaktır. Bunun yanında CH_2 açılı bükülmesi (makas hareketi) titreşimine katkıda bulunan gruplarda fazla miktarda azalma vardır. Bu ise konformasyon değişiminden ve bu tür moleküllerin deformasyonlarından dolayı olabilir, çünkü α -yapıdan β - yapıya geçişte yapı tamamıyla değişmektedir. Bunun sonucunda bu moleküllerin tümü değil de bazıları bu tür bükülme verebilecektir. Böylece bu azalma anlaşılmış olur. Aynı zamanda yaklaşık 1740 cm^{-1} 'deki oksitleşme ($\text{C}=\text{O}$) bantın soğurulmasında bir artma vardır. Çünkü α -helisler β -sayfa yapısına dönüşürken bir çok H bağı kırılabilir ve bazı büyük yan gruplarda ya da C_α -C bağları kırılabilir. Böylece $\text{C}=\text{O}$ oksitleşme gruplarında bir artma olacaktır. Bu oksitleşme gruplarının sayısının artması ise yapıda daha çok parçalanmayı (zincirlerin kırılması) gösterir. Bu ise bizim daha önce mekanik ölçümlerden elde ettiğimiz fiberin yüksek ilk uzamalardan sonra daha düşük uzama değerlerinde parçalandığı, kırıldığı sonucunu kanıtlamaktadır.

Diğer taraftan çizelge 3.31'den 2 etkiyi yani, 95°C su ve uzatma etkisini beraber görmekteyiz. 95°C 'de suyun içinde fiber yaklaşık %30 uzatılırsa, su miktarı çok fazla artmaktadır, çünkü uzatılırken makro moleküller, segmentler, zincirler arasındaki serbest bölgeler ve boşluklar artabilecektir. Böylece daha hareketli su molekülleri bu tür bölgeleri kolayca işgal edecektir. Bunun sonucunda yapıya daha fazla su yutulmasından dolayı nem miktarı artmaktadır. Ancak, 95°C 'de su durumu ve uzatılmış duruma göre hidrojen bağlanma derecesinde bir azalma görülmektedir. Bu azalma α -helisin β -yapıya konformasyon dönüşümünden dolayı olacaktır. Molekül içi ve moleküller arası H bağların kırılmasının bir sonucu olarak, moleküler etkileşim daha zayıflar. Böylece, bu hidrojen bağlanma derecesinde azalmaya neden olur. Su içinde fiberi çekme (uzatma) işleminden sonra α -helislerin β -yapıya dönerken zincirlerin açılıp gerilmesi meydana gelirken ana zincirde kimyasal bağların kırılmasından dolayı $\text{C}=\text{O}$ titreşim gruplarının sayısı artmaktadır. Bu ise parçalanmayı hızlandıracak fiberin mekanik özelliklerini zayıflatır. Gerilme S-S bağlarını kırarken ve daha fazla S=O grupları oluştururken aynı zamanda daha hareketli su molekülleri bu moleküllerle etkileşeceği için oksitleşme derecesi azalır. Daha fazla su alımı daha fazla su moleküllerinin bu tür etkileşimleri verme olasılığını artırır. Ancak spektrumlarda çok önemli değişimler ya da β -sayfa yapılarını işaret eden yeni bantların oluşumu gözlenmemiştir. Bazı çalışmalarda (Lyman vd., 2001; Feughelman vd., 2002) yazarlar at fiberlerini (saç) 95°C su içinde yaklaşık %40-50 çektikten sonra amit I bölgesinde eğri uyarlaması (curve fitting) metodunu kullanarak 1666 , 1635 , 1611 cm^{-1} 'de bazı anti paralel β -sayfa oluşumunu ifade etmişlerdir. Fakat bizim spektrumlarımızda bu tür bantlar gözlenmemiştir.

Çizelge 3.33 Karadeniz yün fiberlerin karakteristik bantları ve soğurulmaları

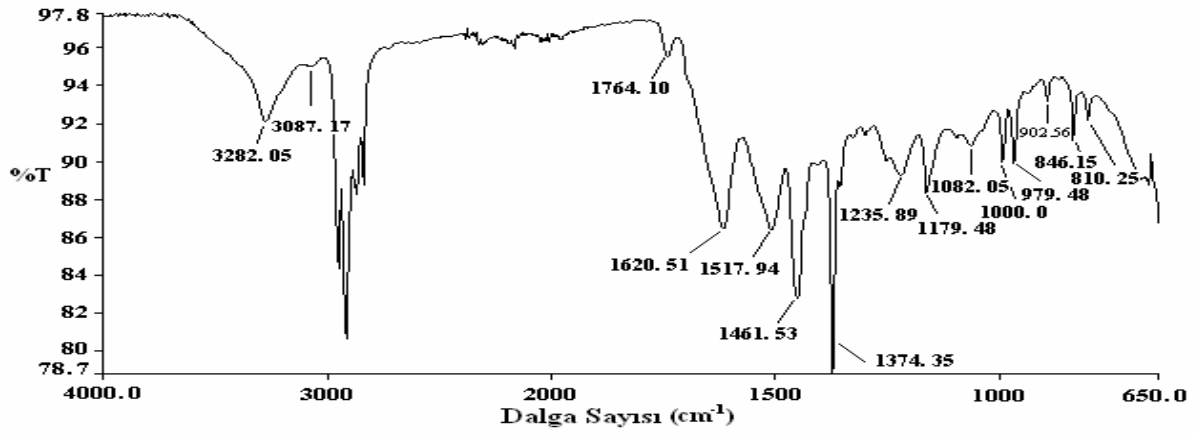
Absorbanslar	Bant ve etkileşme isimleri	T=20 °C’de	Su içinde 30 dk. bekletme	T=105 °C’de 1 saat ısıtma
D ₃₅₀₀	Serbest Su	0,00719	0,0775	0,00597
D ₃₃₈₀₋₃₄₀₀	Serbest NH gerilmesi	0,0176	0,116	0,0151
D ₃₂₇₈	Zayıf H bağlı NH grupları	0,0253	0,135	0,0232
D ₃₂₀₀	Güçlü H bağlı NH grupları	0,0168	0,0988	0,0155
D ₃₀₆₀₋₃₀₈₀	Amit B	0,00218	0,00824	0,0013
D ₁₇₄₀		-	-	0,000424
D ₁₆₃₀	Amit I	0,0526	0,134	0,0459
D ₁₅₁₆₋₁₅₃₆	Amit II	0,0363	0,174	0,0245
D ₁₄₅₂₋₁₄₇₀	CH ₂ açılı bükülmesi	0,00506	0,0442	0,00657
D ₁₄₀₀	C(CH ₃) ₂ simetrik açılı bükülmesi	0,00593	0,0141	0,00233
D ₁₂₄₀	Amit III	0,006513	0,0236	0,00557
D ₁₀₄₆	Simetrik S=O gerilmesi	0,00436	0,00762	0,0054
D ₃₅₀₀ /D ₁₂₄₀	Nem miktarı	1,103	3,28	1,071
D ₃₂₀₀ /D ₃₂₇₈	H bağlanma derecesi	0,664	0,731	0,668
D ₁₄₀₀ /D ₁₂₄₀		0,91	0,597	0,418
D ₁₄₇₀ /D ₁₂₄₀		0,776	1,872	1,216
D ₁₇₄₀ /D ₁₂₄₀		-	-	0,0761
D ₁₀₄₆ /D ₁₂₄₀	Oksitleşme derecesi	0,669	0,322	0,969

Siyah yün fiberlerin spektrumlarının şiddetlerinde gözlediğimiz değişimler ve benzer sonuçlar aynı zamanda su ve ısı işlemleri altında beyaz yün örneği olan Karadeniz yün fiberleri için de gözlenmiştir. Gözlenen bantlar ve ilgili soğurulmalar ve oranlar çizelge 3.33’de listelenmiştir. Bu sonuçlar birkaç farklılık dışında siyah yün fiberleri için gözlenenlerle tutarlıdır. Değişimler siyah yün fiberleri için önerilen düşüncelerle açıklanabilir.

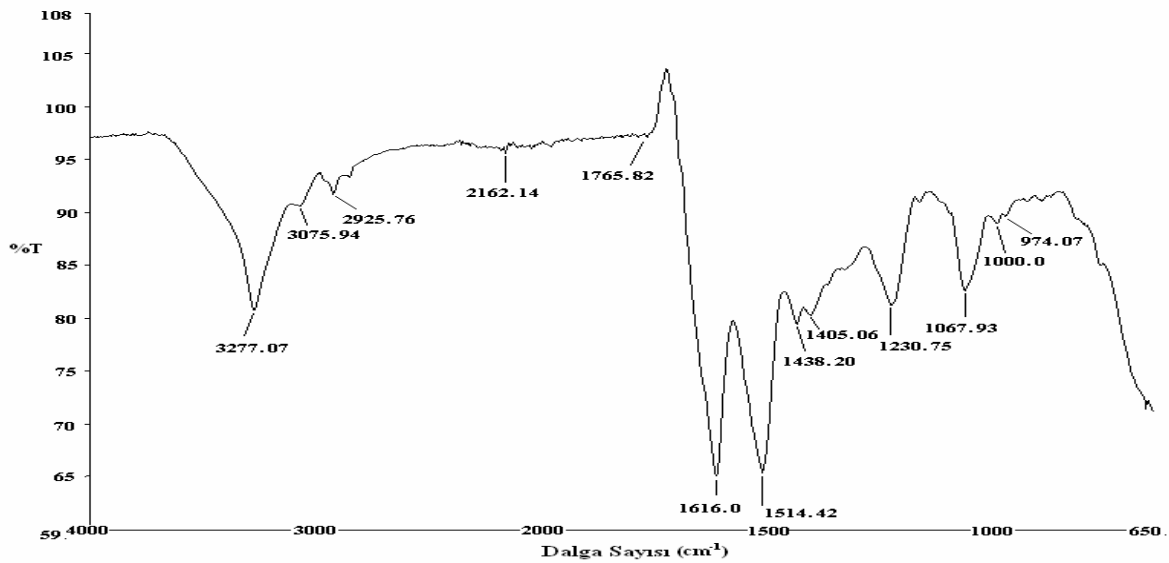
Özellikle su etkisinden sonra S=O titreşim gruplarına ait absorbansların azalması suyun S-S bağlarını kırmadığını göstererek, fiberin çekme testlerinde görüldüğü gibi yüksek uzama değerlerine kadar dayanabilmesini sağlamaktadır. Bunun tersine, -S-S- çapraz bağlarının kırılarak S=O oksitleşme gruplarının oluştuğu ve fiberin zayıfladığı görülmektedir. Bununla beraber, C=O gruplarının oda şartlarında ve su içinde bu yün fiberlerinde pek gözükmediği fakat ısıtma neticesinde ortaya çıkan ve kimyasal bağların kırılmasından sonra oksitleşmeyi göstermektedir. Bu ise fiberin ısı etkisi ile parçalandığını gösteren kanıtlardan birisidir.

Benzer şekilde oda sıcaklığında ipek filamentleri ve farklı işlemlerden sonra Bursa ipek ipliklerinin (fiberleri) FT-IR spektrumlarını kaydettik. İpek filamentinin FT-IR spektrumu şekil 3.62’de verilmiştir. Aynı zamanda Bursa ipek ipliklerinin spektrumu ise şekil 3.63’de verilmiştir. Bu iki spektrumu karşılaştırdığımızda karakteristik bantlar benzerdir ve gözlenen

bantların dalga sayıları şekillerde gösterilmiştir. İpek fiberleri β -sayfa yapılarında düzenlenmiş polipeptit zincirlerine sahip olduğu için bu bant frekansları yün fiberleri için gözlenenlere çok benzerdir. İpek fiberleri fibroin zincirinde blok kopolipeptit olarak düzenlenmiş amorf polipeptitlere de sahiptir. Bu amorf polipeptid özellikle trozin, valin, ve asidik amino asitlerdeki gibi yoğun ve polar yan zincirler içeren amino asitleri içermektedir (Monti vd., 1998). Tirozin hidroksi grubundan dolayı yün fiberi durumuna benzer, yaklaşık $1753\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$ 'de bir bant gözlenir. 853 ve 830 cm^{-1} 'deki bantlar tirozin kalıntılarına atfedilir (Monti vd., 1998, 2001). Yaklaşık 1616 , 1517 , 1235 , 1438 , 1408 , 1165 cm^{-1} sırasıyla amit I, amit II, amit III, CH_2 makas hareketi, simetrik $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ açılı bükülmesi, asimetrik $\text{S}=\text{O}$ gerilme titreşimlerinden dolayı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 3.62 Oda şartlarında ipek filamentinin (ikili) FT-IR spektrumu

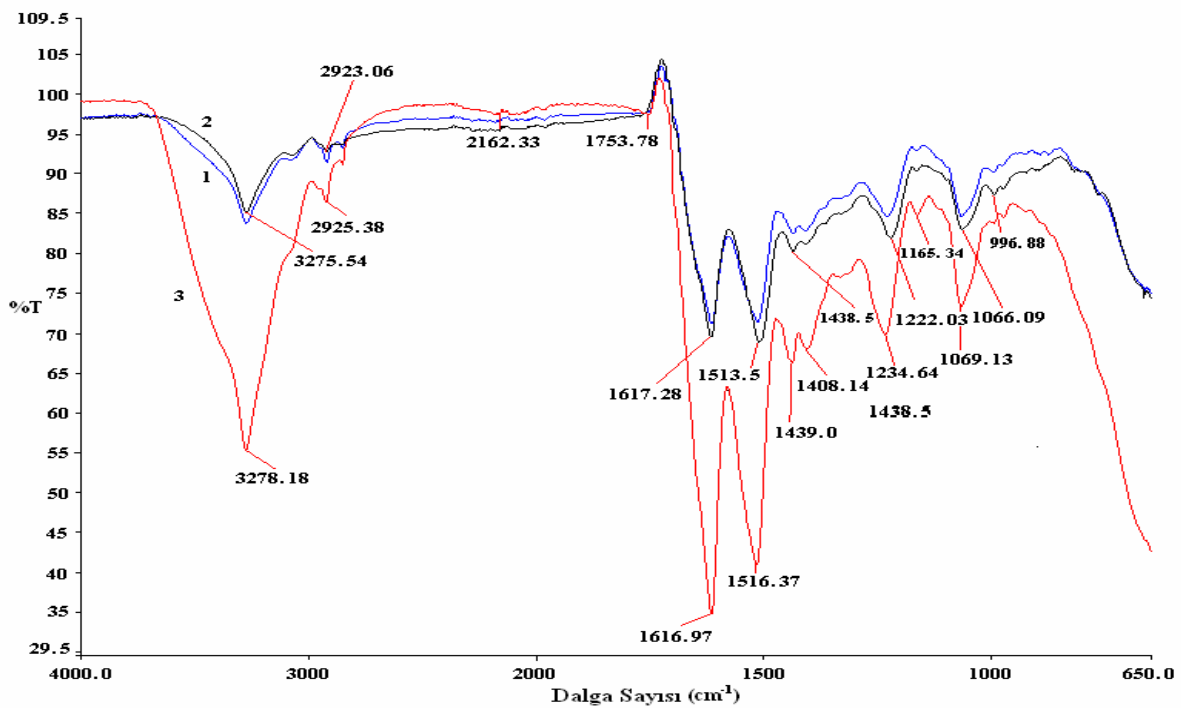


Şekil 3.63 Oda şartlarında Bursa ipek fiberlerinin (iplik) FT-IR spektrumu

3278 cm^{-1} 'deki bant zayıf H bağlı NH gruplarına atfedilir, 3400 cm^{-1} 'deki bant serbest NH gerilme gruplarına ve yaklaşık 3500 cm^{-1} 'deki diğer bant su moleküllerinin OH titreşimlerine atfedilmektedir.

Aynı zamanda amit B bantı 3087 cm^{-1} 'de gözlenir. H bağlanmasından dolayı molekül etkileşmesi derecesi ya da H bağlanma derecesi zayıf H bağlı NH gruplarının soğurulmalarını serbest NH gerilmesi gruplarına oranından (D_{3275}/D_{3400}) ile belirlenebilir.

Farklı işlemlerden sonra Bursa ipek fiberlerinin spektrumları şekil 3.64 ve soğurulma değerleri oranları çizelge 3.34'de verilmektedir.



Şekil 3.64 Bursa ipek fiberlerin FT-IR spektrumları: 1-kontrol örneği; 2- $T=105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat ısıtılmış örnek; 3-1 saat su içinde bekletilmiş örnek.

Çizelgeden örnekler su içinde 1 saat tutulduğu zaman açık bir şekilde nem miktarının fazla arttığı görülmektedir. Açıkça bu, suyun ilk olarak özellikle düzensiz (amorfe) bölgelerde yutulmasındandır. Böylece su miktarında bir artma vardır. Bunun tersine örnek ısıtıldığı zaman nem miktarı beklenildiği gibi azalır, çünkü yapıda bulunan su molekülleri buharlaşabileceğinden dolayıdır. Isı etkisinden dolayı H bağlı NH gerilme grupları derecesinde bir azalma vardır, çünkü ısı enerjisi zincir kısımlarını daha hareketli yapabilmekte ve H bağlı β -sayfa yapısı desenini bozulmaktadır. Aynı zamanda serbest NH gerilmelerinin titreşimlerinin şiddetinde bir azalma vardır.

Çizelge 3.34 Bursa ipek fiberlerin (iplik şeklinde) karakteristik bantlarını ve soğurulmaları

Absorbanslar	Bant adı ve oranlar	T=20 °C'de	T=105 °C'de 1 saat ısıtma (kurutma)	Su içinde 1saat bekletme
D ₃₅₀₀	Serbest Su	0,0152	0,00628	0,148
D ₃₄₀₀	Serbest NH gerilmesi	0,021	0,0131	0,137
D ₃₂₇₅	Zayıf H bağlı NH grupları	0,0563	0,0506	0,225
D ₃₀₇₆	Amit B	0,00653	0,0052	0,0177
D ₁₆₁₆	Amit I	0,0911	0,106	0,314
D ₁₅₁₃	Amit II	0,0715	0,0797	0,221
D ₁₄₃₉	CH ₂ açılı bükülmesi	0,00724	0,00892	0,0264
D ₁₄₀₈	C(CH ₃) ₂ simetrik açılı bükülmesi	0,0086	0,00737	0,024
D ₁₂₂₂₋₁₂₃₄	Amit III	0,0355	0,0380	0,0740
D ₃₅₀₀ /D ₁₂₃₄	Nem miktarı	0,428	0,165	2
D ₃₂₇₅ / D ₁₂₃₄		1,585	1,33	3,04
D ₁₄₀₈ / D ₁₂₃₄		0,242	0,193	0,324
D ₁₄₃₉ / D ₁₂₃₄		0,203	0,234	0,356
D ₃₂₇₅ / D ₃₄₀₀	H bağlanma derecesi	2,68	3,862	1,642
D ₃₀₇₆ / D ₁₂₃₄		0,183	0,136	0,239
D ₃₄₀₀ / D ₁₂₃₄		0,591	0,344	1,851

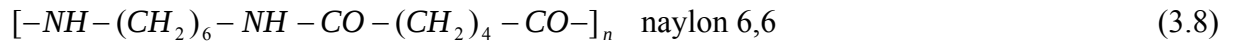
Bu aynı zamanda ısı etkisinden dolayı bu grupların zarar göreceği, bozulacağını (deforme) göstermektedir. H bağları derecesi ya da etkileşme oranı (D₃₂₇₅/D₃₄₀₀) artar, çünkü serbest NH gruplarındaki azalma zayıf H bağlı NH gruplarınıninkinden daha fazladır. Bu aynı zamanda ısı etkisinin polipeptit zincirlerinde serbest NH grupları üzerinde daha güçlü etkiye sahip olacağını gösterir. Nem miktarındaki artmayla su molekülleri β-sayfaları arasında NH gruplarıyla ya da eşleşmemiş C=O gruplarıyla yeni H bağları meydana getirir. Böylece zayıf H bağlı NH grupların gerilme titreşimlerine katkı olacaktır. Bantın şiddetinin (D₃₂₇₅/D₁₂₃₄) artması anlaşılabilir. Aynı artma eğilimi aynı zamanda serbest NH grupların soğurulmasında görülür. Bu yüzden suyun 2 etkisinin olduğu önerilebilir. Bazı moleküller polimer-su-polimer köprüleri yaparak bu bağlı grupları zayıflatır. Bunun sonucunda bazı su molekülleri H bağlarını kırarak β-sayfa zincirlerini birbirlerinden ayırabilir. Böylece bazı NH grupları bağlı durumlardan daha serbest olabilir ve serbest NH gerilme gruplarının miktarını artırır. Bu büyük artım böylece anlaşılabilir, çünkü bildiğimiz gibi β-sayfaları özellikle çok fazla miktarda moleküller arası H bağlarıyla kararlı halde tutulurlar. Böylece bunların su etkisiyle zayıflamasından serbest NH ve zayıf H bağlı NH grupları artar. Sıcaklık etkisinden dolayı CH₃ simetrik bükülmesi soğurulmasında küçük azalma ısı enerjisinin bu moleküllerin titreşimlerini daha kötü yapacağı ve bozacağından ya da yan zincir gruplarının (CH₃ moleküllerine sahip) kırılmasından dolayı anlaşılabilir. Isı etkisiyle CH₂ makas hareketinin

absorbansında az bir artım gözlenir. Bu ise var olan su moleküllerin buharlaşması ile bu moleküllerle kısmen etkileşim içinde bulunan, bağlı CH₂ grupların daha serbest kalıp titreşimlerinde bir artma ile açıklanabilir. CH₃ 'deki azalma ise yine sıcaklığın özellikle yan grupların titreşimlerini ya zincirleri kırarak ya da deforme ederek azalttığıdır.

Bu elde ettiğimiz sonuçlardan yani bantların soğurulmasındaki değişimlerin açıklanması yün ve ipek fiberleri su, sıcaklık ve germe (çekme) işlemlerinden sonra elde ettiğimiz mekanik sonuçları desteklediği görülmüştür.

3.4 Doğal ve Sentetik Poliamit Fiberlerin Gerilim-Uzama Eğrileri, Gözlenen Geçişler ve Çekme Özelliklerinin Karşılaştırılması

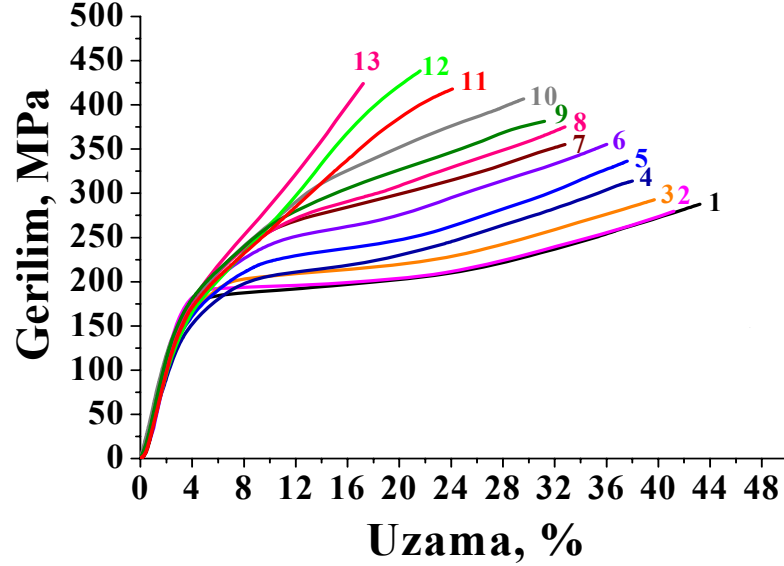
Doğal (yün, saç ve ipek) ve sentetik poliamit fiberlerin (naylon ve kapron) gerilim uzama eğrilerinde gözlenen geçişler ve çekme özellikleri arasındaki benzerlikler ve farklılıkları karşılaştırmak önemlidir, çünkü bu fiberlerin hepsi yapılarında benzer özellikler gösteren sentetik poliamit fiberleri için verilen kimyasal yapıda da aşağıda görüldüğü gibi ana zincirleri (iskeletinde) amit gruplarını içerirler:



Sentetik fiberler arasında ana zincirlerinde aromatik gruplar bulunduran polyester gibi yarı katı zincirlere sahip fiberler vardır. Fakat esnek zincirli doğal ve sentetik poliamit fiberler ana kimyasal yapılarında (ana zincirlerinde) böyle aromatik gruplara sahip değildirler. Bu yüzden yün ve ipek gibi doğal fiberler ile esnek zincirli naylon (naylon 6, naylon 6,6) ve kapron gibi sentetik poliamit fiberlerin özellikle gerilim-uzama eğrilerini karşılaştırdığımızda ilginç sonuçlar elde ettik. Bizim daha önceki sonuçlarımızdan yün fiberlerinin yün fiberin yapısında çeşitli etkilerden sonra görülen değişimler ve yüksek ilk uzama değerlerinde ortaya çıkan bazı geçişleri elde ettiğimiz görülmektedir.

Özellikle ilk uzama etkisiyle ortaya çıkan bu değişimleri gösteren, siyah yün fiberlerin gerilim-uzama ailesi şekil 3.65'de verilmektedir. Bu şekilde ilk uzama seviyeleri artarken eğrilerin eğimlerinin arttığını gözlenmesi oldukça ilginçtir. Bu zincirlerin artan yönlenme ve daha düzensiz bölgelerde segmentlerin ve bazı düğümlerin açılmasının bir sonucu olarak yapının değiştiğini göstermektedir. Fiber, küçük (0-%6) aralığında uzatıldığı zaman gerilim-uzama eğrileri tüm yapının fazla bozulmadığı fakat, mikrofibrillerde moleküller arası H

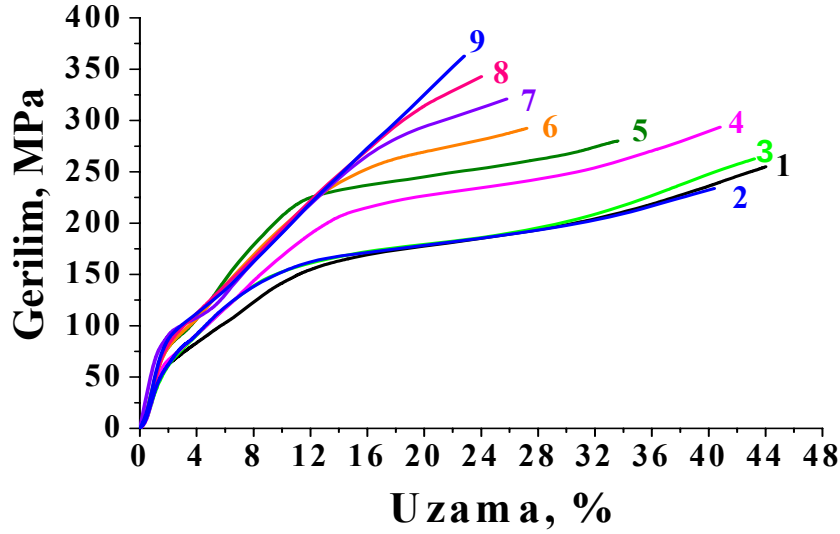
bağlarının biraz bozulacağını işaret eden benzer şekillere sahiptir. %10-24 arasındaki ilk uzama değerleri molekül yapılarının değişmesine ve çekme özelliklerinin daha önceden de tartıştığımız gibi kötüleşmesine neden olmaktadır.



Şekil 3.65 Farklı ilk uzama değerlerinden sonra elde edilen siyah yün fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: 1-%0; 2-%2; 3-%6; 4-%10; 5-%12; 6-%14; 7-%16; 8-%18; 9-%20; 10-%24; 11-%28; 12-%34; 13-%38

Burada yönlenme artmaktadır. Böylece moleküller arası hidrojen bağları ipeğe benzer (β -sayfa yapılarına sahip) yeni bir yapı oluşturmak için kırılmaktadır. Biz böyle fiberleri daha yönlenmiş fiberler olarak da adlandırabiliriz. $\epsilon=24$ 'den sonra açılmış zincirler daha yönlenir ve güçlenir bizimde açıklayacağımız gibi naylon ve kapronun gerilim-uzama eğrilerinin şekillerine benzer şekiller gösterir. Benzer şekilde yönlenme etkisi, siyah yün fiberleri 1 saat su içinde tutulduktan sonra Şekil 3.66'da görüldüğü gibi gerilim-uzama eğrileri ailesinde görülmektedir. Burada ilk uzama değerleri 0'dan %24'e ve ya daha yüksek değerler için yaklaşık %2 ve 12'de 2 tane geçiş noktası görülmekte ve özellikle 2. geçiş değerleri büyük ilk uzama değerleri için yüksek değerlere kaymaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi küçük ilk uzama değerleri yapı üzerinde güçlü bir etkiye sahip değildir.

Böylece geçişler kaybolmamaktadır. Biz daha önceki ilk geçişlerde zayıf H bağlı moleküllerin etkileşmelerinin zayıflayacağı veya parçalanacağı (özellikle kısa mikrofibriller) ve sonunda bu moleküllerin 2. geçiş noktasına kadar ki küçük uzamalara kayacağı (birbirlerine göre yer değiştireceğini) ve diğer mikrofibrillerin küçük deformasyonların görüleceğini farz etmiştik.

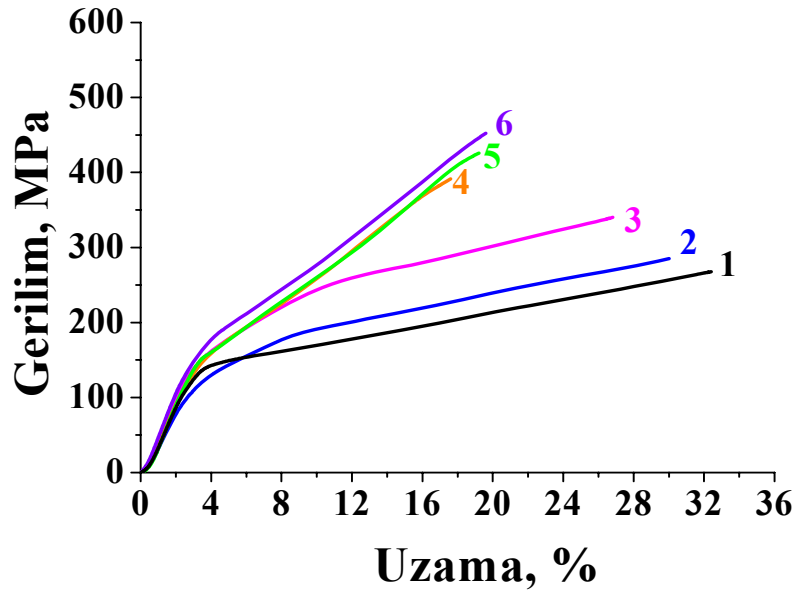


Şekil 3.66 Su içinde 1 saat tutulan siyah yün fiberlerin farklı ilk uzama değerlerinden sonra gerilim uzama eğrileri: 1-%0; 2-%1; 3-%3; 4-%10; 5-%12; 6-%20; 7-%24; 8-%28; 9-%40

Burada aynı zamanda güçlü H bağlı moleküllerde zayıflatılmaktadır. Bu zayıflama molekül içi veya moleküller arası H bağlarında oluşabilir. 2. geçişte güçlü H bağlı moleküllerin etkileşimleri molekül içi ve moleküller arası bu H bağlarının kırılmasından dolayı zayıflar ve ya bozulur. Molekül içi H bağları kırılmaya başlar. İki süreç bu noktada gözlenmektedir. Şaşırtıcı bir şekilde α - β geçişi için bir başlangıç noktası olan 2. geçiş yok olmamaktadır daha yüksek değerlere kaymaktadır. Açık bir şekilde yüksek ilk uzama değerleri 2. geçişin yok olmasına neden olmamaktadır, çünkü α -helisleri arasında su molekülleri ile oluşturulan H bağları makromoleküllerin kaymalarını engellemektedir. Fakat aynı zamanda bazı su molekülleri ise plastikleştirici etki gösterirler. Bunun sonucunda, daha önceden uygulanmış yüksek ilk uzama değerinden dolayı daha serbest olmuş moleküllerin kayması devam ederken, yüksek uzamaların 1. ve 2. geçiş bölgeleri arasında bazı moleküller arası bağlar ve hidrojen bağlarını kırmaktadır, fakat hepsini kırmamaktadır. Bunun sonucunda 2. geçiş yok olmaz. Yinede 1. geçiş ile 2. geçiş arasındaki bölgenin uzaması, bu bölgede bazı α -helis zincirlerinin β -yapıya geçmek için açıldığı da farz edilebilir. Normalde (etki altında olmadan) akma bölgesine düşen ($\sim$ %16-20) ilk uzama değerlerinde fiberi uzattığımız zaman moleküllerin yönlendiğini ve yapının ipeğe benzer bir yapı gösterdiğini fark etmekteyiz. Fakat yapıda suyun olması durumunda mikrofibrillerde uzun α -helislerini, aynı uzama değerlerinin yönlendiremeyeceğini önermekteyiz, çünkü 2. geçiş hala var olmaktadır.

Bu, bazı var olan (kırılmamış) H bağlarından dolayı güçlü H bağlı zincirlerin tamamıyla

ayrılmadığı anlamını verir. Polimer-su-polimer köprülerinin α -zincirli üzerindeki serbest gruplara yeni, zayıf ve / ve ya güçlü H bağlarının yeni oluşumlarıyla bazı H bağlarını ekleyerek ya da yok ederek H bağları dağılımını etkilediği düşünülebilir. Serin, sistein, ve tirozin gibi hidrofolik grupları barındıran bazı amino asitlerinden dolayı bu yeni H bağlanmaları anlaşılabilir, çünkü bu gruplar H bağı yapabilme yeteneğine sahiptir. Bu aynı zamanda H bağlarına katkıyı gösterir. Fakat daha yüksek uzama değerleri, amorf matriste ya da düzensiz bölgelerde küçük zincirler ve ya kısımlardaki bazı kimyasal bağların kırılmasına yol açtığı için artan uzama seviyeleriyle kırılmadaki uzama değeri azalmaktadır.



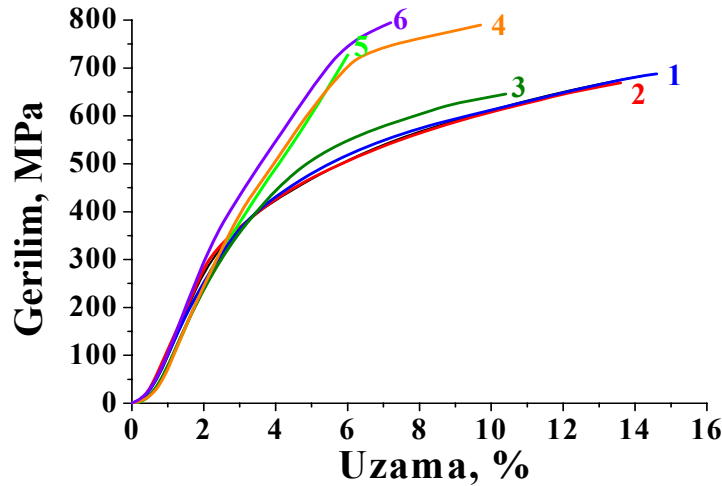
Şekil 3.67 Daha önce %34 uzatılmış ve 1 gün oda şartlarında serbest bırakılmış siyah yün fiberlerin farklı uzama seviyelerinden sonra gerilim-uzama eğrileri: 1) %0; 2) %8; 3) %16; 4) %24; 5) %28; 6) %32

Biz aynı zamanda %34 uzatılmış fiberlerin 1 gün serbest (iyileşmeden sonra) farklı uzama süreçlerinden sonra gerilim-uzama eğrilerinin bir ailesini elde etmiştik. Bu uzatılmış fiberler yönlenmiş yapıya sahiptirler ve şekil 3.67'de görüldüğü gibi orijinal eğriden biraz farklı gerilim-uzama eğrilerine sahiptir. Bu eğrilerin bazıları sentetik poliamit fiberlere benzer karakteristik gösterir. Aynı zamanda 1 gün oda şartlarında serbest tutulduktan sonra bu uzatılmış fiberlerin tekrardan uzatılabileceği ve yönlenmiş zincirlerden dolayı daha güçlü yapıya sahip olabileceğini göstermektedir.

Özellikle burada, daha önce yönlenmiş fiberlerin tekrar uzatıldıklarında tekrar yönlenebildiği ve daha önce yönlendirilmeden, sadece 1 kez uzatılan fiberlerin gerilim-uzama eğrilerine

benzer eğriler verdikleri ve yine de esnekliklerinin ilk uzama değerlerine bağlı olarak azaldığı görülmektedir. Fakat fiberler aynı zamanda daha yüksek gerilim-değerlerine dayanabildikleri de elde ettiğimiz ilginç sonuçlardandır. Bu ilk uzamaların fiberin yapısında tersinir değişimler yapıp yapmadığını görmek açısından tersinir değişimler yapıp yapmadığını görmek açısından ilk uzamadan sonra yapının zaman içinde yavaşça olsa geri dönmeye çalıştığı fakat tamamıyla geri dönmediği görülmüştü.

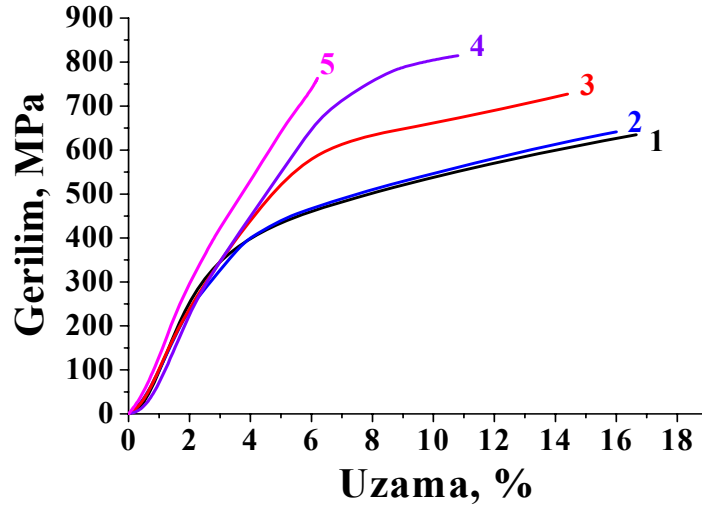
Yün fiberlerin gerilim gevşemesi (relaksasyon) ve iyileşme süreçlerinden sonra oluşan yapısal değişimlerden ayrı olarak farklı seviyelerde uzatılmış ipek ipliklerinin yönlenme süreçlerinden ortaya çıkan gerilim-uzama eğrilerinde gözlenen değişimleri de incelenmiştir. Şekil 3.68’de Bursa ipek fiberlerinin gerilim uzama eğrileri ailesi aynı zamanda benzer olarak şekil 3.69’da ise Azerbaycan ipek fiberlerinin eğrileri verilmiştir.



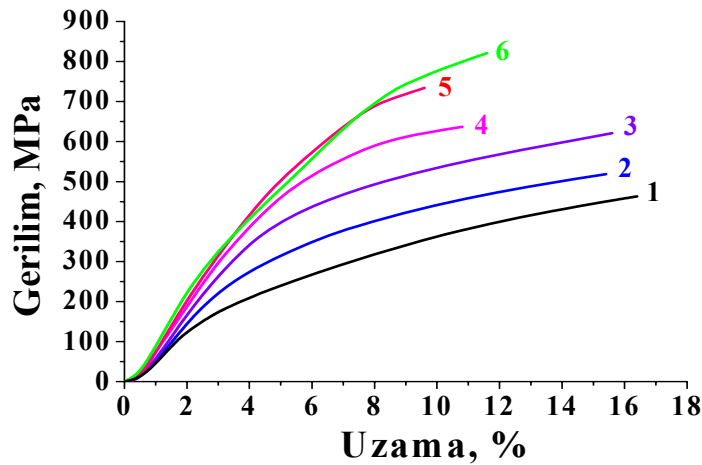
Şekil 3.68 Farklı ilk uzama seviyelerinden sonra Bursa ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrileri: 1) %0; 2) %1; 3) %4; 4) %8; 5) %10; 6) %12

Burada ipek ipliklerinin maruz bırakıldığı düşük uzama değerlerinden sonra göreceli olarak azalan kırılmadaki uzama değerleriyle gerilim-uzama eğrileri orijinal eğriye benzer bir karakter göstermektedir. Özellikle ilk uzama değerleri %8’den sonra gerilim uzama eğrileri yaklaşık %6-8 değerlerinde 1. geçiş (akma) ve %2-3 civarında zayıf 2. bir geçiş göstermektedir. Bu tür yönlenmiş ipek fiberleri tartışacağımız gibi naylon ve kapron yapılarına benzer karakteristik gösterir. Yapıda suyun olması durumunda (su işleminden sonra) şekil 3.70 ve 3.71’de Bursa ipek fiberleri ve Azerbaycan ipek fiberleri için gerilim uzama eğrilerinin su işlemi olmadan elde edilen gerilim-uzama eğrilerine benzer şekiller göstermektedir.

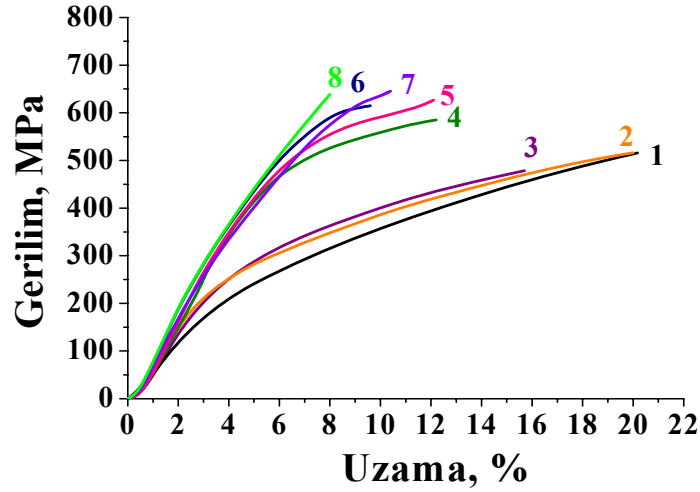
Burada su etkisinden sonra biz yine segmentlerin ve kristalin kısımların yönlenmesini ve aynı zamanda amorf bölgelerde bazı segmentlerin ve düğüm noktaların açılmasını görmekteyiz. %8-16 arasında uzatılmış bazı ipek örnekleri işlem görmemiş ipek örneklerinde gözlenenlere benzer iki geçiş göstermektedir. Su etkisinden sonra bu ipek örnekleri yine daha fazla yönlenmiş yapılardan dolayı sentetik poliamit fiberlerin gerilim-uzama eğrilerine benzer özellikler göstermektedirler.



Şekil 3.69 Farklı ilk uzama seviyelerinden sonra Azerbaycan ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrileri: 1) %0; 2) %3; 3) %8; 4) %12; 5) %14

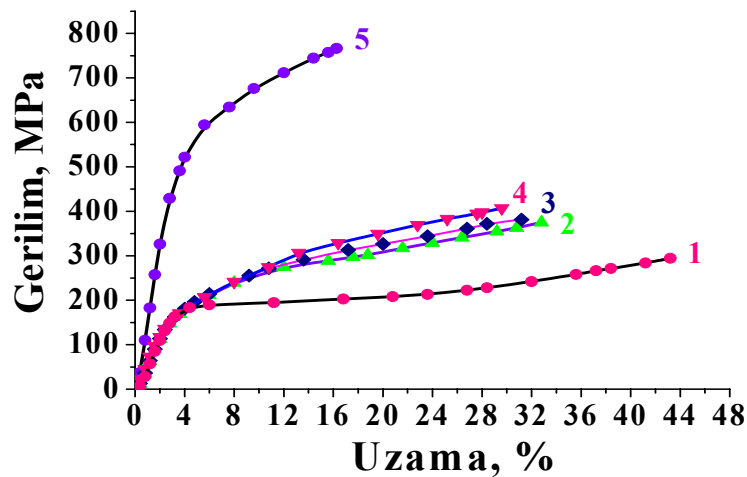


Şekil 3.70 Su içinde 1 saat tutulduktan sonra farklı ilk uzama seviyelerinde uzatılan Bursa ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrileri: 1) %0; 2) %4; 3) %6; 4) %8; 5) %10; 6) %12



Şekil 3.71 Su içinde 1 saat tutulduktan sonra farklı ilk uzama seviyelerinden sonra Azerbaycan ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinin karşılaştırılması: 1) %0; 2) %1; 3) %3; 4) %8; 5) %10; 6) %14; 7) %16; 8) %19

Burada suyun etkisinden sonra ilk uzama değerlerinden sonra test edilen ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinde benzer karakteristikler gözlenmektedir. Burada özellikle suyun etkisi yapı üzerinde görülmektedir. Suyun yapıyı ve mekanik özellikleri zayıflattığı görülmektedir. Fakat yine de fibelerin suyun etkisi olmadan elde edilen kopma gerilim ve uzamalarıyla karşılaştırdığımızda, aynı ilk uzama değeri için suyun etkisinden sonra fiberin daha fazla uzayabileceği fakat daha düşük gerilim değerinde kırıldığı görülmektedir.



Şekil 3.72 Farklı ilk uzama seviyelerinde uzatılmış siyah yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinin ipek filamentininkiyle karşılaştırılması: 1) orijinal siyah yün fiberi; 2) %18; 3) %20; 4) %24 uzatılmış siyah yün fiberleri; 5) ipek filamenti

Fakat 2. uzama ile gerilim-uzama eğrilerinin değişim eğilimi su etkisi olmadan elde ettiğimiz eğrilerin değişim eğilimlerinde benzer olduğu görülmektedir.

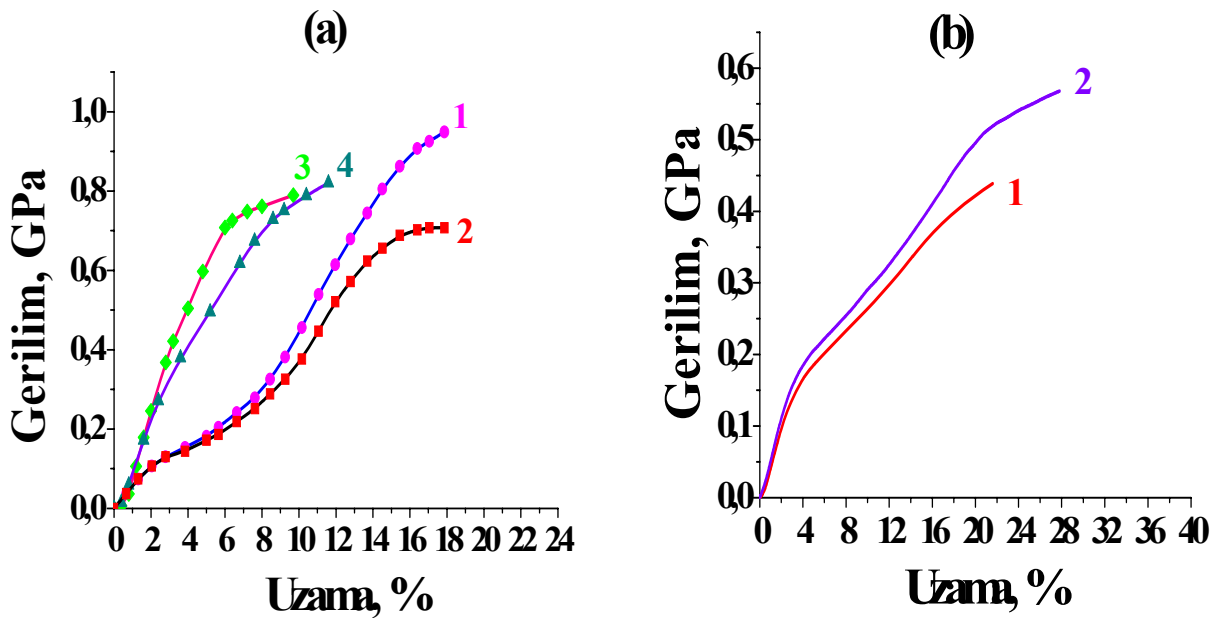
Farklı ilk uzama değerlerinden (%18-24) sonra yün fiberlerin yapısında bu yönlenme etkisi şekil 3.72’de ipek filamentiyile karşılaştırmalı olarak görülmektedir.

Yün fiberi normal durumda matris içine gömülmüş düzenli mikrofibrilleri içeren kristal kısımlarına sahip olmasına rağmen yapısı yönlenmemiş olarak göz önüne alınmıştır. Aynı zamanda yünün düşük ~%14-18 kristallik derecesine sahip olduğu bilinmektedir (Cao vd., 1999). Açıkça düzenli zincirler ve kristalitler olmasına rağmen bunların tümü aynı yönde yönlenmemiştir. Yün fiberlerini ~%20 gibi yüksek seviyelerde uzatırsak, segmentlerin ve düğüm kısımların açılmasından sonra mikrofibrillerde bütün zincirler yüklenme ekseninde yönlenme eğiliminde olurlar. Böylece yapı 3.72’de görüldüğü gibi ipeğe benzer bir yapı gösteren daha yönlenmiş bir yapı olmaktadır. Bu iki yapı arasındaki benzerlik yün fiberi düşük kristalleşme derecesine sahip olmasına rağmen oldukça yönlenmiş yün fiberi α - β geçişine uğrayan uzatılmış zincirler sayesinde ipeğin yapısına çok benzer bir yapı elde edeceğimizi kanıtlamaktadır. Yapı ipeğe benzer bir yapı elde etmesine rağmen kopmadaki gerilme değeri ipeğinkinden daha düşük olduğu fark edilmektedir ve bu yapı daha yüksek değerlere uzamaktadır, çünkü biz fiberi %20 civarında uzattığımız zaman bütün zincirlerin açılacağını ve β -sayfa konformasyonuna sahip olacağını düşünmemekteyiz. Fakat bazı zincirleri α - β geçişi sürecinde olduğu düşünülür. Tamamlanmamış α - β geçişinden dolayı bu zincirler hala daha yüksek seviyelere uzayabilme yeteneğine sahiptir. Bundan dolayı daha fazla yönlenmiş yün ipek yapısından daha yüksek uzamaya sahiptir. Bunun yanında eğrinin şekli hemen hemen ipek ipliğinkinle aynıdır. Tüm yapı ve zincirler β yapıyı vermek için açılmadığından matris içinde zarar görmüş zincir kısımlarından dolayı daha fazla yönlenmiş fiber ipek yapısı kadar güçlü olamamaktadır. Aynı zamanda bu uzatılmış fiberin ve ipeğin kristalleşme derecesindeki fark kırılmadaki dayanıklılığın belirlenmesinde önemli bir rol oynayabilmektedir. Şekil 3.73’de, naylon fiberleri sentetik poliamit fiberleri ailesinden iyi yönlenmiş yapı olarak verilmektedir. Buradaki uzatılmış siyah yün fiberlerinin (şekil 3.72) eğrileri kristal yapılarındaki farklılıklar ve makromoleküllerin yönlenmesinden dolayı naylonun gerilim uzama eğrilerinin şeklini ve dayanıklılığını verememektedir. Ancak yönlenme derecesinin artımıyla ipek fiberleri ve yün fiberleri şekil 3.73’de görüldüğü gibi daha düşük esneklikli çok daha güçlü yapı göstermektedir. Şekil 3.73(a)’da göreceli olarak yüksek yönlenmeyi temsil eden %8 değerinde ipek fiberleri uzatıldıktan sonra gerilim-uzama eğrisi yönlenmiş bir sentetik poliamit yapısına benzemektedir. Sürpriz bir şekilde su içinde 1

saat tutulduktan sonra %12 uzatılan ipek iplikleri benzer bir özellik göstermektedir. Bu iki eğri naylon ve kapron fiberleri için gözlenen geçişlere benzer iki geçiş noktası göstermektedir.

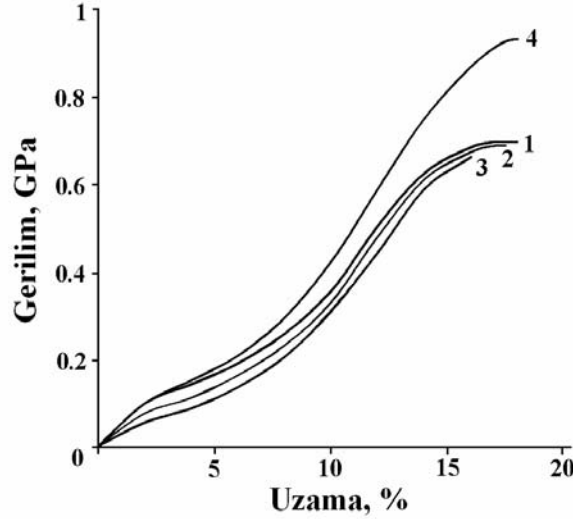
Özellikle fiberin yönlenme etkisiyle en az naylon yapılarınıninkine benzer rijitlik göstermesi ve zayıf 1. geçişten sonra 2. geçiş noktasına kadarki bölgenin naylon ve kapronun gösterdiği değişime yakın bir değişim göstermesi bu ilk uzatılmış ipek fiberlerinin de naylon ve kapronun gerilim-uzama eğrilerine benzer karakteristik göstermesi oldukça ilginçtir. Bu fiberler hemen hemen aynı kopma gerilimlerine yakın değerlerde kopmaktadır. Bu ise zaten normalde β -kristaller ve yüksek kristallik derecesiyle yüne göre daha güçlü ve katı yapı gösteren ipeğin β -kristalitlerinin bozulup, daha uzatılmış yeni bir zig-zag konformasyonuna sahip olarak yeni yapısıyla naylon ve kapron gibi sentetik poliamit fiberlere benzer yapılar göstermektedir. Dolayısıyla bu daha fazla uzama etkisiyle ipek fiberlerinin ve naylon fiberlerinin molekül konformasyonlarının birbirlerine benzediğini gösteren önemli bir sonuçtur.

Bunun yanında şekil 3.73-b’de görüldüğü gibi α -keratin fiberleri ileri akma bölgesinde değişen bölgedeki değerlerde ilk uzatıldıktan sonra çekme özelliklerinden özellikle kırılmadaki uzama değerlerinin kötüleştiği görülür.



Şekil 3.73 Sentetik poliamit fiberler ve yönlenmiş ipek ve α -keratin fiberlerin gerilim-uzama eğrileri: a) 1-orijinal naylon ipek fiberleri; 2-orijinal kapron ipek fiberleri; 3-%8 uzatılmış bursa ipek fiberi; 4-1 saat su içinde tutulduktan sonra %12 uzatılmış bursa ipek ipliği; b) 1-%34 uzatılmış siyah yün fiberi; 2-%38 uzatılmış saç fiberi

Diğer taraftan, şekil 3.74’de naylon 6.6 ve kapron fiberlerin (iplik şeklinde) ilk uzamadan sonra gerilim-uzama eğrilerinden, çekme özelliklerinin çok fazla değişmediği, sadece kopmadaki uzama ve gerilme değerlerinin azaldığı gözlenmektedir.



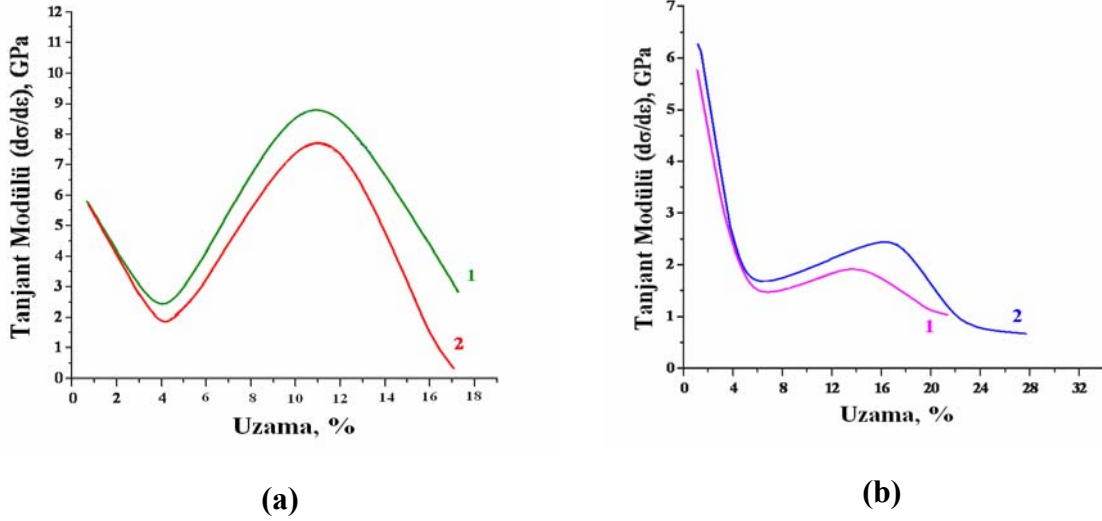
Şekil 3.74 Sentetik poliamit fiberlerin (iplik şeklinde) gerilim-uzama eğrileri: 1-orijinal capron fiberi; 2- %8 ilk uzatılmış capron fiberi, 3(b)- %14 ilk uzatılmış capron fiberi; 4- orijinal naylon 6.6 fiberi (Tsobkallo, 2002)

Bu iki şekil karşılaştırıldığında, yüksek seviyede ilk uzatılmış α -keratin fiberleri (yün ve saç) bu fiberlerin naylon ve kapronun gerilim-uzama eğrilerine ve çekme özelliklerine benzer özellikler gösterdiğini farz etmemizi sağlayan gerilim-uzama eğrilerinde 2 geçiş göstermektedir. Fakat bu yapılar iyileşme süreçlerinden dolayı sürekli değildir. Zaman içinde uzatılmış yün ve ipek fiberlinin yapıları orijinal yapılara geri dönme eğiliminde olduğunu göstermiştik. Fakat bu gözlenen geçişleri karşılaştırmak α -keratin yapısındaki değişimleri anlamak için önemlidir.

Şekil 3.75’de tanjant modülünün uzatılmış α -keratin fiberleri ve sentetik poliamit fiberleri için nasıl değiştiği verilmiştir. Burada yüksek ilk uzama etkiyle yün ve saç fiberlerinin molekül zincirleri öncelikle α -konformasyonundan β -konformasyonuna ve sonra ise bu konformasyondan ise molekül zincirlerinin tekrar uzatılması ile naylon ve kapron yapılarının sahip olduğu bir nevi zig-zag konformasyonuna sahip olduğu görülmektedir. Aksi taktirde, benzer gerilim-uzama eğrileri beklemek mümkün olmazdı. Bu benzer konformasyonlara sahip olması neticesinde benzer gerilim-uzama eğrileri ve geçişler göstermektedirler.

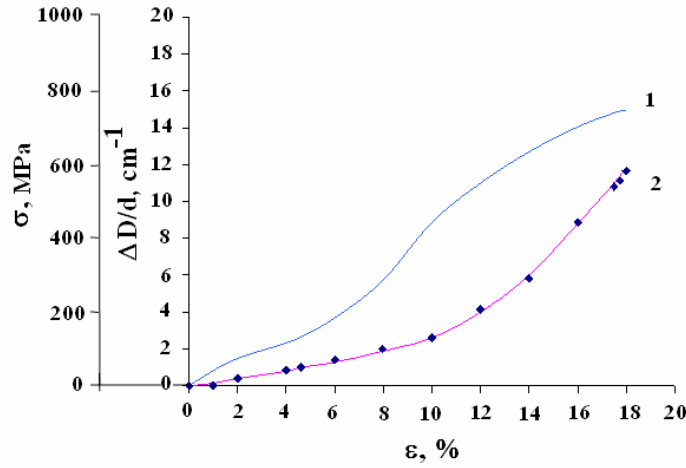
Tanjant modülü eğrilerinden gerilim-uzama eğrilerinde farklı bölgelere karşılık gelen 3 farkı

kısım gözlenmektedir. Sentetik ve %34-38 ilk uzatılmış α -keratin fiberleri için 1. bölgede ($0 < \epsilon < \%4-5$) tanjant modülü azalmaktadır. Bu ise moleküller arası hidrojen bağların parçalanmasından ve gerilim veya yüklemenin makromoleküllerin ve segmentlerin birbirlerinden ayrılması, daha serbest olabilmeleri için aktivasyon enerjisini azaltmaya yol açacağından dolayı olduğu düşünülebilir.



Şekil 3.75 Sentetik poliamit fiberler (a) ve α -keratin fiberlerin (b) tanjant modülü ve uzama arasındaki ilişki: 1(a)-Naylon 6,6 fiberleri, 2(a)- Kapron fiberleri; 1(b)- %34 ilk uzatılmış yün fiberi; 2(b)-%38 ilk uzatılmış saç fiberi

2. kısımda, sentetik poliamid fiberler için $\%4 < \epsilon < \%10$ ve α -keratin fiberleri için $\%4 < \epsilon < \%14-17$ bölgelerinde, sentetik poliamid fiberleri için tanjant modülünün α -keratin fiberleri için olandan daha fazla arttığı gözlenir. Burada, makromoleküllerin konformasyonel geçişleri meydana gelir ve aynı zamanda deformasyon işlemi süresince moleküller arası bağlantıların oluşumu malzemenin rijitliğinin (katılığının) artmasına neden olur. 3.bölgede, yani sentetik poliamid fiberleri için $\epsilon > \%10$ ve %34-38 ilk uzatılmış α -keratin fiberleri için $\epsilon > \%14-17$ bölgesinde, bir çok kovalent bağın kırılmasının olduğu ve parçalanma sürecinin başlangıcının bir sonucu olarak modül değeri azalır. Kapron için farklı ilk uzama değerlerinden sonra (şekil 3.74'de görüldüğü gibi) elde edilen infrared spektrumlarından kimyasal bağların kırılmasına ilişkin bandın absorbansındaki artmadan, $\epsilon > \%10$ 'dan sonraki bölgede parçalanmanın başladığı gösterilmiştir (Tsobkallo, 2002). Farklı ilk uzama değerlerinden sonra kırılan kovalent bağların miktarındaki değişim şekil 3.76'da gösterilmiştir. Burada $\Delta D/d$ kovalent bağların kırılma miktarını göstermektedir. Düşük ilk uzama değerlerinden sonra kırılan kovalent bağların miktarının çok düşük olduğu ve özellikle $\epsilon > \%10$ 'dan sonra şiddetli arttığı ve parçalanma sürecinin hızlandığı görülmektedir.



Şekil 3.76 Kapronun gerilim-uzama eğrisi (1) ile farklı ilk uzama değerlerinden sonra 1742 cm^{-1} 'deki bantın (C=O) absorbandsındaki değişimin (2) karşılaştırılması (Tsobkallo, 2002)

Bu ise kapronun gerilim-uzama eğrisinin 3. bölgesinde kovalent bağların kırılması sürecinin de molekül zincirlerinde yoğun bir yırtılmanın olduğunu gösterir.

Bu kovalent bağların kırılmasındaki artma ve yapının parçalanmaya başladığı düşüncesinin şekil 3.73-b'de kaprona benzer yün ve saç fiberleri içinde geçerli olduğunu düşünmekteyiz.

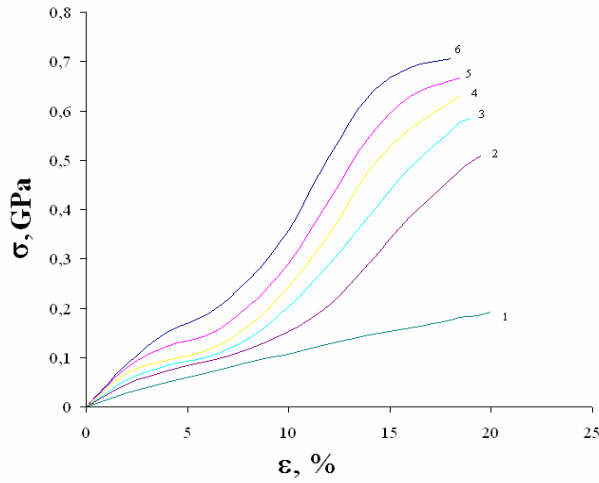
Aynı zamanda, %34 civarında uzatılmış yün ve saç fiberleri ile kapron ve naylonun gerilim-uzama ve tanjant modülü eğrilerinin karşılaştırılmasında değişim eğilimlerinin aynı olduğu fakat kopmadaki gerilim ve uzama ve gözlenen geçiş değerlerindeki kaymalar bu fiberlerin kristallenme derecesi arasındaki farklılıklardan kaynaklanabilir. Daha yüksek kristallliğe sahip, örneğin kapron ve naylon gibi (20-50%) yapılar daha fazla katılık ve daha az esneklik gösterirler (Kuvartskheliya, 2001). Bu farklılıklar eğrilerde görülmektedir.

Yönlenmiş, yani %34-38 uzatılarak elde edilen yeni α -keratin (yün ve saç) yapılarının verdiği gerilim-uzama eğrileri ve gözlenen geçişlerin doğası ve sentetik poliamit fiberlere benzerliği bu güne kadar kaynaklarda incelenmemiştir.

Sonuç olarak doğal poliamid fiberlerden yün (~%18-28) civarında uzatıldıktan sonra ipeğe benzer gerilim-uzama eğrisi ve yapısı gösterdiği ve α -keratin fiberleri (%34-38 uzatıldıktan sonra) ve ipek fiberleri ($\epsilon > \%7-8$ uzatıldıktan sonra) hatta su etkisinden sonra bile bu yüksek uzamalardan sonra naylon ve karon gibi sentetik poliamit fiberlerin gerilim-uzama eğrilerine benzer eğriler, geçişler ve benzer yapılar gösterdiği gözlenmiştir.

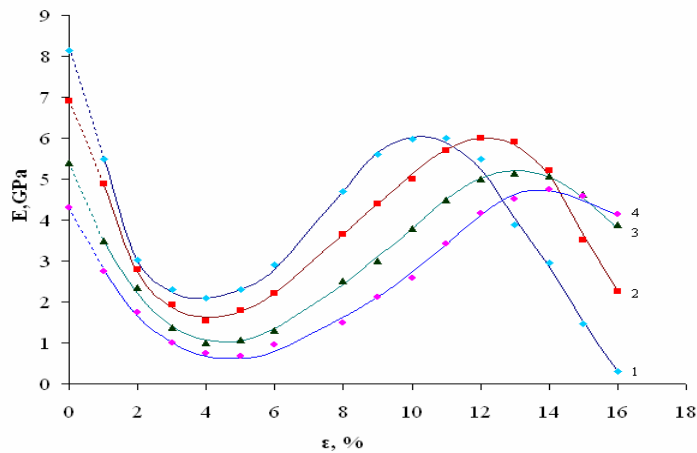
Yüksek ilk uzatılmış doğal poliamit fiberlerin konformasyon geçişleri ve yapıdaki değişimler

neticesinde özellikle sentetik poliamit fiberlerin gerilim-uzama eğrilerine benzer eğriler ve yapılar gösterdiğini gördük. Bunların yanında farklı sıcaklıklarda ve ısı işlemlerinden sonra yün ve ipek fiberlerin mekanik özelliklerinin kötüleştiğini görmüştük. Sentetik poliamit fiberlerle karşılaştırdığımızda bir örnek olarak, farklı sıcaklıklarda kapron 2 fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinin değişimlerine bakacak olursak (şekil 3.77) yüksek sıcaklıklarda $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar $\sigma(\epsilon)$ bağıllığında 3 deformasyon bölgesi gözlenir.



Şekil 3.77 Farklı sıcaklıklarda Kapron-2'nin gerilim-uzama eğrileri: 1) 120 °C; 2) 100 °C; 3) 80 °C; 4) 60 °C; 5) 40 °C; 6) 20 °C. (Tsobkallo, 2002)

Bu bölgelerin sınırlarının belirlenmesi için tanjant modülü değerleri hesaplanmış ve bu $E(\epsilon)$ değişimleri farklı sıcaklıklarda şekil 3.78'de verilmiştir. Yüksek sıcaklığın etkisiyle deformasyon değerleri bir miktar değişmektedir.



Şekil 3.78 Farklı sıcaklıklarda Kapron-2 fiberinin tanjant modülünün farklı sıcaklıklarla değişimi: 1) 20 °C; 2) 40 °C; 3) 80 °C; 4) 100 °C (Tsobkallo, 2002)

$E(\epsilon)$ bağıllığında maksimum ve minimumların yerlerinin biraz değişmesi moleküller arası bağın kopmasıyla amorf bölgede makromolekül segmentlerinin mobilitesinin artmasına bağlıdır. $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gerilim-uzama eğrisi şekli değişmekte ve pratik olarak doğrusal bir eğriye geçmektedir. Bu ise segmentlerin mobilitelerinin önemli ölçüde arttığı içindir.

Diyagramın $100-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de değerleri önemli ölçüde değiştiği görülür. $T=120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de fiberlerin kopma gerilimlerinin 2 kat azaldığı görülür. Bu ise termo parçalanma sürecinin başlaması anlamına gelir. Kırılma deformasyonunun değeri yüksek sıcaklıklarda çok az artış gösterir (ϵ_{kopma} artar).

Bizimde incelediğimiz yün ve ipek fiberlerinin farklı sıcaklıkların yapıya ve gerilim-uzama eğrilerine etkileri ile karşılaştırdığımızda sıcaklık artarken doğal poliamit fiberlerin kopmadaki uzama ve gerilim değerlerinin azaldığını gözlemiştik. Özellikle $T>150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den sonra doğal poliamit fiberlerin daha fazla termal parçalanmaya uğradığını ve çekme özelliklerinin daha kötüleştiğini görmüştük. Sonuçta sıcaklık etkisiyle çekme özelliklerinin benzer şekilde kötüleştiği sadece belirgin farkın sıcaklık artarken sentetik poliamit fiberlerin kopmadaki uzama değerleri biraz artmasına rağmen, doğal poliamit fiberlerde tersine bir azalma gözlenmiştir.

3.5 Doğal ve Sentetik Poliamit Fiberlerin Gerilim-Uzama Eğrileri ve Gözlenen Geçişlere Ait Genel Sonuçlar

Bu bölümde, doğal poliamit fiberlerden farklı bölgelerden alınan yün fiberlerinin benzer gerilim-uzama eğrilerine sahip olduğunu gördük. Genel olarak gerilim-uzama eğrisinin 3 farklı bölge ile karakterize edildiğini ve bu üç bölgenin farklı deformasyon mekanizmaları ile açıklandığını gördük. Yün fiberlerinin fiziksel ve mekanik özelliklerine ilk uzamanın etkilerini görebilmek için farklı uzama seviyelerinde fiberler uzatılmıştır. Bu uzatılmış fiberlerden yaklaşık %20 civarında uzamadan sonra SEM fotoğraflarından yüzeydeki kütikül tabakalarının biraz uzadığı ve kalınlığının bir miktar azaldığı görülmüştür. Fakat fiber ilk bölgedeki (%0-6) uzama değerlerinden sonra çekme özelliklerinde çok fazla bir kötüleşme gözlenmemiştir. Fakat özellikle 2.bölgedeki uzama değerlerinden sonra artan yönlenme derecesiyle gerilim-uzama eğrilerinin şekillerinin yavaş yavaş ipek fiberin gerilim-uzama eğrilerine benzediği ve yapının konformasyon dönüşümü neticesinde β -yapıya döndüğünü ve α - β geçişini mekanik metodla göstermiş olduk. Bunun yanında yönlenme neticesinde çekme özelliklerinden özellikle esnekliğin azaldığı fakat fiberlerin daha yüksek gerilim değerlerine

dayanabildiği gösterilmiştir. Özellikle 3. bölgedeki uzamalardan $\varepsilon \geq \%32$ için gerilim-uzama eğrisinin şeklinin sentetik poliamit fiberlerinden naylon ve kaprona benzediği ve 2 belirgin geçiş noktası göstermiştir. Aynı zamanda saç fiberlerinde de aynı benzerlikler ve geçiş noktaları gözlenmiştir. Kaynaklarda ilk uzamanın etkisinden sonra yapının önce ipeğe ve daha sonra sentetik poliamit fiberlere benzer gerilim-uzama eğrilerini verecek konformasyon dönüşümlerine ait herhangi bir sonuca rastlanmamıştır. Gözlenen α - β geçişleri ve konformasyon dönüşümleri ve gerilim-uzama eğrilerindeki geçişlerin doğası sentetik poliamit fiberlerinkine benzerlik kullanılarak açıklanmış. Mekanik özelliklerdeki değişimler de bu temelde açıklanmıştır. Bunun yanında diğer konformasyona sahip ipek fiberlerinde gerilim-uzama eğrilerinin monofilament ve iplik şeklinde olması durumlarında benzer olduğu ve çekme özelliklerinin birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Artan ilk uzamanın etkisiyle bu fiberlerinde çekme özelliklerinin değiştiği ve yüksek uzama değerlerinden sonra 2 tane geçiş gözlemlendi ve bu geçişlerin naylon ve kaprondakilere benzer olduğu görülmüştür.

Bunun yanında yün fiberindeki yüksek yönlendirmeden (%34 uzatılmış) sonra fiberi 2. kez uzattıktan sonra da gerilim-uzama eğrisinin şekillerinin değiştiği görülmüştür. Bu (%34 uzatılmış) fiberlerin iyileşme süreçlerinin çok yavaş olduğu gösterilmiştir. Yine de bu fiberlerin yüksek uzamalarda 2. kez uzatılmalarında orijinal yün fiberin ilk uzamalarından sonra elde edilen eğrilerde gözlenen geçişlere benzer 2 geçiş gösterdiği görülmüş ve yapının değişimleri sentetik poliamitlerle karşılaştırılarak orijinal durumdakilere benzer olarak açıklanmıştır.

Suyun özellikle yün fiberlerine etkisinin şaşırtıcı sonuçlar verdiği ve moleküller arası etkileşmelerin zayıflamasından dolayı çekme özelliklerinin azaldığı (başlangıç modülü, akma ve kopma gerilim değerleri) görülmüştür.

En önemli değişim ise su etkisinden sonra gerilim-uzama eğrilerinde farklı yün örnekleri için 2 tane geçiş gözlenmiş ve bu geçişlerin doğası ve sorumlu molekül değişimleri ve süreçler incelenmiştir. Benzer düşünceyle su etkisinden sonra ilk uzamanın ilk uzamanın bu fiberlere etkisine bakıldığında çekme özelliklerindeki değişim hareketlerinin su etkisi olmadığı durumlara benzer olduğu ve özelliklerin kötüleştiği görülmüştür. Fakat yine de yönlendirmenin su etkisine oranla daha etkili olduğu görülmüştür.

İpek fiberlerinde su etkisinden sonra uzamanın etkisinin yine moleküler konformasyon değişimlerine neden olduğu ve oda sıcaklığında yapılan benzer deneylerde gözlenen değişimlere benzer değişim eğilimi gözlenmiştir. Fakat burada yün fiberindeki duruma benzer

karakteristik 2 geçiş gözlenmiştir.

Bu 2 farklı konformasyona sahip fiberlere farklı yüksek sıcaklığın etkileri incelendiğinde her 2 fiber durumu için kısa süreli ısıtmanın (deney süresince etkili) mekanik özelliklerden özellikle elastikliği ve kopma değerlerini yavaş yavaş azalttığı grlmştir. Fakat yüksek sıcaklıklarda uzun süreli ısıtmanın fiberin yapısını yani moleküller arasındaki karşılıklı etkileri, molekül içi etkileşimler ve çapraz bağlarını bozduğunu ve kimyasal bağların kopması neticesinde yapının fazla parçalandığı ve çekme özelliklerinin değerimi grlmştir.

Bu fiberlerde farklı etkilerden (ilk uzama, sıcaklık, su) sonra mekanik özelliklerdeki değerimlerin açıklanması için infrared spektrumlarından elde edilen bantların absorbens değerlerinin değerimleri kullanılmış ve mekanik sonuçlarımızı destekler sonuçlar elde edildiği grlmştir.

4. DOĞAL POLİAMİT FİBERLERDE GERİLİM RELAKSASYON VE İYİLEŞME SÜREÇLERİ

Doğal ya da sentetik poliamit fiberlerin mekanik özellikleri sadece çekme özelliklerine bağlı değildir. Aynı zamanda ileriki bölümde göreceğimiz sünme (creep) süreçlerine ilaveten farklı şartlar altında gerilim relaksasyonu ve iyileşme süreçlerine bağlıdır. Doğal poliamit fiberler molekül konformasyonlarına göre farklı düzenlenmiş yapısal birimlere sahip olduğu için farklı yapılara sahip olmaktadır. Bu fiberlerin endüstride kullanılmadan önce bazı mekanik özellikleri belirlemek için gerilim-relaksasyonu ve iyileşme süreçlerini incelemek ve kendi aralarında karşılaştırma yapmakta bu doğal poliamit fiberlerin bu süreçlere bağlı mekanik karakteristikliklerini genellemek açısından önemlidir. Böyle süreçlerden sorumlu molekül süreçlerini anlamak aynı zamanda bu özellikleri belirlememizde bize yardımcı olacaktır. Bu sebeplerden dolayı gerilim relaksasyonu ve iyileşme süreçlerini oda durumu ve su etkisinden sonra farklı şartlar altında yün ve ipek fiberleri için incelenmiştir. Bunların yanında bizim de tartışacağımız gibi gerilim relaksasyonu süreçleri için matematik modelleri öne sürülmüştür.

4.1 Normal ve Yönlenmiş Yün Fiberlerinde Gerilim-Relaksasyon ve İyileşme Süreçleri

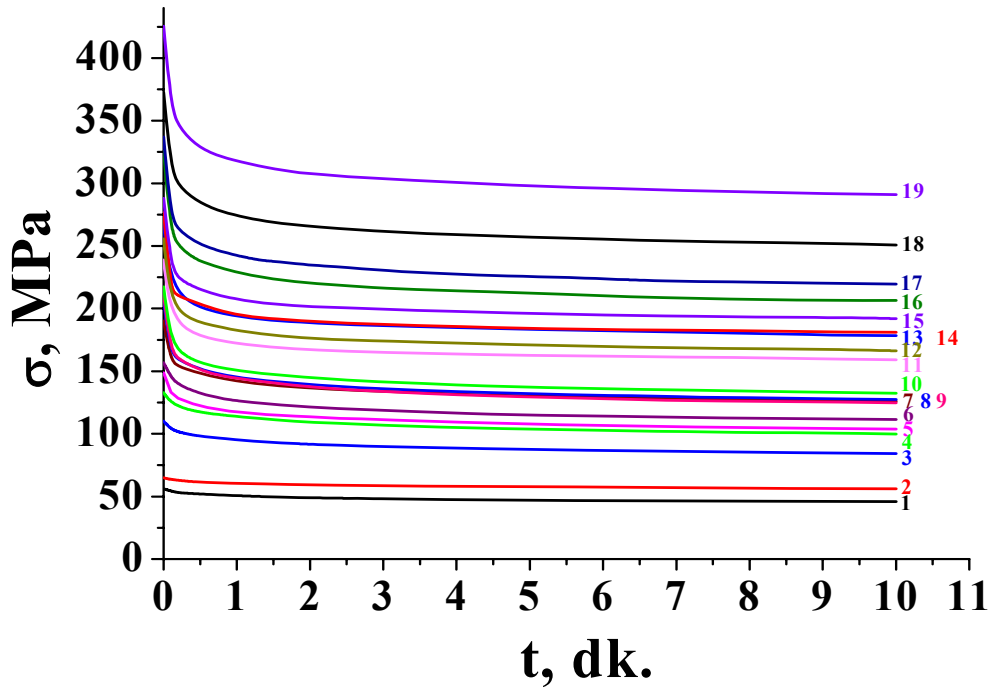
Siyah yün fiberlerin gerilim relaksasyonu ve iyileşme süreçleri oda şartlarında ölçülmüştür. Aynı süreçler fiberler su içinde tutulduktan sonra ve öncelikle %34 uzatılmış ve 1 gün oda şartlarında serbest bırakılmış, uzatılmış (yönlenmiş) fiberler içinde yapılmıştır. Uzatılmış fiberlerde gözlenen ilk yönlenmenin ve suyun gerilim relaksasyonu ve iyileşme süreçlerine etkisi araştırılmıştır.

Bunun yanında özellikle yün fiberlerinin daha uzun süreli gerilim relaksasyonu süreçlerini ve fiberin davranışını açıklamak için gerilim relaksasyonu süreci için matematik modeli öne sürülmüştür.

4.1.1 Oda şartlarında normal ve yönlenmiş yün fiberlerinin gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçleri

Gerilim relaksasyonu, verilen bir sabit uzama altında zaman içinde gerilimin azalması olarak bilinir. Bir fiber gerilmiş durumda tutulduğunda üzerindeki gerilim düzenli olarak azalır. Gerilim değeri bir limit değere düşebilir ve ya tamamıyla yok olabilir. Gerilimin zaman içinde azalmasını ve fiberin davranışını bu süreçlerde belirlemek için orijinal siyah yün fiberleri kullanılarak ilk uzama değeri %0,8'den %38'e kadar bölgede 10 dk. gerilim relaksasyonu ve

10 dk. iyileşme süreçleri yapılmıştır. Zaman ilerlerken gerilimdeki azalma, bozulma yani siyah yün fiberlerin gerilim relaksasyonu eğrileri şekil 4.1’de verilmiştir. Zaman ilerlerken fiberdeki gerilimin bozulduğu, azaldığı görülmektedir. Ancak, oda sıcaklığında hemen hemen her ilk uzama seviyelerinde gerilimin relaksasyona uğramış kısımlarının küçük olduğunu görmekteyiz. Gerilimin relaksasyonu, fiberin uzaması durumunda disülfid ve tuz köprüleri gibi kimyasal çapraz bağlar ve çeşitli fiziksel bağların kırılmasına ve zaman ilerlerken bunların yeniden şekillenmesi (oluşması)’na atfedilebilir.



Şekil 4.1 Oda şartlarında farklı ilk uzama seviyelerinde siyah yün fiberlerin gerilim relaksasyonu eğrileri: 1)%(0,8); 2)%(1); 3)%(1,6); 4)%(2); 5)%(2,4); 6)%(3); 7)%(4); 8)%(6); 9)%(10); 10)%(12); 11)%(14); 12)%(16); 13)%(18); 14)%(20); 15)%(24); 16)%(28); 17)%(32); 18)%(34); 19)%(38)

Bizimde tartışacağımız gibi relaksasyon hızı ve şiddeti sıcaklık, nem, uzama geçmişi gibi test şartlarına bağlı olarak değişmektedir (Gupta vd., 1992). Relaksasyon süreci 3 bölge için karakterize edilebilir. Yani Hook bölgesine benzer, akma (α - β geçişinin olduğu), ve ileri akma bölgeleri. Hook bölgesindeki uzama değerlerinde relaksasyon düşük relaksasyon zamanlarına sahip zayıf bağların kırılması veya yeniden yapılanmasından dolayıdır. Bu bağlar H bağları, tuz bağlantıları, Van der Waals ve elektrostatik etkileşmeler olabilir. Bunun yanında α -helis yapısı ve matris molekülleri arasındaki yan zincir etkileşmeleri yani disülfid bağları hook bölgesindeki gerilim relaksasyonundan sorumlu göze çarpan molekül süreçleri

olarak göz önüne alınır. Bir çalışmada (Gupta vd., 1992) fiberde yaklaşık %1-2 değerindeki uzamalarındaki gerilim, α -helisleri ve helis içindeki bağlardan olduğu göz önüne alınmıştır (Akma bölgesindeki ilk uzama seviyeleri için gerilim relaksasyonu zaman içinde gerilimin α -helislerden civarındaki moleküllere yani matrise transferi ile karakterize edilebilir. Yüksek uzama seviyelerinde fiber uzarken, hidrojen bağları ve tuz köprülerinin kırılıp ve fiber sabit tutulurken bunların yeniden oluşması ile yapısal birimlerin tekrardan gruplanması görülebilir. Hesaplanan aktivasyon enerjiler aynı zamanda akma bölgesinde, bu enerji miktarlarının tipik kovalent bağların kırılmasına yakın (18 ve 22 kcal/mol) olduğunu göstermektedir (Gupta vd., 1992).

Benzer düşünceyle bu süreçte bazı kovalent bağların kırılabileceğini düşünebiliriz. α - β konformasyon dönüşümü süresince, gerilim matris zincirlerinin yönelimi ve segment ve moleküllerin yöneliminden sonra β zincirlerin oluşmasına harcanır. Açık bir şekilde, zaman içinde gerilim bu açılmış zincirlerin ve segmentlerin yeniden gruplanmasından dolayı azalacaktır. Aynı zamanda daha önce gösterdiğimiz gibi akma bölgesinde uzatılıp gerilim relaksasyonu ve iyileşmesi süreçlerinden sonra (toplam 20 dk), uzatılmış yapı ipeğe benzer bir yapı göstermekteydi. Bu ise, açılmış zincirler ve β -zincirleri üzerinde gerilimin bozulacağı yani azalacağını göstermektedir, çünkü eğer uzun zaman bekletilirse gerilimin relaksasyonu ile bu moleküller α -helis formlara tekrar geri dönmeye çalışacağını düşünmekteyiz.

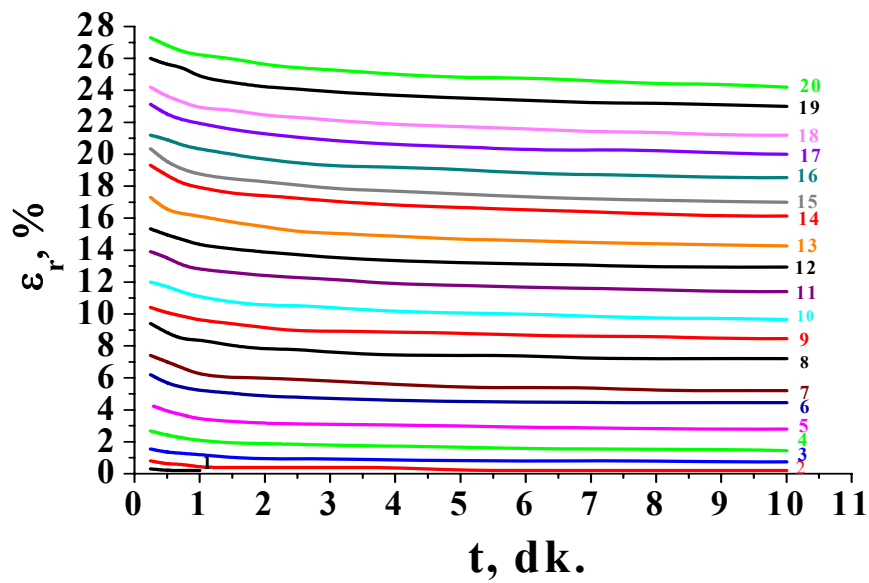
İleri akma bölgesinde, yüksek uzamalarda yüksek deformasyon uzama süresince kovalent çapraz bağların yani başlıca disülfid bağların kırılmasına neden olmaktadır. Bu çapraz bağların kırılmasının yanında daha önceki bölümlerde de gösterdiğimiz gibi bazı ana zincirdeki kimyasal bağlarda bu uzama süresince kopmaktadır.

Bu çapraz bağların gerilmesi ve ya açılması bu ileri akma bölgesindeki gerilim relaksasyonu için düşünülebilir. Özellikle, kovalent çapraz bağlar, disülfid bağlar bir çalışmada belirtildiği gibi (Gupta vd., 1992) relaksasyon zamanı 10 dk'nın üzerinde olan güçlü bağlar olarak göz önüne alınmaktadır. Bu yüzden, bu bölgede yani ileri akma bölgesinde bu bağların gerilim relaksasyonu için etkin olduğunu düşünmekteyiz.

Özellikle 10 dk gibi yüksek relaksasyon zamanına sahip bu disülfid bağların kırılması ve zaman içinde relaksasyona sahip olması bizim bu 10 dk. Relaksasyon zamanı içinde tamamının yeniden eski durumlarını tamamıyla alamayacakları ve daha fazla zamana ihtiyaç duyacağımız açıktır. Bu kısa sürede gerilimin relaksasyona uğramış kısmının az olması, relaksasyon ve iyileşme süreçlerinin çok daha uzun süreli olacağını işaret etmektedir.

Bunların yanında, özellikle konformasyon dönüşümleri neticesinde konformasyonu değişmiş makromoleküllerin arasındaki etkileşimlerin temelinde olan H bağlarının relaksasyonlarının görüleceğini düşünmekteyiz.

Bunlara ilaveten, 10 dk. Gerilim relaksasyonundan sonra zaman içinde fiberin uzunluğundaki değişimlerini farklı ilk uzama seviyelerinden sonra iyileşme süreçlerinde kalıcı uzunlukla karakterize edilen kalıcı deformasyon olarak gözledik. Biz bu uzatılmış fiberin uzunluğunun zaman içinde orijinal uzunluğa geri dönüp dönmediğini araştırdık. Kalıcı deformasyon eğrileri ailesi şekil 4.2’de verilmiştir.

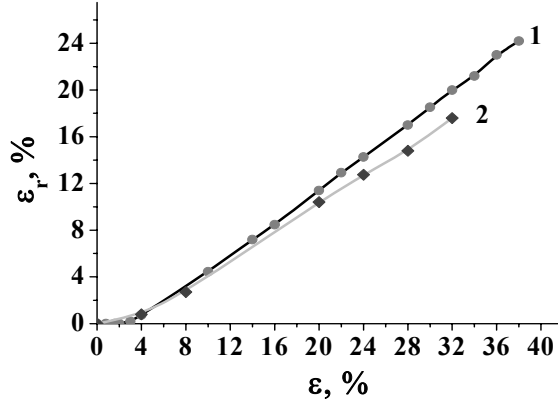


Şekil 4.2 Oda sıcaklığında farklı ilk uzama seviyelerinde siyah yün fiberlerin kalıcı deformasyonları: 1)%2; 2)%3; 3)%4; 4)%6; 5)%8; 6)%10; 7)%12; 8)%14; 9)%16; 10)%18; 11)%20; 12)%22; 13)%24; 14)%26; 15)%28; 16)%30; 17)%32; 18)%34; 19)%36; 20)%38

Bu eğrilerden, 10 dk sonraki kalıcı deformasyonun (uzunluk) ilk uzama değerlerine bağlı olarak nasıl değiştiğini gösteren eğriler, normal siyah yün ve daha önceden yönlendirilmiş (%34 uzatılmış) siyah yün fiberleri için şekil 4.3’de verilmiştir.

Birinci eğriden, normal fiberlerin kalıcı deformasyonlarının yüksek olduğu görülmektedir. %3’e kadar iyileşmenin kesinlikle yüksek olduğu ve kalıcı deformasyonun hemen hemen sıfıra yakın olduğu görülür. 1. geçişten sonra, akma bölgesinde α - β geçişi ve yönlenme oluşur. Bu yüzden yüksek uzamalarda kalıcı deformasyon bu geçişlerden dolayı meydana gelen uzunluktaki değişimden dolayı daha büyük olmaktadır.

Benzer şekilde ileri akma bölgesindeki uzama değerlerinden sonra da kalıcı deformasyonların bu 10 dk. Süre sonrasında büyük olduğu görülmektedir. Bu ise gerçekten yapıda çok fazla makromolekülün ve segmentlerin hasar gördüğü ve yapının fazla bozulduğunu göstermektedir.



Şekil 4.3 İlk uzama değerleriyle t= 10 dk'dan sonraki kalıcı deformasyon değerlerinin değişim eğrileri: 1) orijinal siyah yün fiberleri; 2) %34 uzatılmış (yönlendirilmiş) 1 gün oda şartlarında serbest bırakılan fiberleri

Eğrinin ilk kısmı göz önüne alınmadığında, eğrinin diğer kısmı doğrusal karakter göstermektedir. Yani uzama değerleriyle lineer (doğrusal) değişim göstermektedir. Bu yüzden, kalıcı deformasyonun uzama değerine bağlılığını lineer bir fonksiyon olarak aşağıdaki gibi yazabiliriz:

$$\varepsilon_r(\varepsilon) = A\varepsilon + B \quad (4.1)$$

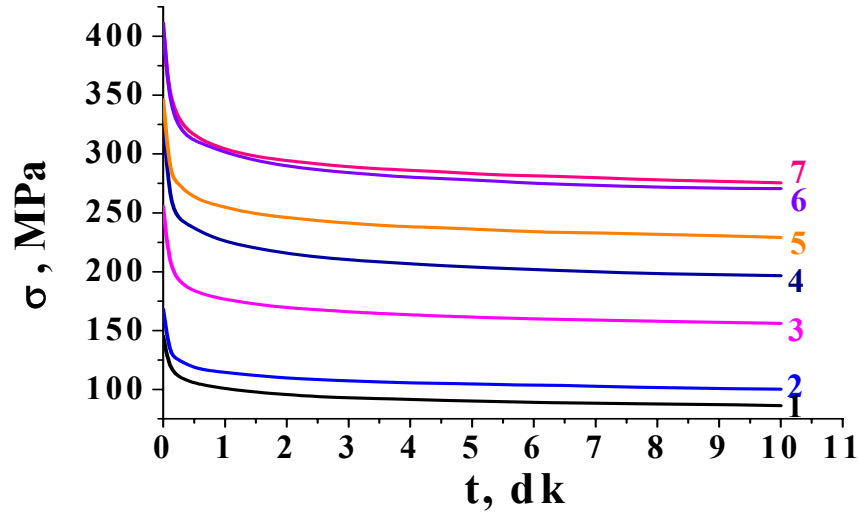
Buradaki A ve B katsayıları bilgisayar programında lineer yaklaşım yapılarak sırasıyla 0,69438 ve -2,35131 olarak belirlenmiştir. Böylece;

$$\varepsilon_r(\varepsilon) = 0,69438\varepsilon - 2,35131 \quad (\varepsilon \geq \%3,4) \quad (4.2)$$

yazılır.

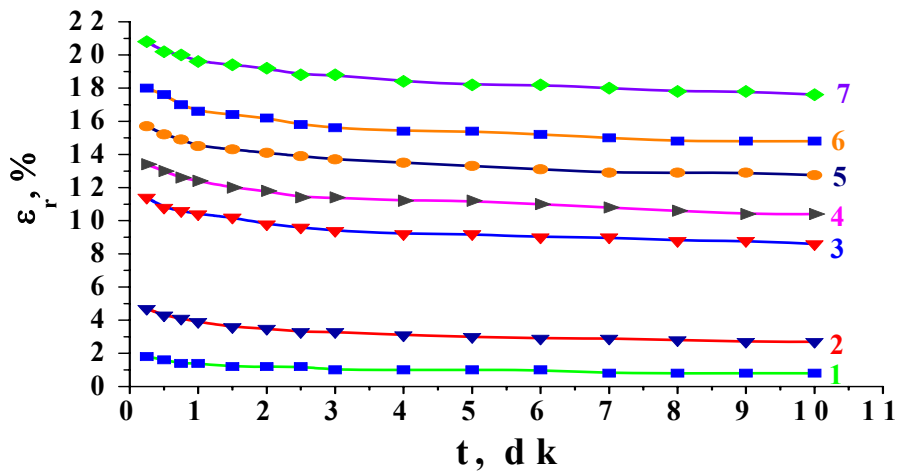
Benzer şekilde, uzama geçmişinin (yönlenmenin) yün fiberlerin gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerine etkisini görmek için, yün fiberleri %34 değerine kadar uzatılıp oda şartlarında 1 gün serbest bırakıldılar. Benzer gerilim relaksasyon ve iyileşme deneyleri bu yönlenmiş fiberler, yani bir uzama geçmişine sahip olan fiberlerde yapılmıştır. Bu yönlenmiş siyah yün fiberlerin gerilim relaksasyon eğrileri ailesi şekil 4.4'de verilmiştir. Bu uzatılmış siyah yün fiberlerin kalıcı deformasyon değerlerinin zaman içinde değişimleri şekil 4.5'de

verilmiştir. Bu eğrilerden, 10 dakikadan sonra kalıcı deformasyon oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Eğer biz şekil 4.3’de gösterilen eğriye bakacak olursak, $t=10$ dk sonundaki kalıcı deformasyon değerlerinin orijinal fiberleri için olan 1 numaralı eğrideki değerlere oldukça yakın olduğu görülmektedir.



Şekil 4.4 %34 uzatıldıktan (yönlendirildikten) sonra 1 gün oda şartlarında serbest bırakılan siyah yün fiberlerin farklı ilk uzama değerlerinde gerilim relaksasyon eğrileri: 1)%4; 2)%8; 3)%16; 4)%20; 5)%24; 6)%28; 7)%32

Eğri lineer gibi gözükmemektedir ve deformasyon seviyesine göre değişmektedir. Fakat eğri 1. eğriden biraz aşağıda yerleşmiştir, çünkü yapı orijinal yapıyla artık aynı değildir.



Şekil 4.5 Uzatılmış (%34) siyah yün fiberlerin farklı ilk uzama değerlerinde kalıcı deformasyon eğrileri: 1)%4; 2)%8; 3)%16; 4)%20; 5)%24; 6)%28; 7)%32

Daha önce tartıştığımız gibi, bu tür fiberler daha yönlenmiş olmakta ve çok uzun zaman geçmesine rağmen tamamıyla iyileşmemekte yani eski halini alamamaktadır.

Benzer şekilde 2 numaralı eğri için lineer fonksiyon aşağıdaki gibi yazılabilir:

$$\varepsilon_r(\varepsilon) = 0,6\varepsilon - 1,8 \quad (\varepsilon \geq \%3) \quad (4.3)$$

Orijinal ve uzatılmış (yönlenmiş) siyah yün fiberlerin gerilim relaksasyonu ve iyileşme süreci sonuçlarından, relaksasyon sürecinin eğilimlerinin benzer olduğu ve bunların aynı zamanda $t=10$ dk sonra oldukça yakın kalıcı deformasyonlara sahip olduğu görülmektedir. Bu aynı zamanda daha önceden yönlenmiş fiberlerin kalıcı deformasyonlarının çok yüksek olduğunu ve 1 gün oda şartlarında serbest bırakılan bu uzama geçmişine sahip olan fiber için bu uzama geçmişinin kalıcı deformasyonları fazla değiştirmedeği gözlenmiştir.

Fakat özellikle ilk uzama değerleri $\varepsilon > \%4-6$ olduğu durumlarda artan ilk uzama değerleriyle kalıcı deformasyonun daha azaldığı dolayısıyla elastik iyileşmenin daha büyük olduğu görülmektedir. İlk uzama etkisiyle makromolekül ve segmentlerin daha düzenlendiği ve α - β konformasyon dönüşümlerinin meydana geldiğini bilmekteyiz. Bunun yanında matristeki düzensiz amorf bölgelerdeki bir çok zincir kısımlarının da orijinal durumlardan daha fazla yönlendiği bilinmektedir. Dolayısıyla yapı daha düzenli ve rijit olmaktadır. Bunun yanında bir çok H bağının bozulduğu ve uzamaya bağlı olarak bazı kimyasal bağlarda kırılmaktadır.

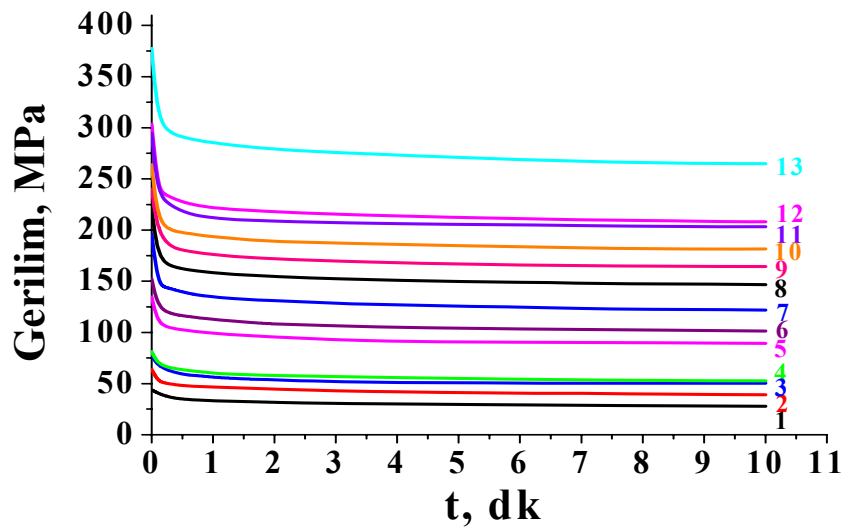
Daha katı olduğu için özellikle yüksek ilk uzama değerlerinde gerilim relaksasyonun başladığı göze çarpmakta ve daha düzenli yapının gerilim relaksasyonundan sonra göreceli olarak daha fazla elastik iyileşme gösterdiği görülmektedir. Normal ve uzatılmış fiberlerde özellikle mikrofibrillerin kristal fazı içinde hemen hemen benzer α - β konformasyon geçişlerini gösterdiğinden bunlara ilaveten matristeki düzensiz bölgelerin ilk uzama etkisiyle daha düzenleneceğinden, bu ilk uzatılmış fiberlerin elastik iyileşmesindeki farka bu amorf bölgedeki zincir ve segmentlerin düzenlenmesinin de etkisi olduğunu düşünmekteyiz.

Sonuçta bu yönlenmiş yapı ve zincirlerin onların tekrardan uzatılabilirliğinden (daha esnek olmasından) dolayı yönlenme olmamış (orijinal) yapılardan daha fazla geriye dönebileceği genel olarak düşünülmektedir. Özellikle yüksek ilk uzama değerleri için 2. uzatılmadan sonraki fiberin orijinal uzunluğuna geri dönmek için cevabı ya da tepkisi yönlenmemiş fiberin vereceği tepkiden çok daha güçlü olmaktadır. Böylece, bu 2. eğrinin eğimindeki azalma bu sebeplerden dolayı olabileceğini düşünmekteyiz. Aynı zamanda yönlenmiş bu fiberin elastik iyileşmesi orijinal olaninkinden daha fazla olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bir fibere

belirli bir süre bir gerilimin uygulanması ve daha sonra bu fiberi tekrardan uzatıp elastik iyileşmesine bakıldığında elastik iyileşmenin normal durumundakinden daha fazla olduğu bir çalışmada belirtilmiştir (Morton ve Hearle, 1997). Bu durumda kalıcı deformasyon daha az olduğu görülür. Bizim elde ettiğimiz eğriden kalıcı deformasyonun azalma eğiliminde olduğu bu bilgiyle tutarlık göstermektedir ve elde ettiğimiz eğriden bilinen ilk uzama değerlerinden bu uzatılmış fiberin kalıcı deformasyon ve iyileşmiş deformasyon değerlerini ileri sürdüğümüz bir fonksiyon ile yaklaşık olarak tahmin edilebileceği önemli bir sonuçtur. Kaynaklarda bu tür bir yaklaşımın yapılmadığı görülmektedir.

4.1.2 Yün fiberlerinde su etkisinden sonra gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçleri

Bildiğimiz gibi relaksasyon süreçleri deney şartlarından ve sıcaklık, nem ve uzama geçmiş gibi dış etkilere etkilenmektedir. Yün fiberlerin gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerine suyun etkisini görmek için, fiberler önce 1 saat su içinde bekletildi ve sonra 10 dk. Gerilim relaksasyon ve bunu takiben 10 dk. İyileşme süreçleri farklı uzama değerlerinde yapıldı. Gerilim relaksasyon eğrileri ailesi şekil 4.6'da verilmiştir.



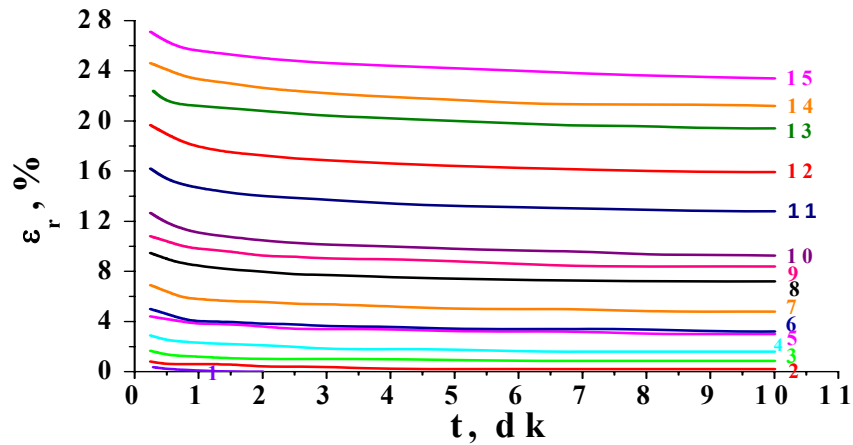
Şekil 4.6 Su içinde 1 saat tutulan siyah yün fiberlerin oda şartlarında farklı uzama seviyelerinde gerilim-relaksasyon eğrileri: 1)%1; 2)%2; 3)%3; 4)%4; 5)%8; 6)%10; 7)%12; 8)%14; 9)%20; 10)%24; 11)%28; 12)%32; 13)%40

Artan zamanla gerilimdeki azalma, bozulma, işlem görmemiş siyah yün fiberinkine benzerdir. Bu iki durum arasında çok büyük fark yoktur. Suyun gerilimin bozulması üzerine etkisinin çok güçlü olmadığı ileri sürülebilir.

Uzama seviyeleri %1-4 aralığı için, gerilimin başlama değeri orijinal örneklerle karşılaştırıldığında daha düşüktür. Bu, filamentler ve mikrofibriller arasında suyun plastikleştirici etkisi ve moleküller arası etkileşimleri zayıflatacağı düşünceyiyle anlaşılabilir. Diğer bir ifadeyle, daha önceki bölümlerde açıkladığımız gibi, su molekülleri hidrojen bağı dağılımını bozabilmekte ve aynı zamanda bazı suyu çeken yan zincirdeki hidrofolik gruplarla etkileşime girerek mikrofibriller ve polimer zincirleri arasındaki etkileşimleri azaltmaktadır.

Akma ve ileri akma bölgesindeki uzamalarda, gerilim seviyesi yine orijinal fiberlerinkinden daha düşüktür. Eğer biz ilk bölgeyi (%0-3) göz önüne alırsak, $t=0,1$ dakikada relaksasyona uğramış gerilim kısmı yaklaşık %8-16 arasında artan bir eğilimle değişmekte fakat bu durum normal yün için %3-10 arasında değişmektedir.

Hidrojen bağları, tuz köprüleri ve Van der Waals zayıf bağlardır ve 0,1 dakikadan daha düşük relaksasyon zamanlarına sahiptirler (Gupta ve Rao, 1992). Su molekülleri mikrofibriller arasında tekrar hidrojen bağı oluşturabileceği için, daha fazla hidrojen bağı oluşumu için daha fazla gerilim kullanılacaktır sonuçta daha fazla gerilim relaksasyona uğrayacaktır. Bu oran, fiberler su içinde 1 saat tutulduktan sonra Hook bölgesindeki relaksasyon süresince hidrojen bağların rolünü kanıtlamaktadır. Aynı zamanda, böyle küçük zamanlar için relaksasyon hızı orijinal olandan daha düşüktür. Gerilimdeki bu ani düşme, özellikle hidrojen bağların yeniden oluşmasıyla Van der Waals kuvvetlerinin yeniden oluşmasına atfedilebilir.



Şekil 4.7 Su içinde 1 saat tutulduktan sonra farklı ilk uzama seviyelerinde siyah yün fiberlerin kalıcı deformasyon eğrileri: 1)%2; 2)%3; 3)%4; 4)%6; 5)%8; 6)%10; 7)%12; 8)%14; 9)%16; 10)%20; 11)%24; 12)%28; 13)%32; 14)%36; 15)%40

Akma ve ileri akma bölgesinde, $t=0,1$ dk'da normal ve ıslak fiberlerin relaksasyona uğramış

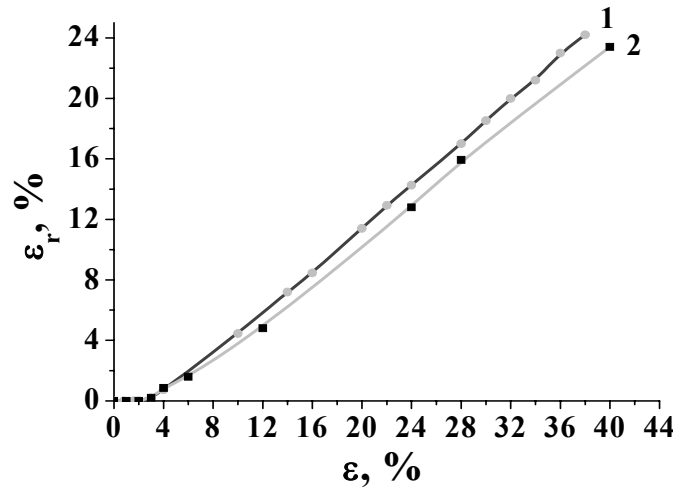
gerilim kısımları sırasıyla normal yün fiberi için %17-27 ve su etkisinden sonra %18-21 arasında değişmektedir. Böylece bu küçük zaman için (0,1 dk) hidrojen bağlarının rolleri arasında fazla bir fark olmadığını düşünebiliriz. Zaman içinde, gerilim hemen hemen sabit bir değere düşmektedir.

İlk ani düşmeden sonra, bu gerilim değerinin 10 dk süresince sabitliği hem orijinal hem de su etkisinden sonra, ıslak fiber için hemen hemen aynıdır. Relaksasyon hızı ilk düşmeden sonra 0,3-0,5 dk arasında çok yavaştır ve zamanla hemen hemen sıfıra yaklaşmaktadır. Bu her iki örnek için gerilim relaksasyon karakteri benzerdir.

Biz suyun kalıcı uzunluk ya da deformasyona etkisine baktığımızda, şekil 4.7’de görüldüğü gibi kalıcı deformasyon eğrileri üzerinde benzer değişim eğilimi görülmektedir.

Bu eğrilerden, ıslak fiberler ~%3’lük uzamalardan sonra tam anlamıyla bir bütün iyileşme göstermediği görülmektedir. Hatta bu bölgede (%0-3) dahi tam bir elastik iyileşme göstermemektedir, yani aynı zamanda küçük de olsa kalıcı deformasyon kalmaktadır.

Artan ilk uzama seviyelerinde, şekil 4.8’de $t=10$ dk’daki kalıcı deformasyonun son değerlerinin ilk uzama seviyeleriyle değişimini gösteren eğrilerden, kalıcı deformasyonun arttığı görülmektedir. Fakat bu artımın ilk küçük uzamalar hariç lineer olduğu ve bizim daha önce orijinal fiber için elde ettiğimiz duruma benzediği görülmektedir.



Şekil 4.8 $t=10$ dk.'daki kalıcı deformasyon değerlerinin ilk uzama seviyeleriyle değişim eğrileri: 1) işlem görmemiş; 2) oda şartlarında 1 saat su içinde tutulmuş siyah yün fiberi

Kalıcı deformasyonun azalma eğilimi oda şartlarında (%60 B.N) ve nemli ortam (%90 B.N)

durumlarında bir çalışmada (Morton ve Hearle, 1997) verilen elastik iyileşme değerleriyle tutarlılık göstermektedir. Yüksek bağıl nem ortamlarında düşük uzamalardan elastik iyileşme daha düşük fakat büyük uzamalardan daha büyük olmaktadır. %60 B.N'de ve %90 B.N'de $\varepsilon=5$ 'den elastik iyileşmeler sırasıyla %69 ve %82 ve $\varepsilon=10$ 'dan ise %51 ve %56 olarak verilmektedir.

Elastik iyileşmedeki benzer artış ve kalıcı deformasyonda ise benzer azalma görülmektedir. Biz aynı zamanda $t=10$ dk.'daki kalıcı deformasyon değerleriyle ilk uzama değerleri arasındaki eğriden, eğrinin karakteri için aşağıdaki lineer denklemi (fonksiyonu) bir yaklaşıklıkla yazabiliriz:

$$\varepsilon_r(\varepsilon) = 0,65\varepsilon - 2,0 \quad (\varepsilon \geq 3,3) \quad (4.4)$$

Bu denklemden biz yaklaşık olarak kalıcı ve elastik deformasyon değerlerini tahmin edebiliriz. Küçük uzama değerleri (%0-3,3) için bu yaklaşım geçerli sonuçlar vermemektedir. Fakat, elastik deformasyon küçük uzama değerleri için yüksek ve orijinal örneğine yakın değerler verdiği görülmektedir.

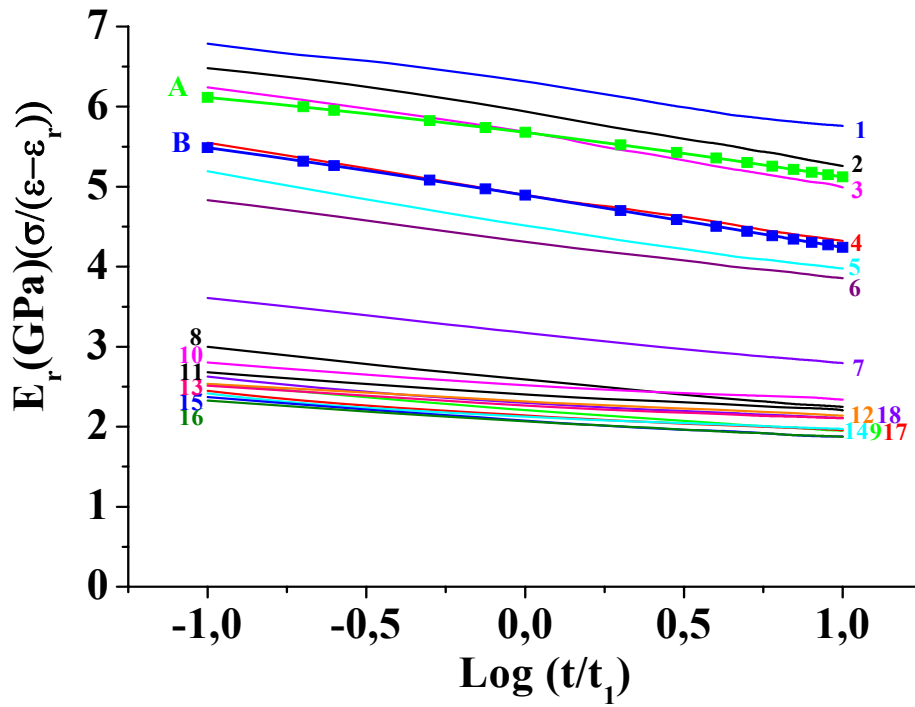
Denklem 4.2 ve 4.4'den siyah yün fiberleri için %65 B.N ve su içinde tutulduktan sonra (~%100 B.N) elastik iyileşmeler $\varepsilon=5$ değerinden sırasıyla %77 ve %78, ve $\varepsilon=10$ değerinden, %54 ve %58 elde edilmiştir. Bu fonksiyonlar özellikle Hook bölgesi diye adlanan bölgedeki uzama değerleri için iyi sonuçlar vermemesine rağmen yüksek uzama değerleri için hesaplanan değerlerden görüldüğü gibi iyi yaklaşımlar göstermektedir ve yukarıda verilen değerlerle de tutarlılık göstermektedir.

Böylece, özellikle akma ve ileri akma bölgelerindeki uzama değerleri için böyle lineer fonksiyonları önermek makul olmaktadır. Böyle fonksiyonlar bu güne kadar kaynaklarda verilmemiştir. Bu fonksiyonlardan açık bir şekilde artan uzama değerleriyle kalıcı deformasyon artmasına rağmen, elastik iyileşme düzenli olarak azalmaktadır. Fakat yine de elastik iyileşmenin oda şartlarındakilerden çok daha fazla olmasa da, bir miktar daha fazla olduğu görülmektedir.

4.1.3 Yün fiberlerinin gerilim relaksasyon süreçlerinin matematik modeli

Bildiğimiz gibi yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrisi, gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinde farklı davranış gösteren belirli 3 kısma sahiptir, çünkü yün fiberleri bu süreçleri karakterize eden temelde lineer elastik filamentler (C fazı) ve amorf viskoelastik malzemeye (M Matris) sahiptir.

Bizim deneysel sonuçlarımızı kullanarak gerilim relaksasyon sürecini tanımlamaya ve bu sürecin uzun süreler içingeçerli olabilecek matematik modelini önermeye (tahmin etmeye) çalıştık. Öncelikle, biz plastik kısmı ya da kalıcı deformasyonları ve elastik iyileşme kısımlarını ilk uzama değerlerinden ayırdık. Biz relaksasyon modülü $E_r(\frac{\sigma}{\varepsilon - \varepsilon_r})$ ile $\log t$ arasında grafik çizdik. Burada E_r ilk uzama değerlerinden $t=10$ dk.'daki kalıcı deformasyon değerini çıkartarak hesaplanmıştır. Relaksasyon modülünün $\log t$ 'ye bağlı olarak nasıl değiştiği şekil 4.9'da verilen eğrilerde görülmektedir. Uzama değerleri 0'dan %10'a kadar olan değerler için relaksasyon eğrilerini tanımlayan ilişki lineer olmayan viskoelastik malzeme davranışına uygundur, çünkü relaksasyon modülü eğrilerini hep beraber koyduğumuzda lineer viskoelastik davranış için bütün eğrilerin hemen hemen birbirinin üstüne çıkışmasını bekleriz.



Şekil 4.9 Oda şartlarında farklı ilk uzama değerlerinde siyah yün fiberlerin relaksasyon modülleri ile $\log(t/t_1)$ eğrileri: 1)%0,8, 2)%1,6, 3)%2,0, 4)%2,4, 5)%3,0, 6)%4,0, 7)%6,0, 8)%10, 9)%12, 10)%14, 11)%16, 12)%18, 13)%20, 14)%24, 15)%28, 16)%32, 17)%34, 18)%38, A) %2 ve B) %2,4 için hesaplanan teorik eğriler

Dolayısıyla %6-10 uzamalarına kadar relaksasyon davranışı lineer olmayan viskoelastiktir. Fakat bu uzama değerinden sonra akma ve ileri akma bölgelerinde yün fiberlerinin davranışı

lineer viskoelastiktir. Yün fiberlerin gerilim relaksasyon testlerinde davranışını karakterize etmeye çalışan birkaç teşebbüs vardır (Wortmann ve Jong, 1985; Gupta ve Rao, 1992). Özellikle Hook bölgesi olarak adlandırılan (%0-2 ya da %3) davranışın lineer viskoelastik olduğu fakat %3,8-10 arasında davranışın lineer olmayan viskoelastik malzeme davranışına uygun olduğu ifade edilmiştir (Wortmann ve Jong, 1985).

Fakat bizim yaklaşımımız kaynaklardan farklıdır. Biz kalıcı uzamaların (plastik kısımları) etkisini de relaksasyon modüllerini hesaplarken göz önünde bulundurduk.

Relaksasyon modülü sadece zamanın bir fonksiyonu değil aynı zamanda σ ve ε 'nin bir fonksiyonu olduğunun düşünmekteyiz ve relaksasyon modülü için aşağıdaki denklemi önermekteyiz:

$$E_{\varepsilon t} = E_0 - (E_0 - E_{\infty})[1 + (t / \tau_{\varepsilon})^{-A}]^{-1} \quad (4.5)$$

Burada E_0 $\varepsilon=0,8$ eğrisine çizilen paralel çizginin E_r eksenine ile kesiştiği noktadan tahmin edilerek 7 GPa alınan başlangıç modülüdür. E_{∞} denge ya da en düşük eğrinin altında çizilen paralel çizginin E_r eksenine ile kesişmesinden ~1.8 GPa olarak tahmin edilen denge değeridir. Relaksasyon fonksiyonu ise aşağıdaki gibi tanımlanmıştır:

$$\varphi_{\varepsilon t} = [1 + (t / \tau_{\varepsilon})^{-A}]^{-1} \quad (4.6)$$

Burada, τ_{ε} , ε uzama değerinde yapısal birimlerin relaksasyon zamanıdır ve A ise aşağıdaki gibi hesaplanan bir katsayıdır:

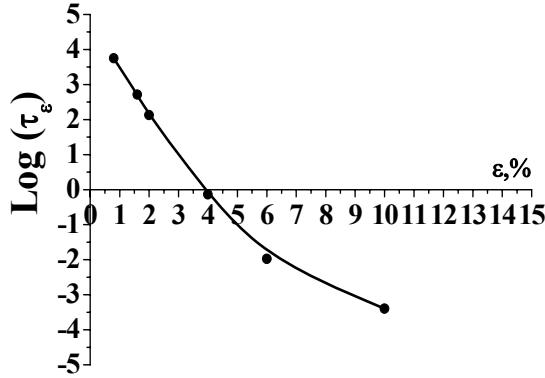
$$A = 4 \frac{|E'_{\varepsilon t}|_{\max}}{E_0 - E_{\infty}} = 0,22 \quad (4.7)$$

Burada $|E'_{\varepsilon t}|_{\max}$ relaksasyon modülünün $\ln(t/t_1)$ 'e göre türevinin yani, $\frac{\partial E_{\varepsilon t}}{\partial \ln(t/t_1)}$ 'nin maksimum değeridir. Bu türevler E_r 'nin $\log(t/t_1)=-0,5$ ve $0,5$ değerlerinde şekil 4.9'daki eğrilerin eğimlerini düşünerek hesaplanmıştır. Bunun yanında $\varphi_{\varepsilon t}$ değerleri 4.5 denklemini kullanarak aşağıdaki ilişki olarak hesaplanmıştır:

$$\varphi_{\varepsilon t} = \frac{E_0 - E_{\varepsilon t}}{E_0 - E_{\infty}} \quad (4.8)$$

Böylece denklem aşağıdaki şekli alır:

$$E_{\epsilon t} = 7 - 5,2 [1 + (t / \tau_{\epsilon})^{-0,22}]^{-1} \quad (4.9)$$



Şekil 4.10 Relaksasyon zamanı ile ilk uzama seviyeleri arasındaki ilişki

Bu denklem farklı zamanlarda ve τ_{ϵ} değerlerinde relaksasyon modülünü hesaplamamızı sağlar. $E=2$ ve $2,4$ uzama değerleri için hesaplanan relaksasyon modülü değerlerinin eğrilerinin deneysel sonuçlara tam uyum sağladığı Şekil 4.9'daki A ve B eğrilerinde görülmektedir. Bunun yanında, τ_{ϵ} relaksasyon zamanı uzama değerlerine bağlı olarak değişmektedir. τ_{ϵ} 'nin ϵ 'a bağlılığı $\log \tau_{\epsilon}$ ile ϵ grafiği olarak Şekil 4.10'da verilmiştir.

Bu eğriden, relaksasyon zamanlarının farklı ilk uzama seviyelerindeki değerleri hesaplanmıştır ve sonuçlar Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1 Farklı ilk uzama seviyelerinde hesaplanan relaksasyon zamanları

$\epsilon, \%$	$\tau_{\epsilon}, \text{dk}$
0,8	5649
1,6	515
2,0	133
2,4	5,7
3,0	1,5
4,0	0,7
6,0	0,01
10,0	404.10^{-4}

Denklem 4.9'dan hesaplanan $E_{\epsilon t}$ değerleri ve deneysel $E_{\epsilon t}^*$ değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Bu değerler yün fiberlerinde relaksasyon süreçleri için böyle lineer olmayan

viskoelastik davranış için bu denklemin ve relaksasyon fonksiyonu yani φ_{et} için uygunluğunu doğrulamaktadır. Bizim yaklaşımımız ya da modelimiz yarı elastik bölge (Hook bölgesi olarak söylenen) ve akma bölgesinin ilk seviyelerinde yani %0,8-10 değerleri arasındaki ilk uzama değerlerinde meydana gelen relaksasyon süreçleri için kaynakta verilen yaklaşımdan farklıdır (Wortmann ve Jong, 1985; Gupta ve Rao, 1992).

Çizelge 4.2 Bazı hesaplanan ve deneysel E_{et} değerlerinin karşılaştırılması

ε , %	E_{et} (GPa), t=0,1 dk.	E_{et}^* (GPa), t=0,1 dk	E_{et} (GPa), t=10 dk.	E_{et}^* (GPa), t=10 dk
0,8	6,57	6,78	5,96	5,75
3,0	5,15	5,19	3,86	3,97
10,0	2,99	2,99	2,30	2,24

Fakat, bu denklem bu bölgelerdeki uzama değerlerine uygulanabilir ve başarılı bir şekilde deneysel değerlerle tutarlı sonuçlar vermektedir. Buna ilaveten akma ve ileri akma bölgelerinde farklı uzama seviyelerinde relaksasyon süreçlerinde yün fiberlerin davranışının lineer viskoelastik davranış olabileceğini düşünmekteyiz.

Sonuç olarak, gerilim uzama eğrisinde farklı bölgeler ve farklı davranış gösteren yün fiberinin relaksasyon sürecinin kaynaklarda sadece Hook Bölgesi diye tarif edilen lineere benzeyen 1. bölge için matematik model yaklaşımları önerilmesine rağmen diğer bölgeler, yani akma ve ileri akma bölgeleri içinde herhangi bir denemeye rastlanılmamaktadır. Bizim ise yaklaşımımız özellikle %8-10 uzama değerlerine kadar fiberin davranışının lineer olmayan viskoelastik davranış gösterdiğini düşünmekteyiz. İleri sürdüğümüz fonksiyonun sayısal hesaplamalarının da deneysel değerlerle çok iyi uyum içinde olduğu görülmektedir. Bunun yanında akma ve ileri akma bölgeleri için fiberin gerilim relaksasyon süreçlerindeki davranışının lineer viskoelastik davranışına uygun olabileceğini düşünmekteyiz.

4.2 İpek Fiberlerinde Gerilim-Relaksasyon ve İyileşme Süreçleri

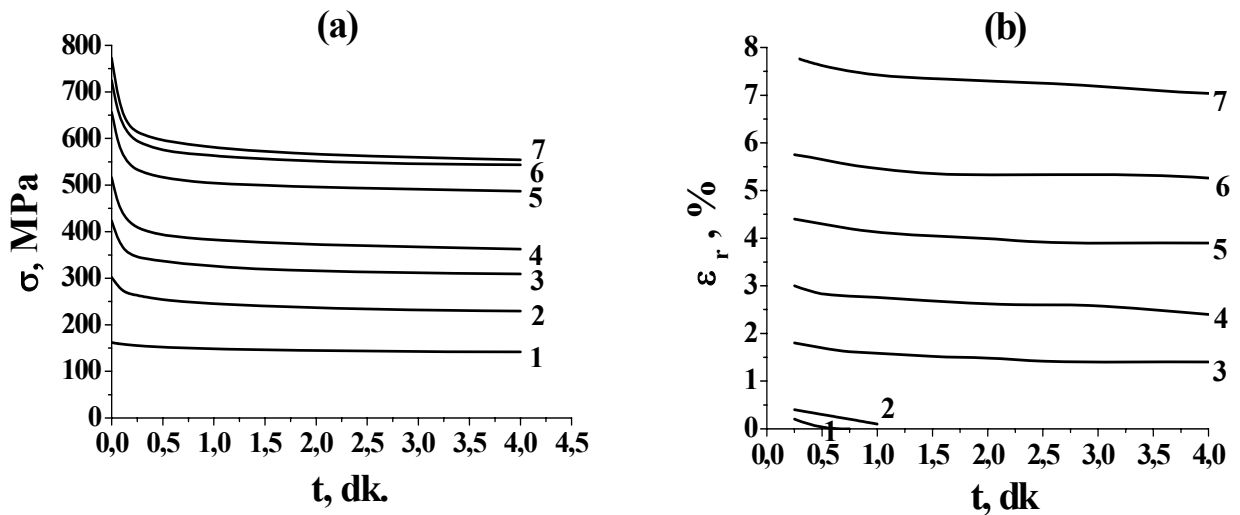
Gerilim-relaksasyon ve bu süreçleri takip eden iyileşme süreçleri teknik ve endüstri kullanımından önce ipek fiberlerinin çekme ve mekanik karakterlerini belirlemek için çok önemli süreçler olduğu düşünülür. Bu süreçler açık bir şekilde ipek fiberinin türüne ve aynı zamanda farklı sıcaklık ve nem aralıkları gibi deneysel şartlara da bağlıdır. Kaynaklarda oda şartlarında ipek fiberlerinin viskoelastikliği ve gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçleri hakkında birkaç çalışma vardır (Kathari vd.,1999; Rajkova vd.,2000). Fakat bu çalışmalar

gerilim relaksasyon deneylerinde geniş bir ilk uzama aralığı değerlerini ve aynı zamanda su ve sıcaklık etkilerinden sonra da böyle geniş bir aralıkta incelemeleri içermemektedir.

Oda şartlarında gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçleri ve ipek fiberleri (iplik şeklinde) testlerden önce suyun içinde tutulduktan sonra geniş bir ilk uzama aralığında detaylı olarak incelenmiştir.

4.2.1 Oda şartlarında ipek fiberlerinde gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçleri

Gerilim-relaksasyon ve bunu takip eden iyileşme süreçleri bombyx mori tipli Bursa ipek fiberleri ve Azerbaycan ipek fiberlerinde farklı ilk uzama seviyelerinde incelenmiştir. Bursa ipek fiberlerinde her bir uzama seviyesinde 4 dk'lık gerilim relaksasyon sürecinde gerilimin değişmesi ve sonra 4 dk.'lık iyileşme süreçlerinde kalıcı uzama değerlerinin değişimleri incelenmiştir. Gerilimin hemen hemen sabit bir değere ulaşması için yeterli olarak düşünülen 4 dk. Süresince gerilimin azalması ve zaman geçtikçe kalıcı deformasyonların (uzamaların) nasıl değiştiği şekil 4.11'de gösterilmiştir. Relaksasyon eğrilerinden relaksasyon sürecinin özellikle daha yüksek ilk uzama değerlerinden sonraki ilk ani düşüşünden sonra çok yavaş olduğu görülmektedir. Özellikle uzama değerleri %1-2 için çok kısa bir sürede kalıcı deformasyon yok olarak fiber, orijinal (ilk) uzunluğa iyi bir iyileşme göstererek geri döner. Ancak relaksasyon çok yavaş olmasına rağmen tamamıyla tüm bir elastiklik göstermemektedir.



Şekil 4.11 Bursa ipek fiberlerinin oda şartlarında farklı ilk uzama değerlerinde gerilim relaksasyon (a) ve kalıcı deformasyon eğrileri (b): 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%6, 5)%8, 6)%10, 7)%12

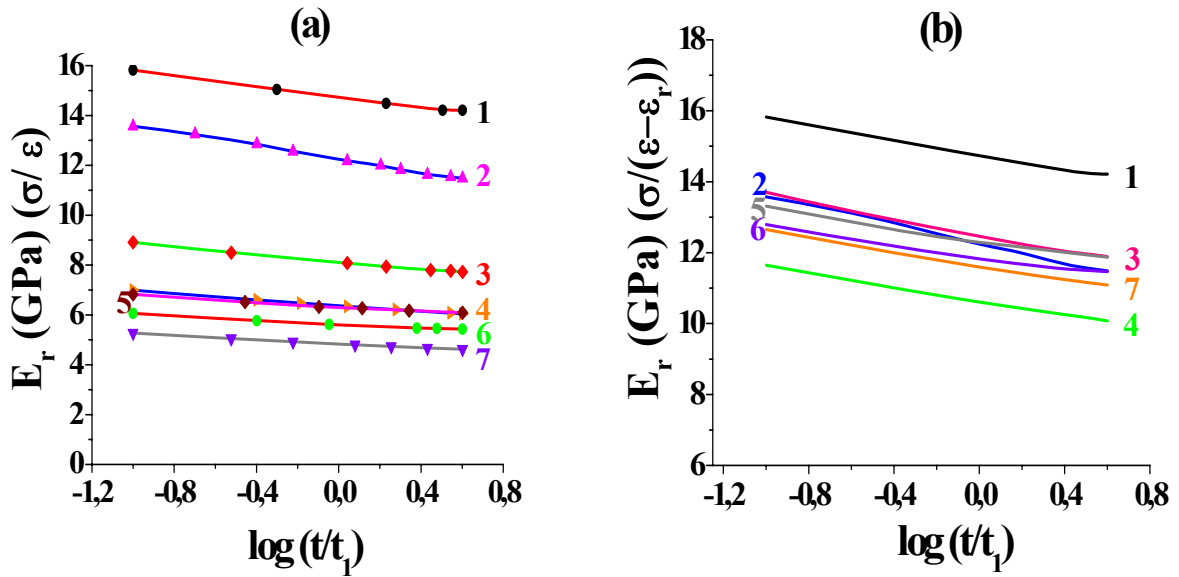
Çünkü gerilim ortadan kalkınca ipek fiberi uzadığı miktarı hemen kaybedip orijinal uzunluğuna dönmesi gerekmektedir. Fakat yinede yaklaşık 0,5-1 dk. Gibi kısa bir süre sonra eski konumuna gelmekte ve yüksek bir elastiklik göstermektedir.

Artan uzama değerleriyle fiberin viskoelastik davranışı relaksasyon sürecine baskın gelmektedir.

Kalıcı deformasyonlardan deney süresinin kısa ve eğrilerin sabit değerler göstermesine rağmen kalıcı deformasyonların oldukça yüksek olduğu ve aynı zamanda 4 dakikadan daha uzun süre bekletilse bile iyileşme sürecinin iyileştirilebilir olmadığını görmek önemlidir.

İyileşme sürecinin çok yavaş olmasından, fiberin orijinal konumuna geri dönmesi için çok uzun süre saatler ya da günler beklemek gerekebilir. Diğer taraftan farklı ilk uzama değerlerinde relaksasyon modüllerinin eğrileri şekil 4.12’de verilmiştir.

Buradaki eğrilerden, eğer relaksasyon modüllerini hesaplarken kalıcı deformasyon değerlerinin çıkartmadığımızda şekil 4.12a’daki eğrileri elde ederiz. Bu eğriler, fiberin davranışının lineer olmayan viskoelastik davranış olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.12 Bursa ipek fiberlerinin oda şartlarında farklı ilk uzama değerlerinde (a) kalıcı deformasyonla (b) kalıcı deformasyon değerleri çıkarıldıktan sonra relaksasyon modülü eğrileri: 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%6, 5)%8, 6)%10, 7)%12

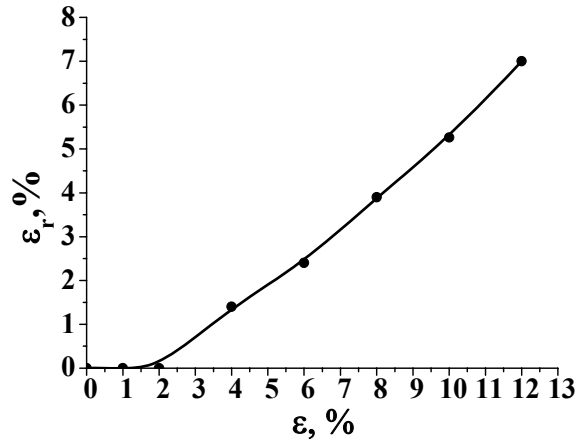
Fakat, kalıcı deformasyonların çok büyük olduğu için ve bu süreçleri etkilediği için bunların

etkilerini de hesaba katarak gerilim relaksasyon modüllerini hesapladığımızda şekil 4.12b'deki gibi üst üste çakışan eğrileri elde ederiz. Bunlarda fiberin gerilim relaksasyon süreçlerindeki davranışının lineer viskoelastik olduğunu göstermektedir.

Kalıcı deformasyonların relaksasyon modüllerine etkisi şekil 4.12(b)'de görülmekte ve burada kalıcı deformasyon değerleri $t=240$ s'deki değerler olarak alınmıştır $t=240$ s'deki relaksasyona uğramış gerilim yüzdelерinin hesaplanmasından gerilim relaksasyon hızı düşük olduğu görülmektedir. Benzer olarak, kalıcı deformasyon eğrilerinde iyileşme sürecinin hızının da çok düşük olduğu ve bu iyileşme sürecinin çok uzun zaman alacağı açıkça görülmektedir. Relaksasyona uğramış gerilim değerlerinin yüzdesi Azerbaycan ipek ipliklerinden elde edilen değerlerle karşılaştırmalı olarak çizelge 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.3 Farklı ilk uzama değerleri uygulanmasından sonra 240 s'deki ipek fiberlerinin relaksasyona uğramış gerilim yüzde değerleri

	İlk uzama değerleri	$\varepsilon=1\%$	$\varepsilon=2\%$	$\varepsilon=4\%$	$\varepsilon=6\%$	$\varepsilon=8\%$	$\varepsilon=10\%$	$\varepsilon=12\%$	$\varepsilon=14\%$
Relaksasyona uğramış gerilim, %	Bursa İpek Fiberi	12,06	23,94	26,97	29,77	25,84	24,99	28,23	-
	Azerbaycan İpek fiberi	12,98	23,13	27,69	26,89	30,11	25,49	28,10	25,05



Şekil 4.13 Bursa ipek fiberlerinin $t=4$ dk.'da kalıcı deformasyon değerlerinin ilk uzama değerlerine bağılılığı

İpek fiberlerinin yüksek viskoelastik davranışlarından dolayı kalıcı deformasyonların oldukça yüksek olduğu fark edilmelidir. Biz şekil 4.13'de verildiği gibi değişen ilk uzama değerleri ile kalıcı deformasyonların son değerlerinin ($t=240$ s) ilişkisinin grafiğini çizdik.

Bu eğrinin karakteri bir polinoma benzerdir. Bu eğri kalıcı deformasyonun uygulanan ilk uzama değerlerine bağlılığını göstermektedir. Bu eğrinin fonksiyonunu tahmin etmek için eğriyi polinom şeklinde eğri denemesi kullandık. Uygun fonksiyon aşağıda görüldüğü gibi 2. dereceden bir polinom fonksiyonu kullanılarak bir ilk yaklaşım olarak elde edilmiştir:

$$\varepsilon_r = B_2 \varepsilon^2 + B_1 \varepsilon + A \quad (4.10)$$

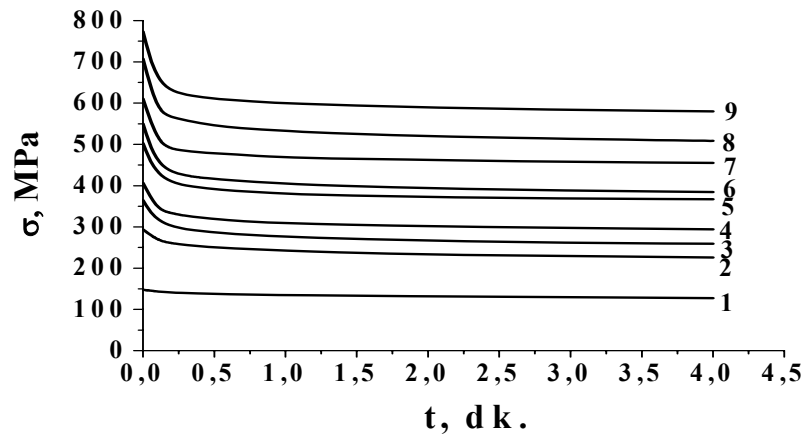
Burada A, B₁, B₂ sırasıyla -0,6414, 0,41005, 0,01883'dür. Böylece denklem yaklaşık olarak;

$$\varepsilon_r(\varepsilon) = 0,019\varepsilon^2 + 0,41\varepsilon - 0,64 \quad (4.11)$$

Bu denklemin, $\varepsilon > \sim 1,3$ 'den büyük değerler için doğru sonuçlar verdiği görülmektedir. Çok küçük ilk uzama değerleri için negatif sonuçlar vermesine rağmen daha yüksek ilk uzama değerleri için daha doğru sonuçlar vermektedir. Böyle bir fonksiyonun tahmini ilk yaklaşım olarak iyi bir öngörü olduğunu düşünmekteyiz. Kısa süre içinde olsa bu denklemde ve eğrilerden kalıcı deformasyon (uzunluk) değerlerinin çok yüksek olduğu ve fiberin endüstri uygulamalarında dikkatle göz önüne alınması gereken bir sonuç olduğunu düşünmekteyiz.

Aynı zamanda verilen bir ilk uzama değerlerinden denklem 4.11 bizim elastik ve kalıcı kısımları (uzamaları) hesaplamamızı sağladığı açık bir şekilde görülmektedir. Bu denklemin doğruluğu daha yüksek dereceden polinom eğrileri denemeleri yapılarak artırılabilir.

Benzer gerilim relaksasyon deneyleri oda şartlarında Azerbaycan ipek fiberleri içinde yapılmıştır. Benzer gerilim relaksasyon eğrileri şekil 4.14'de görüldüğü gibi her bir ilk uzama değerinde 4 dk. Süresince elde edilmiştir.



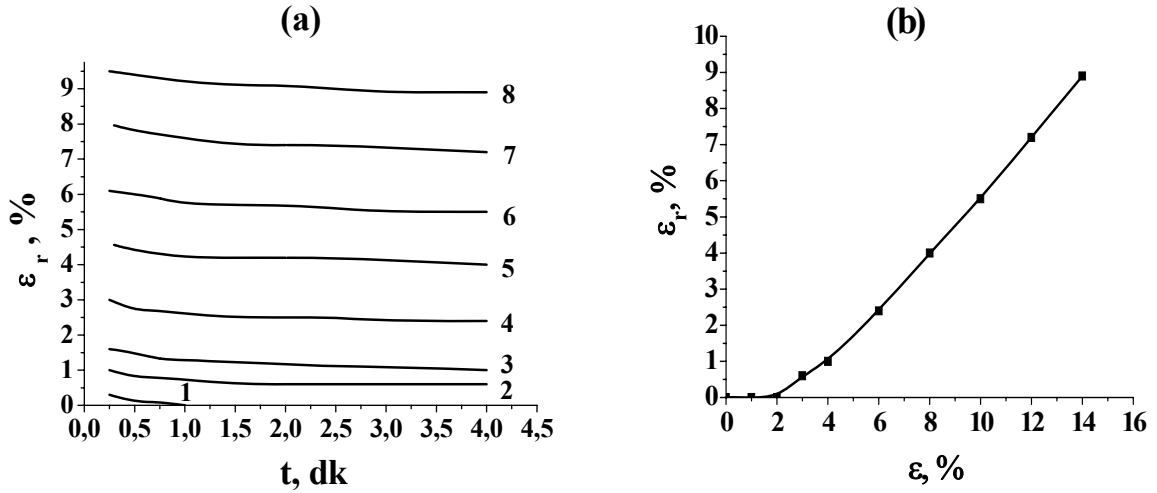
Şekil 4.14 Oda şartlarında farklı ilk uzama seviyelerinde Azerbaycan ipek fiberlerinin gerilim relaksasyon eğrileri: 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%4, 5)%6, 6)%8, 7)%10, 8)%12, 9)%14

İlk uzama seviyeleri artarken, gerilim relaksasyon hızının arttığı görülmektedir. Çok küçük uzama değerlerinde hemen hemen sabit gerilim değeri çok kısa bir zaman sonra elde edilmektedir. Zaman geçerken gerilim düzgün bir biçimde azalır ve hatta 4 dk. gibi kısa bir süreden sonra hemen hemen sabit bir değere ulaşır. Buradan relaksasyon sürecinin oldukça yavaş olduğu açıktır. $T=240$ s.'de relaksasyona uğramış gerilimin % değerleri hem Azerbaycan hem de Bursa ipek fiberleri için listelenmiştir (çizelge 4.3). Bu değerlerden relaksasyona uğramış gerilim kısımları her iki tür ipek fiberleri için benzerdir. Bunlar $\varepsilon=1\%$ 'den 6-8'e kadar artmakta daha sonra daha ileriki ilk uzama değerleri için bir azalma görülmektedir. Ancak, hatta yüksek uzama değerlerinden sonra relaksasyona uğramış gerilim değerleri %25 civarında olması relaksasyon hızının çok yavaş olduğunu göstermektedir.

Düşük uzama değerleri (1-2%) için gerilimin relaksasyona uğramış kısmının az olması, uzama etkisiyle birimlerin, zincirlerin çok fazla deforme olmadığı ve genelde bağ açıları ve hidrojen bağlarının deforme olduğu ve bunların tekrar denge konumlarını almaya çalıştıkları düşüncesiyle açıklanabilir. Fakat artan gerilim ve uzama neticesinde, daha fazla birim deforme olacağı yani özellikle β -sayfaları arasındaki H bağları bozularak uzama etkisiyle bu β -zincirlerin açılmaya başlayarak konformasyonlarının değişmesinden dolayı daha fazla yapısal birim ve molekül eski konumlarını ve durumlarını değiştireceğinden gerilim relaksasyon sürecinin ilk aşamalarındaki ani gerilim düşmesi relaksasyonu bu birimlerin denge konumlarını elde etmelerine yardımcı olmasından dolayıdır. Aynı zamanda yüksek uzamalarda bir çok bağ kırılmasında olduğu ve bunların da yeniden oluşması için gerilimin harcanabileceği düşüncesiyle bu gerilimdeki azalmaya bu yüzden bir katkı da gelebilir. Fakat gerilimin zaman içinde çok yavaş değişmesi ise özellikle gerilmiş zincirlerin H bağlarının etkileşmelerine ya da bu moleküllerin bir denge durumlarını elde etmelerine zaman içinde harcanacağını düşünebiliriz. Diğer taraftan kalıcı deformasyonlar şekil 4.15a'da görüldüğü gibi Bursa ipek fiberleri kadar yüksektir. $t=240$ s.'deki kalıcı deformasyonlarda ilk uzama değerleri arasındaki ilişki şekil 4.15b'de verilmektedir. Burada kalıcı deformasyon değerlerinin yüksek olması uzamanın etkisiyle birçok zincirlerin ya da segmentlerin zarar görmesinden dolayı gerilim uzama eğrilerinden esnekliğin azaldığını görmüştük dolayısıyla bu bozulan kısımların eski orijinal şeklini elde etmelerinin çok zor olduğu yada belki çok uzun zaman alabileceği için kalıcı deformasyonları yüksek olmaktadır.

Burada eğri uyumundan (denemelerinden) sonra aşağıdaki gibi ε_r için bir polinom fonksiyonu önerebiliriz:

$$\varepsilon_r(\varepsilon) = 3,1 \cdot 10^{-4} \varepsilon^4 - 0,01 \varepsilon^3 + 0,16 \varepsilon^2 - 0,23 \varepsilon + 0,014 \quad (4.12)$$



Şekil 4.15 Farklı ilk uzama değerlerinde Azerbaycan ipek fiberlerinin kalıcı deformasyonları (a): 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%6, 5)%8, 6)%10, 7)%12, 8)%14.; (b) $t=240$ s.'deki kalıcı deformasyonların ilk uzama değerleriyle değişimi

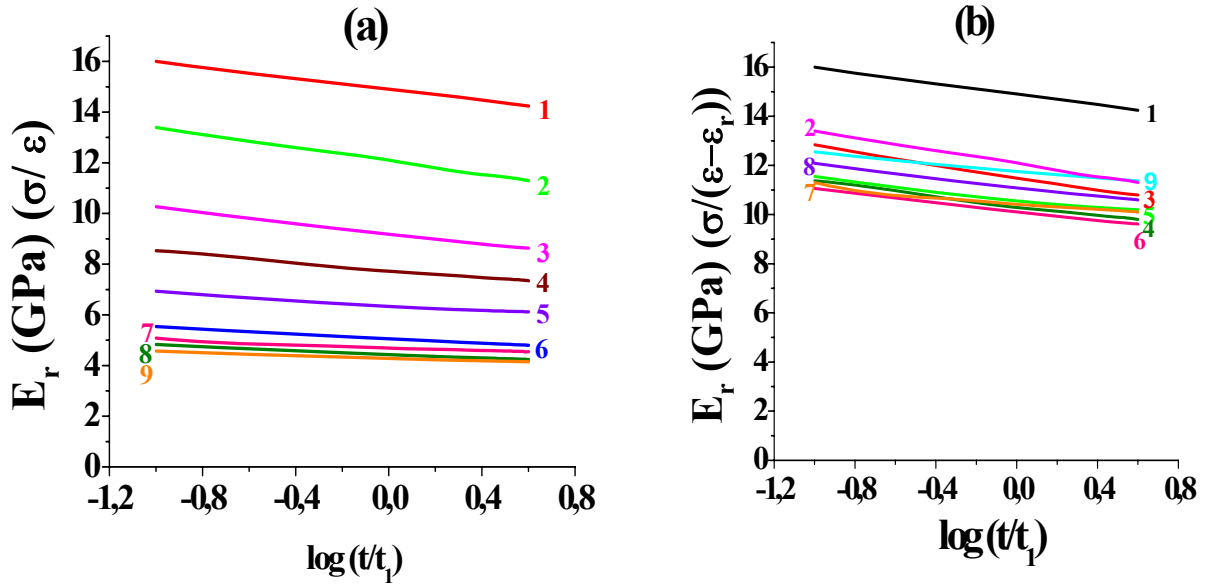
Bu denklemden biz elastik ve kalıcı deformasyonları hesaplayabiliriz. Yine Bursa ipek fiberlerine benzer olarak Azerbaycan ipek fiberleri için de kalıcı deformasyonların oldukça yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda biz gerilim relaksasyon modülü değerlerini elde ettik ve gerilim relaksasyon modülü eğrileri kalıcı deformasyon değerlerini hesaba katmadan şekil 4.16'daki gibidir.

İlk uzama değerleri artarken her bir uzama değeri için lineer eğriler veren relaksasyon modülü eğrileri azalmaktadır. Bidiğimiz gibi hatta $t=4$ dk.'dan sonra kalıcı uzamanın oldukça yüksek olduğu ve şekil 4.16b'de görüldüğü gibi relaksasyon modülü eğrilerini önemli ölçüde etkilemektedir. Bu eğriler birbirlerinin üstüne çıkmış gibidir. Buradan Azerbaycan ipek fiberlerinin Bursa ipek fiberleri gibi lineer viskoelastik bir davranış gösterdiği görülmektedir.

Kaynaklarda böyle geniş bir ilk uzama aralığında böyle relaksasyon modülü eğrileri ve ilk uzama değerleriyle deneysel olarak elde edilen kalıcı deformasyon uzunluklarının son değerlerinin değişimlerini tanımlayan fonksiyonları da görmedik.

Sadece gerilim değerlerini zamanla değişimini ifade etmek için bir model yani 2 Maxwell elementinin paralel olarak birleştirildiği Maxwell-Weichert modeli verilmiştir (Kathari vd., 2001).

Diğer taraftan sıcaklık gibi nem ve ya su ortamları relaksasyon ve iyileşme süreçlerini etkileyebileceğini bilmekteyiz. Suyun bu süreçler üzerine etkisi ileriki kısımda açıklanacaktır.

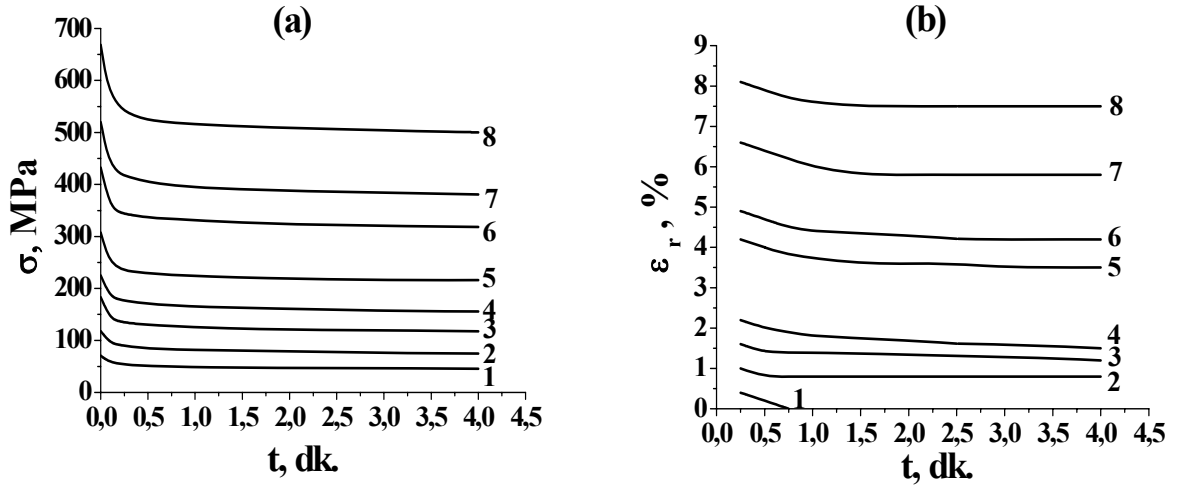


Şekil 4.16 Azerbaycan ipek fiberlerinin farklı ilk uzama seviyelerinde relaksasyon modüllerinin ile değişim eğrileri: a)kalıcı deformasyonlar varken, b)kalıcı deformasyonlar çıkartıldığında: 1) %1, 2) %2, 3) %3, 4) %4, 5) %6, 6) %8, 7) %10, 8) %12, 9) %14

4.2.2 Suyun ipek fiberlerinin gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerine etkisi

Suyun ipek fibelerinin (iplik şeklinde) gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerinde etkisini görmek için testlerden önce hem Bursa ipek fiberleri hem de Azerbaycan ipek fiberleri suyun içinde 1 saat tutulduktan sonra gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçleri deneyleri yapılmıştır. Farklı ilk uzama seviyelerinde dörder dakikalık Bursa ipek fiberleri için gerilim relaksasyon deneyleri yapılmıştır ve gerilim-relaksasyon eğrileri şekil 4.17a'da verilmiştir. Gerilim-relaksasyon süreçlerinden sonra 4 dk süresince her bir uzama değeri için kalıcı deformasyonlar zaman içinde kaydedilmiştir. Bu değerleri gösteren eğriler şekil 4.17b'de verilmiştir.

Burada her bir ilk uzama değerlerinde başlangıç noktalarındaki gerilim değerleri seviyesinin işlem görmemiş ipek ipliklerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Fakat, gerilimdeki ilk düşmeden sonra gerilim değerleri yavaş azalır ve Bursa ipek fiberlerinin işlem görmemiş durumları için gözlenen duruma benzer hemen hemen sabit bir değere ulaşmaktadır. Gerilim-relaksasyon sürecinin hızı çok yüksek değildir. Fakat $t=240$ s.'de relaksasyona uğramış gerilimin % değerleri çizelge 4.4'de verilmektedir. Bu eğrilerden su içinde tutulan fiberler için relaksasyona uğramış gerilimin % değerlerinin işlem görmemiş örneklerinkinden daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 4.17 Oda şartlarında testlerden önce 1 saat su içinde tutulan Bursa ipek fiberlerinin farklı ilk uzama değerlerinde gerilim relaksasyon (a) ve kalıcı deformasyon eğrileri (b): 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%4, 5)%6, 6)%8, 7)%10, 8)%12

Burada $\varepsilon=3-4$ değerine kadar bir artıştan sonra fark edildiği gibi diğer değerlerde bir düşme vardır. İşlem görmemiş fiberler için elde edilen normal değerlerden su etkisinden sonra elde edilen fiberlerin relaksasyona uğramış gerilimin yüzdelerinin daha yüksek olması β -yapıları ve diğer birimler arasında daha fazla H bağlanması yeni oluşumlarından kaynaklanabilir.

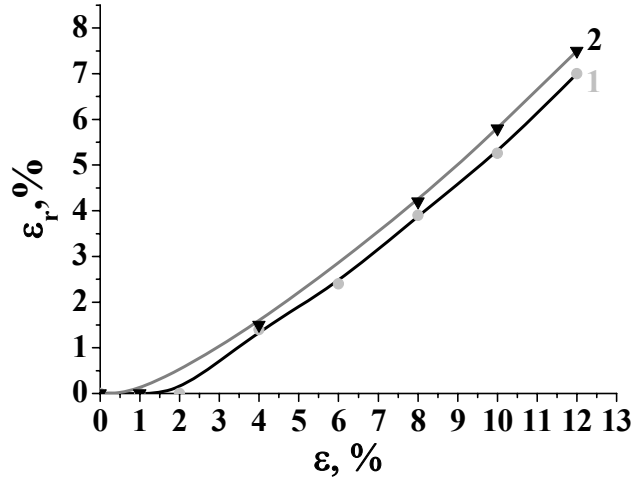
Çizelge 4.4 Farklı ilk uzama değerlerinden sonra Bursa ipek fiberlerin $t=240$ s.'deki relaksasyona uğramış gerilim değerlerinin yüzdeleri

	İlk Uzama Değerleri	$\varepsilon=1\%$	$\varepsilon=2\%$	$\varepsilon=3\%$	$\varepsilon=4\%$	$\varepsilon=6\%$	$\varepsilon=8\%$	$\varepsilon=10\%$	$\varepsilon=12\%$
Relaksasyona Uğramış gerilim, %	İşlem görmemiş fiber	12,06	23,94	-	26,97	29,77	25,84	24,99	28,23
	Su içinde 1 saat tutulan fiber	35,33	36,53	35,92	30,73	29,62	23,2	26,76	25,16

Su miktarından dolayı molekül içi ve moleküller arası iç H bağlarının dağılımları normal (işlem görmemiş) örneklerin durumundan daha fazla bozulabilir. Elbette daha fazla gerilim, özellikle H bağlarının yeniden oluşması ve diğer birim ve kısımların yeniden düzenlenmesi için daha fazla böyle moleküller üzerinde harcanır. Bununla birlikte 4 dk.'dan sonra kalıcı deformasyonların eğrilerde de görüldüğü gibi oldukça yüksektir. Hem gerilim relaksasyon hem de kalıcı deformasyon eğri şekilleri işlem görmemiş örneklerinkine benzerdir.

$t=240$ s.'deki kalıcı deformasyonların ilk uzama değerleriyle ilişkisi işlem görmemiş örneğinkiyle karşılaştırmalı olarak şekil 4.18'de verilmiştir. Burada, 1 ve 2 numaralı eğrinin

karşılaştırılmasında verilen bir ilk uzama değerinde kalıcı deformasyonun işlem görmemiş örneğinkinden biraz daha fazla olduğu açıkça görülmektedir. Bu ise buna karşılık gelen elastik deformasyonun 1 numaralı eğrininkinden daha küçük olduğu anlamına gelir. Bu açık bir şekilde suyun iyileşme süreçlerine etkisinden dolayıdır.



Şekil 4.18 Bursa ipek fiberlerinin ilk uzama değerlerinde kalıcı deformasyonların son değerlerinin bağımlılığı; 1) işlem görmemiş örnek; 2) 1 saat su içinde tutulan örnek

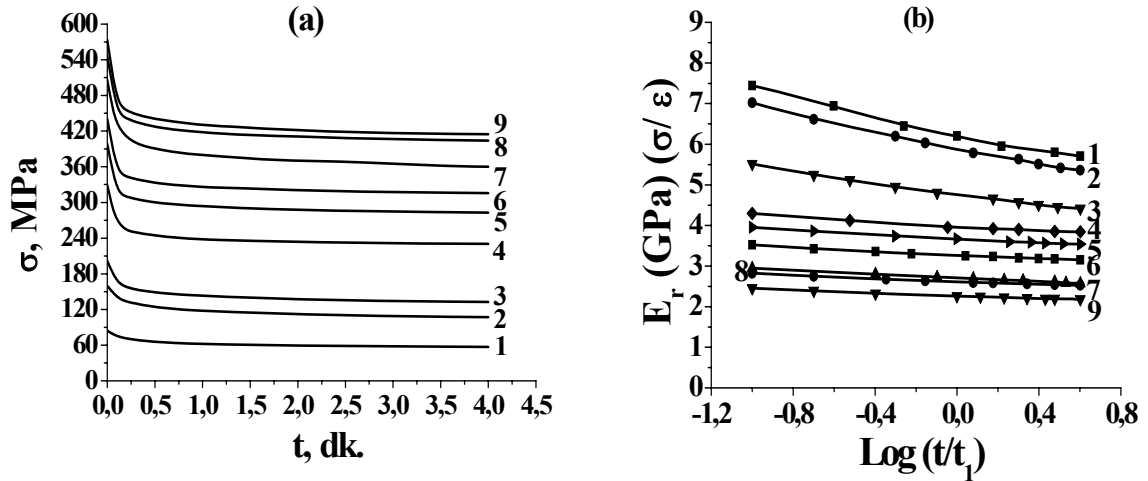
Biz daha az elastik deformasyonun ya da daha fazla kalıcı deformasyonun oluşması özellikle su moleküllerinin β -sayfaları arasındaki H bağlarının ve dolayısıyla bu β -kristallerin daha kolay ve daha fazla deformasyonuna uğrayacağı ve sonuçta fiber serbest bırakıldığında kolayca eski uzunluğunu alamayacağı ve daha fazla kalıcı deformasyona sahip olacağı görülmektedir. Fakat yine de bu durum orijinal fiberlerin aynı uzama değerleri için elde edilen kalıcı deformasyon değerlerinde çok fazla olmadığına da dikkat edilmelidir.

Benzer şekilde biz 2 numaralı eğriyi tanımlamak için polinom eğri denemeleri kullanarak aşağıdaki fonksiyonu önerdik:

$$\varepsilon_r(\varepsilon) = 2,44 \cdot 10^{-4} \varepsilon^4 - 0,007 \varepsilon^3 + 0,09 \varepsilon^2 + 0,14 \varepsilon - 0,06 \quad (4.13)$$

Bu denklem $\varepsilon \sim 0,5-1$ değerinden küçük değerleri dışında doğru sonuçlar verir. Çünkü bu küçük değerler için denklem negatif sonuçlar vermektedir.

Su etkisinden sonra kalıcı deformasyonların son değerlerinin ilk uzama değerleriyle ilişkisini veren eğrinin tipi ve karakteri 4. dereceden polinom fonksiyonudur ve işlem görmemiş fiberinkine benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 4.19 Testlerden önce 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek fiberlerinin farklı ilk uzama seviyelerinde, (a) gerilim relaksasyon ve (b) relaksasyon modülü eğrileri: 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%6, 5)%8, 6)%10, 7)%14, 8)%16, 9)%19

Diğer taraftan benzer gerilim relaksasyon ve bunu takiben iyileşme deneyleri aynı zamanda Azerbaycan ipek fiberleri için yapılmıştır. Su içinde 1 saat tutulan Azerbaycan ipek fiberlerinin gerilim-relaksasyon eğrileri şekil 4.19a ve relaksasyon modülleri eğrileri 4.19b’de verilmiştir. Gördüğümüz gibi relaksasyon eğrilerinin karakteri işlem görmemiş fiberlerin eğri karakterine uygundur. Sadece fark gerilim seviyelerinin işlem görmemiş olanlardan daha aşağıda olmasıdır. Gerilim değerlerindeki değişim ve ya azalma $t=240$ s.’de gerilimin relaksasyona uğramış değerlerinin yüzdesi olarak çizelge 4.5’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.5 Farklı ilk uzama değerlerinden sonra Azerbaycan ipek fiberlerin $t=240$ s.’deki relaksasyona uğramış gerilim değerlerinin yüzdesi

	Relaksasyona uğramış gerilim, %	
İlk Uzama Değerleri, %	İşlem Görmemiş fiber	1 saat su içinde tutulan fiber
1	12,98	32,35
2	23,13	32,93
3	28,96	34,26
4	27,69	-
6	26,89	29,89
8	30,11	28,96
10	25,49	28,45
12	28,10	26,91
14	25,05	28,90
16	-	26,13
19	-	27,70

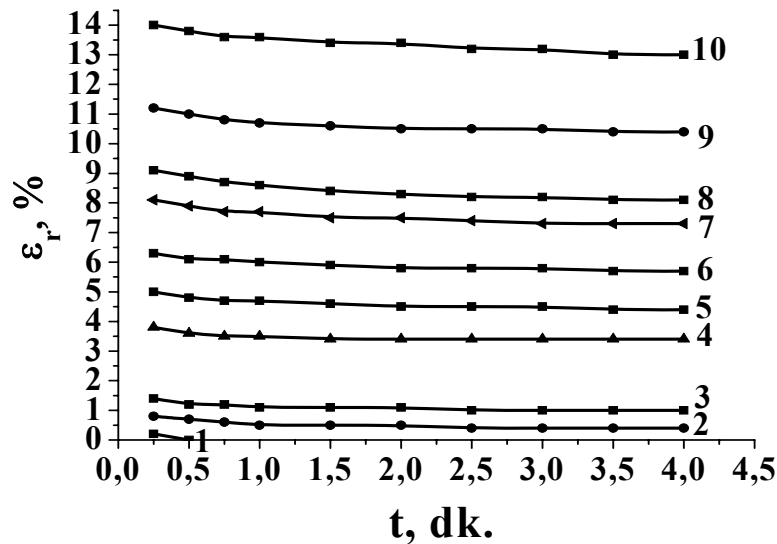
Değerlerdeki aynı değişim eğilimi Bursa ipek fiberlerindeki gibidir. Belirli bir seviyeye $\varepsilon \approx 3\%$ 'e kadar relaksasyona uğramış gerilim artmakta ve sonra gerilim ilk uzama değerleri artarken bir azalma göstermektedir. Şekil 19b'de relaksasyon modülleri eğrileri işlem görmemiş örneğine benzer karakter göstermektedir. Açık bir şekilde su gerilimin azalmasında bir etkiye sahiptir.

İlk uzama değerleri artarken, relaksasyon modülü değerleri azalmaktadır. Su etkisinden sonra bu eğriler fiberin davranışının lineer olmayan viskoelastik olduğunu gösterir.

Fakat yine kalıcı deformasyon değerlerini uzama değerlerinden çıkararak relaksasyon modülü değerleri hesaplandığında eğrilerin lineer vikoelastik davranış işaret edecek şekilde üst üste çakışacağı açıktır. Dolayısıyla suyun etkisinden sonra da ipek fiberlerinin davranışının lineer viskoelastik olacağını düşünmekteyiz.

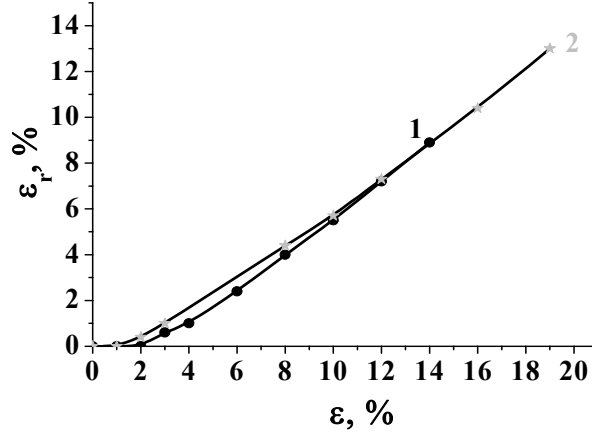
Fiberler 1 saat su içinde tutulduktan sonra, şekil 4.20'de görüldüğü gibi, Azerbaycan ipek fiberleri için kalıcı deformasyonlar oldukça yüksektir.

İpek fiberleri (iplik şeklinde) oldukça viskoelastik olduğu için, hatta küçük uzama değerlerinde (%1-3) kalıcı deformasyonlar hala yüksek olmaktadır. Kalıcı deformasyonların (uzamaların) $t=240$ s.'deki son değerlerinin ilk uzama değerlerine bağlılığı işlem görmemiş ipek örnekleriyle karşılaştırmalı olarak şekil 4.21'de verilmiştir.



Şekil 4.20 1 saat su içinde tutulan Azerbaycan ipek fiberlerinin farklı ilk uzama seviyelerinde kalıcı deformasyonların zamanla değişimi: 1)%1, 2)%2, 3)%3, 4)%6, 5)%8, 6)%10, 7)%12, 8)%14, 9)%16, 10)%19

Artan ilk uzama değerleriyle, kalıcı deformasyonlar daha fazla artmaktadır. Grafikten, kalıcı deformasyonlar belirli bir ε seviyesine kadar artmasına rağmen, daha sonra Bursa ipek fiberlerinden biraz farklı olarak 2 eğri üst üste geliyor olduğu görülmektedir.



Şekil 4.21 Azerbaycan ipek fiberlerinin kalıcı deformasyonların son değerlerinin ilk uzama değerlerine bağımlılığı; 1) işlem görmemiş örnek; 2) 1 saat su içinde tutulan örnek

Fakat yine de $\varepsilon=12\%$ değerine kadar su etkisinden sonra kalıcı deformasyonların yine de oda sıcaklığında orijinal fiberlerden elde edilenlerden fazla olması kalıcı deformasyonun karakterinin Bursa ipek fiberlerine benzer olduğu söylenebilir.

Eğer biz kalıcı deformasyonların ilk uzamanın bir fonksiyonu olarak nasıl değiştiğini ($t=240$ s.'deki değerler) tanımlamak istersek, aşağıdaki gibi 5. dereceden polinom fonksiyonu olarak yazabiliriz:

$$\varepsilon_r(\varepsilon) = -1,77 \cdot 10^{-5} \varepsilon^5 + 9,6 \varepsilon^4 - 0,019 \varepsilon^3 + 0,18 \varepsilon^2 - 0,057 \varepsilon - 0,036 \quad (4.14)$$

Bu denklemi kullanarak verilen herhangi bir ε ilk uzama değerinde kalıcı ve elastik deformasyonları kolayca hesaplayabiliriz.

Sonuç olarak, 1 saat su içinde tutulan ve daha sonra gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinin her iki ipek yani Bursa ipek fiberleri ve Azerbaycan ipek fiberleri için benzer olduğu ve suyun bu fiberlerde hemen hemen aynı etkiye sahip olduğu görülmektedir. Özellikle relaksasyona uğramış gerilimin yüzde değerleri %30 civarında olduğu ve kalıcı deformasyon değerlerinin işlem görmemiş fiberlerinkinden biraz daha fazla olduğu görülmüştür.

4.3 Doğal Poliamit Fiberlerin Gerilim Relaksasyon ve İyileşme Süreçlerine Ait Genel Sonuçlar

Doğal poliamit fiberlerden yün fiberlerinin gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden elde edilen sonuçlardan özellikle 10 dakikalık süre içinde gerilim değerinin ilk 0,5 dakikalık bölümündeki ani düşmesinden sonra hemen hemen sabit kaldığı görülmüştür. Yani gerilim relaksasyon sürecinin çok yavaş olduğu görülmüştür. Daha sonraki 10 dk. iyileşme süreçlerinden, elastik iyileşmenin çok fazla olmadığı, bunun tersine kalıcı deformasyon değerlerinin ilk uzama değerleri arttıkça arttığı ve ilk uzama değerleriyle lineer bir ilişki gösterdiği görülmektedir. Bu kalıcı deformasyon değerleri yün fiberleri endüstride böyle belirli yükler altında çekilmeye maruz kaldıktan sonra bunların orijinal mekanik özelliklerini elde edemeyeceği ve yapısının bozulacağı için kalıcı uzunluğun fazla olacağı gerçeğini göz önüne almak gerekir. Bunun yanında yün fiberleri öncelikle yüksek ilk uzama değerlerinde ilk yönlendirmelerinden sonra bu fiberlerin gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçlerinin işlem görmemiş fiberlere oranla çok fazla değişmediği gözlenmiştir. Belirgin değişimin 10 dk sonunda kalıcı deformasyonların aynı uzama değeri için işlem görmemiş yün fiberlerinden daha az olduğu fakat yine de çok büyük fark olmadığı görülmüştür. Burada ilk uzamanın fiberin özellikle matris içindeki düzensiz zincirleri ve segmentleri yönlendirip yapının daha düzenli olmasını sağlayacağından bu yeni yapının orijinal yapıya oranla daha fazla elastik iyileşme yani daha az kalıcı deformasyona sahip olacağı görülmüştür. Bu ise tekstil endüstrisinde böyle ilk uzamaya sahip (yönlendirilmiş) yün fiberlerinin kullanılmasının orijinalden çok büyük farklılığa neden olmadan kullanılabileceğini işaret etmektedir.

Oda şartlarındaki durumlara benzer olarak yün fiberlerine suyun etkisinden sonra yapılan gerilim relaksasyon ve iyileşme deneylerinden sonra bu süreçlerin karakteristiklerinin orijinal ve ilk uzatılmış fiberlerinkine benzer olduğu görülmüştür. Fakat suyun yapı üzerindeki etkisinden dolayı aynı uzama değerlerinde, suyun etkisinden sonra gerilim değerlerinin orijinal durumdakinden daha düşük seviyelerde başladığı ve relaksasyon hızının yavaş olduğu görülmüştür. Fakat kalıcı deformasyon değerleri su etkisinden sonra daha azaldığı dolayısıyla suyun etkisinden sonra elastik iyileşmenin çok fazla olmasada bir miktar (%1-2) arttığı gözlenmiştir.

Yün fiberlerine benzer olarak, β -sayfa konformasyonlarının temelini oluşturduğu ipek fiberlerinin daha kısa süreli gerilim relaksasyon ve iyileşme süreçleri yapılmıştır. Farklı ipek örneklerinin benzer sonuçlar verdiği görülmüştür. Yün fiberlerinden farklı konformasyonlara ve yapıya sahip olmalarına rağmen ipek fiberlerinin de yüksek kalıcı deformasyonlara sahip

olduğu görülmüştür. Özellikle kopma uzama değerlerine yakın ($\epsilon=12\%$) değerlerden kalıcı deformasyon değerinin yaklaşık %7 civarında (toplam uzamanın %60'ı civarında) olduğu ve hemen hemen yün fiberlerinin kalıcı deformasyon yüzdelere yakın olduğu görülmüştür. Benzer şekilde suyun etkisinden sonra relaksasyona uğramış gerilim kısımlarının %30'lar civarında olduğu ve relaksasyon hızının çok fazla değişmediği ve yavaş olduğu görülmüştür. Fakat suyun etkisinden sonra yün fiberlerinin tersine, kalıcı deformasyon değerlerinin (%1-2) daha fazla olduğu bunun ise özellikle H bağlarının yapının kararlılığında çok önemli rol oynadığı ve suyun bu fiberlerden ipek fiberlerinin yapısında göreceli olarak daha fazla bozucu etkiye sahip olduğu sonucunu çıkarabiliriz. Yün fiberlerinin ve ipek fiberlerden yün fiberlerinin özellikle ilk Hook bölgesi ve yaklaşık $\epsilon=10\%$ değerlerine kadarki davranışının lineer olmayan viskoelastik davranışa sahip olduğu gösterilmiş ve bu bölge için gerilim relaksasyon modülünü hesaplamaya yönelik ve zaman içinde bu modül değerinin nasıl değişeceğini tahmin etmemizi sağlayan bir fonksiyon önerilmiştir. Yün fiberlerinin akma ve ileri akma bölgeleri için davranışının lineer viskoelastik olduğunun tahmin etmekteyiz. Bunlara benzer olarak farklı molekül konformasyonuna ve yapısına sahip olan ipek fiberlerinin gerilim relaksasyon süreçlerindeki davranışlarının ise lineer olmayan viskoelastik davranışa uygun olduğunu düşünmekteyiz.

5. DOĞAL VE SENETETİK POLİAMİT FİBERLERDE SÜNME VE İYİLEŞME SÜREÇLERİ

Bilindiği gibi hem doğal hem de sentetik poliamit fiberler teknolojik kullanımda kısa ya da uzun sürelerde farklı mekanik yüklere maruz kalmaktadır. Örneğin sabit bir yük (gerilim)'e maruz kalan fiber zaman içinde uzar ve deformasyon ve sağlamlık özellikleri farklı aşamalarda çekme (uzama) sonucunda değişecektir. Fiberin böyle süreçlerde yani gerilime maruz kalması durumunda uzamada zamana bağlı değişimin adı olan sünme (creep) sürecinde fiberin davranışı ya da cevabı onun mekanik özelliklerini belirlemek için oldukça önem taşımaktadır. Bu bölümde doğal poliamid fiberlerin sünme ve iyileşme süreçleri incelenecek ve sentetik poliamit fiberlerle benzerlikleri ve farklılıkları karşılaştırılacaktır.

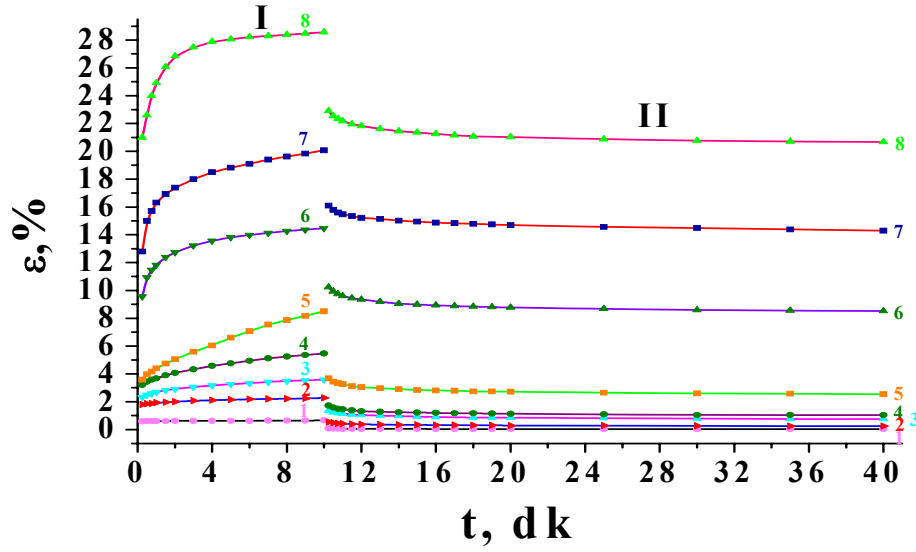
5.1 Yün Fiberlerinin Sünme ve İyileşme Süreçleri

Yün fiberlerinin mekanik özellikleri zaman içinde aynı zamanda uygulanan yüke ve bunu takiben iyileşme sürecine bağlı olarak değiştiği açık bir şekilde bilinmektedir. Sünme ve iyileşme süreçleri ve yün fiberlerin bu süreçlerde davranışı ve karakteristikleri sıcaklık ve ya nem değişiminden etkilenmektedir. Oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıklarda yün fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçleri incelenmiştir. Aşağıda, yün fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçleri ilk önce oda şartlarında incelenmiştir.

5.1.1 Oda şartlarında yün fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçleri

Siyah yün fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçleri farklı yüklerin uygulandığı her bir durum için 10 dk. sünme ve sonra 30 dk. iyileşme süreçlerinin gözlenmesi şeklinde yapılmıştır. Siyah yün fiberleri için sünme ve iyileşme süreçlerinin sonuçları şekil 5.1'de verilmiştir. Bildiğimiz gibi yükün uygulanmasıyla $t=15$ s.'de ölçtüğümüz ilk noktaya kadar ani bir deformasyon ve ya uzama (ϵ_{OA}) oluşur ve yük kaldırılana kadar bu zaman süresince fiber uzar (süner). Bu işlem süresince fiber ϵ_{AB} ile gösterilen (şekil 2.6) diğer bir uzamaya sahip olur. Bu 2 uzama sünme deformasyonu olarak adlandırılır. Yükün kaldırılmasından sonra bizim deneyde 15 s. Olarak belirlediğimiz ilk ölçüm noktasına kadar fiber ani olarak bir elastik iyileşmeye (kısalmaya) sahip olur. Bu değer yükün kaldırılmasından hemen önceki uzama değerinden, kaldırıldıktan sonra 15. saniyede ölçülen değer arasındaki farka eşit alınmıştır (ϵ_e). Bu elastik iyileşmelerden sonra gecikmiş elastik deformasyon ya da viskoelastik deformasyona (ϵ_{ve}) neden olan sünme iyileşmesi meydana gelir. İyileşme süresine bağlı olarak fiberde kalan kalıcı deformasyon 2 kısma ayrılabilir ve aşağıdaki gibi yazılır:

$$\varepsilon_{res} = \varepsilon_{res}^I + \varepsilon_{res}^{II} \quad (5.1)$$



Şekil 5.1 Farklı gerilim seviyelerinde siyah yün fiberlerin sünme (I) ve iyileşme eğrileri (II):
1) 68,06 MPa, 2) 98,76 MPa, 3) 126,72 MPa, 4) 147,90 MPa, 5) 157,81 MPa, 6) 172,99 MPa,
7) 178,02 MPa, 8) 187,36 MPa

Burada ε_{res}^I , ilk anı olarak oluşan deformasyon (ε_{OA})’daki ani iyileştirilebilir (iyileşebilen) deformasyon olarak adlandırılır. Bu deformasyon aşağıdaki gibi yazılır:

$$\varepsilon_{res}^I = \varepsilon_{OA} - \varepsilon_e \quad (5.2)$$

Diğer bileşen, uzama bölgesinde (ε_{AB}) kalıcı deformasyon fakat zaman içinde iyileştirilemeyen olarak düşünülen bu bileşen aşağıdaki gibi yazılır:

$$\varepsilon_{res}^{II} = \varepsilon_{AB} - \varepsilon_{ve} \quad (5.3)$$

Oda şartlarında siyah yün fiberlerin deformasyonunun farklı bileşenlerin değerleri hesaplanmış ve çizelge 5.1’de listelenmiştir.

Çizelgedeki verilerden, küçük gerilim değerlerinde hatta 30 dk. iyileşme sürecinden sonra dahi çok küçük de olsa kalıcı deformasyonların varolduğu görülmektedir. Açıkça, artan gerilim seviyeleriyle, kalıcı deformasyon ve ya plastik deformasyon çok daha fazla artmaktadır. İlk 15 saniyelik zaman periyodunda kalıcı ε_{res}^I deformasyonu toplanmaktadır ve diğer kalıcı deformasyon bileşeni ε_{res}^{II} sünme süresince yani ilk 10 dk.’lık zaman periyodunda

oluşmaktadır. Bu 2. kalıcı deformasyon kısmı dayanıklıdır (katıdır). Bizim hesaplamalarımızdan, yaklaşık 160 MPa gerilim değerine kadar kalıcı deformasyonun 2. kısmı, 1. kısma baskın gelmektedir ve bu değerden sonra, daha yüksek gerilim değerleri için 1.bileşeni 2. bileşenden çok daha fazla olmaktadır.

Çizelge 5.1 Farklı gerilim seviyelerinde siyah yün fiberlerin deformasyonunun farklı bileşenlerinin değişimi

Gerilim Seviyesi σ (MPa)	Deformasyonun Bileşenleri				
	Sünme (Krip) Deformasyonu		Ani elastik iyileşme	Viskoelastik Deformasyon	Kalıcı Deformasyon
	ϵ_{OA} , %	ϵ_{AB} , %	ϵ_e , %	ϵ_{ve} , %	$\epsilon_{res} = \epsilon_{res}^I + \epsilon_{res}^{II}$, %
68,06	0,59	0,064	0,578	0,052	0,024
98,76	1,8	0,464	1,734	0,284	0,246
126,72	2,33	1,2515	2,229	0,604	0,7485
147,90	3,2	2,27	3,75	0,684	1,036
157,81	3,58	4,925	4,825	1,142	2,538
172,99	9,56	4,91	4,24	1,714	8,516
178,02	12,8	7,28	3,98	1,8	14,3
187,36	21,0	7,568	5,65	2,24	20,66

Burada, toplam kalıcı deformasyon daha yüksek gerilim değerleri için oldukça fazladır. Bu ise ani yük etkisiyle ilk uzamanın fazla olması yapıdaki mikrofibrillerini çok fazla deforme olup kırılmasına neden olduğu içindir.

Benzer şekilde, artan gerilim seviyeleriyle, sünme deformasyonu artmaktadır ve ani (hemen) oluşan elastik deformasyon (iyileşme) ve viskoelastik deformasyon da keza artmaktadır. Burada, düşük gerilim değerlerindeki elastik deformasyon (ani elastik deformasyon) bağ gerilmelerinden ve onların esnekliğinin (bükülebilirliğinin) bir sonucu olabilir ve tamamıyla geri dönen bir süreç ya da değişim olarak göz önüne alınabilir.

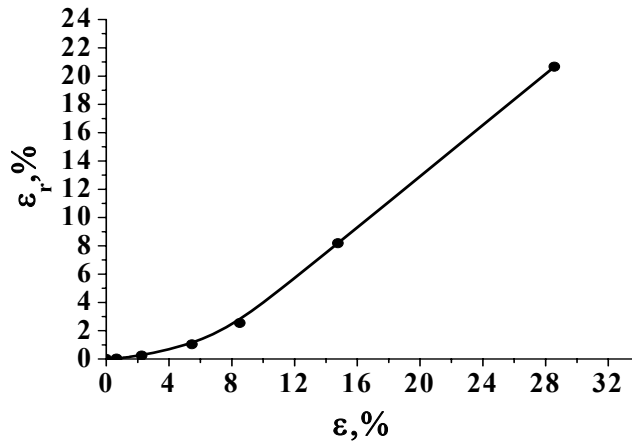
Ancak, ilk 15 s. Süresince oluşan bir kalıcı deformasyon vardır. Deformasyonun elastik kısmı (ϵ_e) aynı zamanda yükün uygulanmasıyla iç bağ enerjilerinde depolanan Hook elastik deformasyonu ile karakterize edilebilir.

Gecikmiş elastik deformasyon ise viskoelastik deformasyon olarak adlanır. Bu deformasyon ise bir çalışmada zaman içinde iyileştirilebilir olarak belirtilmiştir (Morton ve Hearle, 1997). Gecikmiş elastik deformasyon α -helislerindeki (sarılmış) moleküllerin düzenlerindeki değişimden dolayı olabilir. Mikrofibrillerdeki α -helis zincirlerinde konformasyonlarında değişim veya moleküllerin bükülmesinden dolayı entropilerinde bir azalma olacaktır.

Deformasyon, gerilimin kaldırılmasıyla zaman içinde yavaş bir şekilde iyileşmektedir. Artan gerilim değerleriyle viskoelastik deformasyon artmaktadır. Buna rağmen, elastik iyileşme çok düşük olduğunda bozulan yapısal birimlerin zaman içinde eski durumlarını alamadığı görülmektedir.

Yün örneğinin üzerinde kalan kalıcı deformasyon ve ya plastik deformasyon çok yüksektir ve bunların kimyasal bağların kırılması yani “kimyasal akma” ve ya “fiziksel akış” olarak adlandırılan molekül zincir kısımlarının birbiri üzerinden kaymasından dolayı olacağını düşünmekteyiz.

Kalıcı deformasyon zaman bağlı olması ve sonrada birçok polimer için geri dönmez ya da tersinmez olan plastik deformasyon bırakmaktadır. Endüstriyel kullanımında arzu edilmeyen bir özellik olarak düşünülebilecek plastik deformasyon çok uzun süre iyileşme sürecinden sonra yün fiberlerinin kalıcı deformasyonlarından yüksek oranda kalacağı ve fiberin mekanik özelliklerini etkileyeceği açıktır. Aynı zamanda yükün $t=10$ dk.’da hemen kaldırılmasından önceki uzama değerleriyle, 30 dk.’lık iyileşme sürecinin sonundaki kalıcı deformasyonların değişimini şekil 5.2’de görmekteyiz.



Şekil 5.2 Oda şartlarında siyah yün fiberlerinin farklı gerilim seviyelerinde iyileşmenin 30. dakikasındaki kalıcı deformasyon değerlerinin, sünme sonunda elde edilen uzama değerlerine bağlılığını gösteren eğri

Fark edileceği gibi eğrinin değişim karakteri gerilim-relaksasyon ve iyileşme süreçlerinden elde edilene benzemektedir. Gerilim relaksasyon durumunda uyguladığımız yöntemle benzer şekilde, aşağıdaki polinom fonksiyonunu bir yaklaşım olarak önerebiliriz:

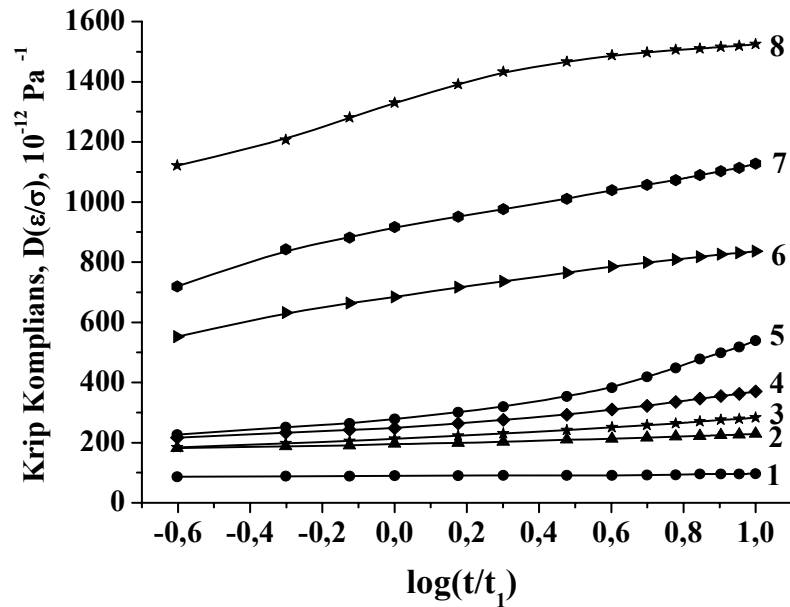
$$\epsilon_r(\epsilon) = -8,96 \cdot 10^{-4} \epsilon^3 + 0,05 \epsilon^2 - 0,015 \epsilon - 0,022 \quad (5.4)$$

Bu fonksiyon, sünme deformasyonunda son nokta olarak $t=10$ dk.'da elde edilen değerlerden kalıcı ya da plastik deformasyonu ve toplam geri dönmüş, elastik iyileşmeyi (ani ve zaman içinde gecikmeli oluşan iyileşme) tahmin etmemizi sağlar. Kısaca toplam elastik iyileşme ile kalıcı ya da plastik deformasyonu tahmin etmemizi sağlar. Bu eğriden özellikle $\varepsilon \approx 6-8$ değerlerinden sonra kalıcı deformasyon değerlerinin çok fazla olması, uzama etkisiyle yapıdaki mikrofibrillerdeki ana zincirlerde bağ kırılmalarının ve bu kırılmaların toplanarak arttığı ve yapıda ciddi hasara neden olduğunu göstermektedir. Aksi takdirde yapının daha fazla iyileşmesini beklerdik.

Bunlardan farklı olarak, farklı gerilim seviyelerinde sünme süresince uzama değerlerini kullanarak sünme-uyumu (creep- compliance) değerleri aşağıdaki gibi tanımlanan orandan hesaplanmıştır:

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma} \quad (5.5)$$

Sünme-uyumu değerlerinin eğrileri şekil 5.3'de görüldüğü gibi $\log(t/t_1)$ ile değişimi şeklinde çizilmiştir. Farklı gerilim seviyeleri için eğriler birbirlerine yakın ve komşu eğriler arasındaki boşluklar artacak şekilde yerleşmişlerdir.



Şekil 5.3 Oda şartlarında farklı gerilim seviyelerinde siyah yün fiberlerin sünme-uyumu (creep compliance) ile $\log(t/t_1)$ eğrileri: 1) 68,06 MPa, 2) 98,76 MPa, 3) 126,72 MPa, 4) 147,90 MPa, 5) 157,81 MPa, 6) 172,99 MPa, 7) 178,02 MPa, 8) 187,36 MPa

Bu eğrilerden yani sünme ve iyileşme sonuçlarından yün fiberlerinin lineer olmayan viskoelastik davranış gösterdiği görülmektedir. Eğer davranış lineer viskoelastik olsaydı sünme-uyumu eğrilerinin birbirlerini kapatacak şekilde birbirlerine çok yakın yerleşeceği beklenirdi. Aynı zamanda sünme ve iyileşmedeki deformasyonların analizinden ani elastik iyileşmenin başlangıçta meydana gelen uzamaya eşit olmadığı görülmektedir. Sünme ve iyileşme süreçleri süresince toplanan kalıcı deformasyonun karakteri farklıdır. Örneğin lineer viskoelastik malzeme için başlangıç uzamasının yükü kaldırdıktan hemen sonra ani elastik iyileşmeye herhangi bir kalıcı deformasyon bileşeni (ε_{res}^I) oluşturmada eşit olacağı beklenir. Fakat yün fiberleri genelde (ilk Hook bölgesi civarı) lineer olmayan viskoelastik davranış gösterdiği için kalıcı deformasyonun bu bileşenleri bu bahsettiklerimizden farklıdır ve fiber üzerinde kalıcı deformasyon deney zamanına bağlı olarak kalmaktadır. Aynı zamanda eğer kalıcı deformasyon değerleri göz önüne alınırsa kalıcı deformasyonların sünme-uyumu değerlerini etkileyeceği açıktır. Siyah yün fiberleri için açıkça yün fiberlerinin bölüm 4’de elde edilen sonuçları kanıtlayan sünme ve iyileşme süreçleri için yün fiberlerinin lineer olmayan viskoelastik davranış gösterdiği açık bir biçimde ifade edilmektedir. Burada kalıcı deformasyonla uzama arasındaki eğrinin, gerilim relaksasyon deneylerinden elde edilen eğrilerle hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Bu benzerlikten ise yün fiberlerinin mekanik davranışlarının her iki süreç için benzer olduğunu göstermektedir. İlerleyen kısımda sıcaklığın siyah yün fiberlerinde sünme ve iyileşme süreçlerine etkisi incelenecektir.

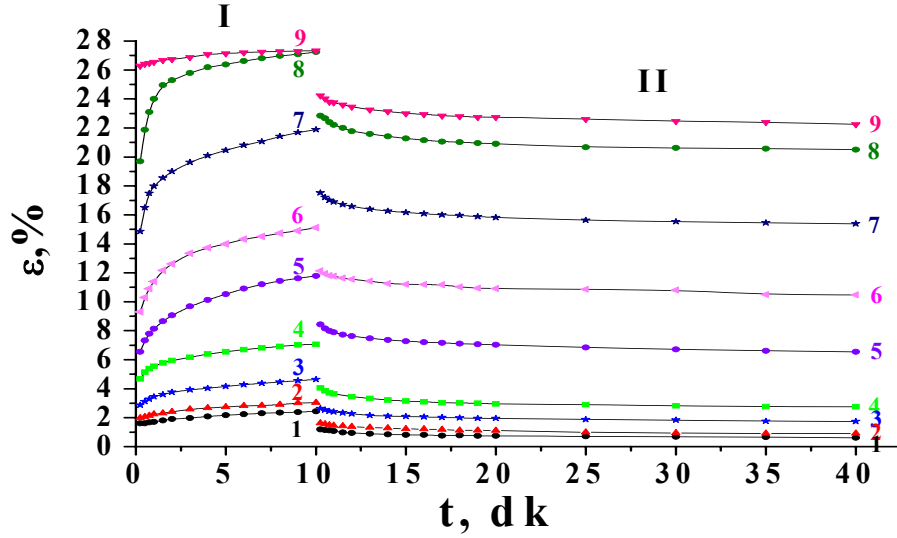
5.1.2 T=100 °C’de yün fiberlerinde sünme ve iyileşme süreçleri

Sıcaklık ve nem gibi çeşitli faktörlerin fiberlerin sünme ve iyileşme süreçlerini etkileyeceği bilinmektedir. Farklı yükler altında yün fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçlerinde böyle faktörlerin etkileri altında kaynaklarda birkaç çalışma vardır. Bunların bir tanesinde, örneğin, Feughelman (Morton ve Hearle, 1997) farklı yükler altında ve farklı sıcaklıktaki suyun içinde yün fiberlerinin sünmesinin sıcaklıkla arttığını göstermiş ve aşağıdaki ilişkiyi önermiştir:

$$\frac{1}{\varepsilon_t} = \frac{a}{t} + b \quad (5.6)$$

Burada ε_t , t anındaki uzama değeri ve a ve b sabit sıcaklık ve yükteki sabitlerdir. Fakat sadece sıcaklığın etkisi incelenmemiştir. Bu yüzden biz oda sıcaklığından farklı olarak T=100 °C’de ve farklı yükler altında siyah yün fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçlerini inceledik ve elde edilen sonuçlar şekil 5.4’de sünme ve iyileşme eğrileri olarak birlikte verilmiştir.

Sıcaklık artmasına rağmen sünme ve iyileşme eğrileri oda sıcaklığındakilere benzerdir. Küçük yükler altında eğriler birbirlerine yakındır. Fakat artan yükle sünme hızı artmaktadır. Sünmede uzama artarken aynı zamanda kalıcı deformasyonunda arttığı görülmektedir.



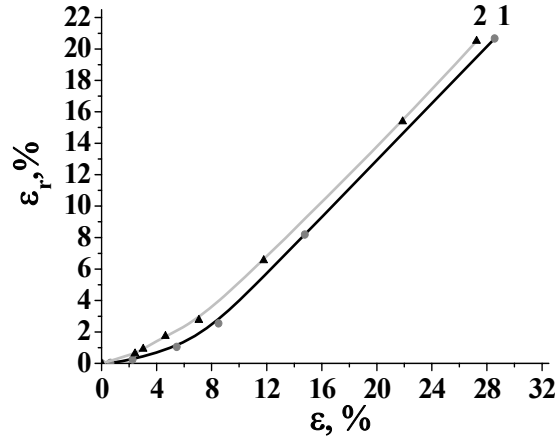
Şekil 5.4 Siyah yün fiberlerin farklı gerilim değerlerinde ve $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de sünme (I) ve iyileşme (II) eğrileri: 1) 74,49 MPa, 2) 82,03 MPa, 3) 89,32 MPa, 4) 124,77 MPa, 5) 133,16 MPa, 6) 142,81 MPa, 7) 147,981 MPa, 8) 161,29 MPa, 9) 165,54 MPa

Ani elastik iyileşme olmasına rağmen büyük bir miktarda kalıcı ve ya plastik bir deformasyon kaldığı görülmektedir. Her bir gerilim değeri için deformasyon değerleri çizelge 5.2'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de farklı gerilim seviyelerinde siyah yün fiberlerin deformasyonunun farklı bileşenlerinin değişimi

Gerilim Seviyesi $\sigma(\text{MPa})$	Deformasyonun Bileşenleri				
	Sünme (Krip) Deformasyonu		Ani elastik iyileşme ϵ_e , %	Viskoelastik Deformasyon ϵ_{ve} , %	Kalıcı Deformasyon $\epsilon_{res} = \epsilon_{res}^I + \epsilon_{res}^{II}$, %
	ϵ_{OA} , %	ϵ_{AB} , %			
74,49	1,6	0,83	1,23	0,58	0,62
82,03	1,97	1,05	1,40	0,7	0,92
89,32	2,86	1,78	2,0	0,90	1,73
124,77	4,68	2,39	3,01	1,30	2,75
133,15	6,54	5,24	3,35	1,88	6,55
142,81	9,30	5,82	2,98	1,66	10,47
147,98	14,85	7,03	4,36	2,14	15,38
161,29	19,7	7,54	4,4	2,33	20,50
165,54	26,3	1,03	3,09	1,99	22,25

Açık bir şekilde sünmedeki maksimum uzama sabit bir yük altında yani yük kaldırılmadan hemen önce $t=10$. dakikadaki son değeri oda şartlarında gözlenenden önemli bir biçimde daha yüksektir. Aynı zamanda ani ya da başlangıç uzaması $T=20$ °C'deki değerlerden daha yüksektir. Küçük yükte uzama değerleri arasındaki farklar büyük değil fakat artan yüklerle bu farklar daha da büyük olmaktadır. $T=100$ °C'de küçük yüklerde sıcaklığın etkisi fazla değildir. Isı enerjisi segmentlerin ve α -helislerin molekül titreşim hareketlerini arttırmaktadır ve onları daha hareketli yapmaktadır. Bunun yanında molekül hareketlerindeki bu artmayla H bağları desenler, düzenleri bozulabilir. Böylece helisler normal durumlarından daha fazla uzayabileceklerdir. Bu yüzden hatta küçük yüklerde bile fiber biraz daha fazla uzar. Özellikle 100 MPa'dan sonra fiber ısı enerjisinin α -helislerinin birbirlerinden ayrılması ve oda sıcaklığı durumu ile karşılaştırıldığında makromoleküllerin arasındaki etkileşimleri azaltarak daha kolay kaymasına yardımcı olmasından dolayı fiber biraz daha fazla uzar. Aynı zamanda sıcaklık etkisi ve yükün birlikte etkisi ile helisler arasındaki S-S köprüleri çok daha fazla kırılabilir. Bilindiği gibi disülfid köprüleri yün fiberinin yapısına sağlamlık, kararlılık vermektedir. S-S köprülerinin kırılması aynı zamanda 3. bölümde açıkladığımız gibi FT-IR analizi ile de gösterilmiştir. Çizelgeden oda şartlarındaki değerlerle karşılaştırıldığında ani elastik iyileşme değerlerinin daha düşük olduğu görülür, çünkü molekül içi ve moleküller arası disülfid ve H bağları kırıldığı içindir. Bu bağların kırılmasıyla helisler göz önüne alınabilecek mesafelere birbirlerinden ayrılırlar ve β -sayfa yapısına dönüşmeye başlarlar. Fiber elastikliğini kaybettiği için yükün kaldırılmasından sonra ters β - α dönüşümü hemen meydana gelmez ve sadece küçük bir miktar geriye dönüş olabilir. Bu tamamlanmamış dönüşüm ve iyileşme fiber üzerinde büyük kalıcı deformasyon bırakır. Böylece makul olarak düşük ani elastik iyileşme fiber $T=100$ °C'de test edildiği zaman görülmektedir. Fiber belirli bir derecede esnekliğini yitirir. Yük kaldırıldıktan sonra eğer viskoelastik deformasyonun 15. saniyesinden itibaren değerlerini karşılaştırırsak hem oda sıcaklığı hemde 100 °C durumları için oranlar artan yüklerle azalmaktadır. Ancak 100 °C'deki viskoelastik deformasyon değerleri (iyileşmedeki) 20 °C'deki değerlerden daha düşüktür. 100 °C'deki fiber için düşük değerler bizim bahsettiğimiz sebeplerden dolayı viskoelastik iyileşmenin fazla olmadığını gösterir. Sünme ve iyileşme süreçlerinde toplanan büyük kalıcı veya plastik deformasyonlar yükün hemen kaldırılmasından önce yani $t=10$ dk.'daki uzama değerleriyle değişimi olarak şekil 5.5'de gösterilmiştir.



Şekil 5.5 Siyah yün fiberlerinin sünme sürecini takiben iyileşme sürecinin 30.dakikasında elde edilen kalıcı deformasyonların oda sıcaklığında (1) ve T=100 °C'deki değerlerinin sünme sonunda elde edilen uzama değerleriyle değişim eğrisinin (2) karşılaştırılması

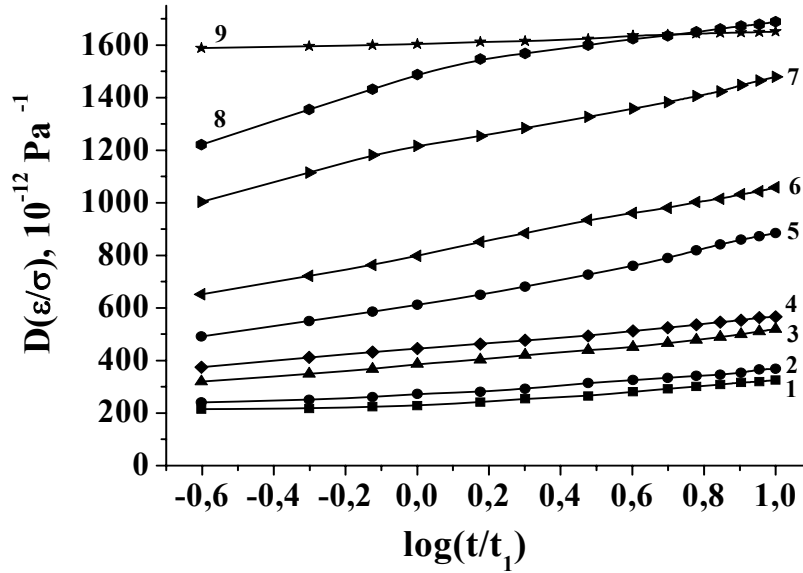
Burada bu 2 eğri benzer karakteristik göstermektedir ve burada 30. dk.'da kalıcı deformasyon değerlerinin 100 °C için aynı uzama değerinde T=20 °C'dekinden daha yüksek olduğunu işaret eder. Bu eğriler için fark çok büyük olmamasına rağmen T=100 °C'deki fiber için bu farktan ısı parçalama etkisi aynı zamanda fark edilmektedir. Daha fazla H bağları ve S-S bağlarının kırılmasından dolayı ve tamamlanmamış β - α dönüşümünden dolayı bu büyük kalıcı deformasyon zaman içinde toplanır. Ne kadar ya da hangi oranda fiber uzunluğunun iyileştirildiğini görmek için aşağıda önerdiğimiz polinom fonksiyonu kullanılabilir:

$$\varepsilon_r(\varepsilon) = -5,78.10^{-4} \varepsilon^3 + 0,035 \varepsilon^2 + 0,23 \varepsilon - 0,07 \quad (5.7)$$

Bu fonksiyon oda sıcaklığında elde edilen 3. dereceden polinom fonksiyonuna benzerdir. Böylece bu 2 fonksiyonun benzerlikleri yüksek sıcaklığın eğrinin şeklini fazla değiştirmedeğini göstermektedir.

Zaman içinde yavaş iyileşme sürecinden dolayı açık bir şekilde uzun süre sonra iyileşmeyecek plastik deformasyon kalacağı görülmektedir, çünkü yün fiberi lineer olmayan viskoelastikliği gösterecek ve artan yüklerle fiber daha fazla parçalanacak ve aynı zamanda sıcaklık fiberin tamamıyla iyileşmesine yardımcı olamayacak ve parçalanma sürecini hızlandıracaktır. Böylece açıkladığımız gibi daha yüksek kalıcı deformasyon bırakacaktır. Sünme eğrilerinden sünme uyumu değerlerini hesapladık ve ilgili eğriler şekil 5.6'da gösterilmiştir. Fiberin davranışı bu eğrilerde görülmektedir. Küçük gerilim değerleri için özellikle Hook bölgesi diye tabir edilen bölge için fiberin lineer viskoelastikliği gösterecek

gibi davranacağını gösteren sünme uyumu eğrileri birbirlerine yakın olacaktır. Fakat gerçekte bu bölgede fiber lineer viskoelastik değildir. Bunun tersine artan gerilim değerleriyle sünme uyumu değerleri $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de gözlenen duruma benzer lineer olmayan viskoelastik davranış göstermektedir.



Şekil 5.6 Farklı gerilim seviyelerinde $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de siyah yün fiberlerinin sünme uyumu eğrileri: 1) 74,49 MPa, 2) 82,03 MPa, 3) 89,32 MPa, 4) 124,77 MPa, 5) 133,16 MPa, 6) 142,81 MPa, 7) 147,981 MPa, 8) 161,29 MPa, 9) 165,54 MPa

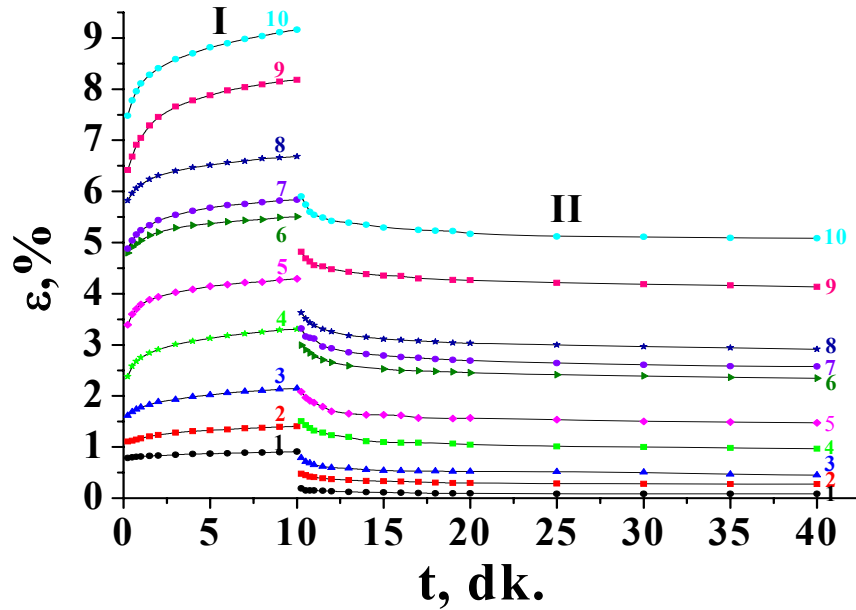
5.2 İpek Fiberlerinin Sünme ve İyileşme Süreçleri

İpek fiberlerini tekstil endüstrisinde ya da diğer alanlarda kullanılmadan önce bu fiberlerin sünme ve iyileşme özelliklerini daha önceden belirlemek önemlidir. Farklı sabit yükler altında ipek ipliklerinin dayanıklılık karakteristikleri ve iyileşme süreçlerinden sonra kalıcı yada plastik deformasyon değerleri ipek fiberleri için oldukça önemli mekanik özellikleri olarak düşünülmektedir. Bu yüzden, oda sıcaklığında ve yüksek sıcaklıkta ipek fiberlerin sünme ve iyileşme özelliklerini belirlemek ve bu fiberlerin davranışını açıklamak için sünme ve iyileşme testleri yapılmıştır.

5.2.1 Oda şartlarında ipek fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçleri

Yün fiberleri için kullanılan deneysel süreçlere benzer şekilde, oda şartlarında Bursa ipek fiberlerinin (iplik) sünme ve iyileşme süreçleri deneyleri yapılmıştır. 10 dakikalık sünme

sürecinden ve bunu takiben 30 dakikalık iyileşme süreçlerinden elde edilen sonuçlar şekil 5.7’de sünme ve iyileşme eğrileri olarak şekil 5.7’de verilmiştir.



Şekil 5.7 Farklı gerilim seviyelerinde oda sıcaklığında Bursa ipek fiberlerinin sünme (I) ve iyileşme (II) eğrileri: 1)142,31 MPa, 2)184,11 MPa, 3)209,78 MPa, 4)278,18 MPa, 5)358,72 MPa, 6)382,57 MPa, 7)407,07 MPa, 8)461,45 MPa, 9)546,54 MPa, 10)596,49 MPa

Burada, artan gerilim değerleriyle, ilk zaman periyodunda uzama ya da sünme hızı artmakta olduğu ve sonra ise düzgün bir biçimde yavaşlayarak her bir gerilim seviyesinde hemen hemen sabit bir eğriye ulaştığı fark edilmektedir. Ancak, iyileşme eğrileri örnekte kalıcı hasarı işaret edecek şekilde deformasyona sebep olacak yüksek uzama seviyelerinde başlamaktadır. Hem sünme hem de iyileşme için artan gerilim seviyelerinde eğrilerin şekli değişmemektedir.

Biz toplam uzamayı 3 kısma yani, ani elastik deformasyon (iyileşme başlangıcında), viskoelastik deformasyon ve kalıcı deformasyona ayırabiliriz. Eğrilerden, yükü kaldırdığımızda ani elastik iyileşme ve ya uzunluktaki kısalmanın ilk ani uzamadan daha düşük olduğu görülür. Oda sıcaklığında farklı yükler etkisiyle oluşan deformasyonun bileşenleri ve nasıl değiştiği çizelge 5.3’de görülmektedir.

Bu çizelgeden, sünme sürecinde son uzama değeri olan toplam uzama değerinden elastik iyileşme değerinin artan gerilim seviyesiyle göreceli olarak arttığı görülmektedir. Ancak, kalıcı deformasyon değerleri daha fazla artmaktadır. Küçük gerilim değerlerinde, ipek örnekleri yaklaşık %2-3 uzama değerine sahiptir. Bu değerlerden elastik iyileşme oranları

%79'dan 65'e ($\epsilon_e/(\epsilon_{OA}+\epsilon_{AB})$) değişmektedir. Bu uzama değerlerinde, ipek iplik örnekleri önce yükleme yönünde düzensiz bölgelerin yönlenmesi ve sonra kristalin kısımların arasındaki düğüm bölgelerinin açılmasından dolayı bu bölgeler arasındaki mesafenin artmasının yarattığı küçük hasarlara sahip olacaktır. Bunun yanında β -sayfaları arasındaki küçük değişimler, yani, yükleme etkisinden dolayı β -sayfaların açılma eğiliminden dolayı bunlar arasındaki mesafelerdeki küçük artımlar böyle seviyelerdeki sünme deformasyonlarının oluşumunun bir nedeni olabileceği düşünülebilir. Aynı zamanda H bağlarının deformasyonu da ya da makromoleküldeki moleküllerin valans açılarının biraz değişimi de etkilidir.

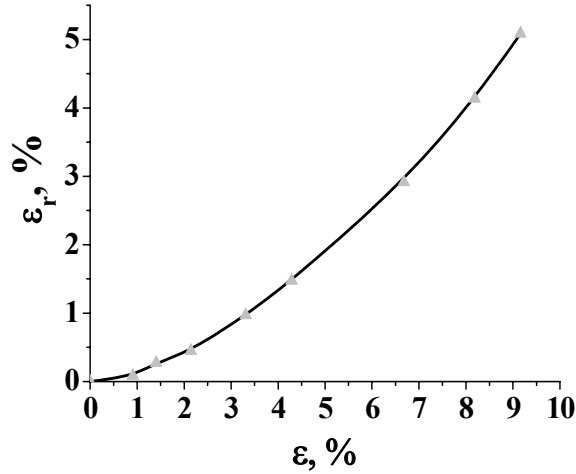
Çizelge 5.3 Oda şartlarında farklı gerilim seviyelerinde Bursa ipek fiberlerin deformasyonunun bileşenlerinin değişimi

Gerilim Seviyesi σ (MPa)	Sünme Deformasyonu		Ani elastik iyileşme ϵ_e , %	Viskoelastik Deformasyon ϵ_{ve} , %	Kalıcı Deformasyon $\epsilon_{res} = \epsilon_{res}^I + \epsilon_{res}^{II}$, %
	ϵ_{OA} , %	ϵ_{AB} , %			
142,31	0,79	0,12	0,72	0,10	0,08
184,11	1,11	0,29	0,93	0,20	0,27
209,78	1,61	0,53	1,35	0,34	0,44
278,18	2,38	0,93	1,8	0,54	0,97
358,72	3,39	0,90	2,21	0,60	1,47
382,57	4,79	0,71	2,51	0,65	2,34
407,07	4,88	0,96	2,52	0,74	2,57
461,45	5,82	0,86	3,05	0,71	2,91
546,54	6,42	1,76	3,36	0,68	4,13
596,49	7,48	1,68	3,26	0,81	5,08

Yük kaldırıldığında ipek örneği ani yüksek esnekliğe sahip olacaktır. Fakat yine de deformasyonun iyileşmemiş küçük bir kısmı örnek üzerinde devamlı deformasyon olarak kalacaktır.

Bu küçük uzama değerlerinde fiberler esnekliğini kaybetmediği için çok yüksek bir elastik iyileşme gösterirler. Ancak daha yüksek uzama değerlerinde esneklik azalmaktadır. Yaklaşık %7-10 uzama değerlerinde, elastik iyileşme oranı %35-40'a düşer ve kalıcı deformasyon artar, çünkü daha yüksek uzama değerlerinde yapı daha fazla zarar görür ve farklı poliamit fiberlerinin bir yapısına sahip olmaya çalıştığı ve konformasyon dönüşümlerinden dolayı bu beklenmektedir. Normalde böyle uzama seviyelerinde β -sayfaların açılmasından ve birbirleri üzerinde kaymasından dolayı yapı değişir. Bu yüzden molekül içi ve moleküller arası H bağları kırılır. Böylece iyileşme süreci yapının başlangıç şeklini almasına yol açar. Hatta uzun

zaman sonra geri dönmeyen yapısal süreçler ve hasara uğramış birimlerden dolayı plastik deformasyon artma eğilimiyle kalacaktır. Fark edildiği gibi ipek fiberlerinin arzu edilmeyen özelliği olarak göz önüne alınan kalıcı deformasyonlar iyileşme sürecinin sonunda ($t=30$ dk.'da) oldukça yüksektir. Bunun uzama değerlerine bağlı olarak nasıl değiştiği şekil 5.8'de gösterilmiştir.



Şekil 5.8 Oda şartlarında Bursa ipek fiberlerin iyileşme süreçlerinden elde edilen kalıcı deformasyonların son değerlerinin sünmede elde edilen son uzama değerlerine bağlılık eğrisi

Eğrinin şekli gerilim relaksasyon sürecinden sonra iyileşme süreçlerinden elde edilen eğriye çok benzemektedir. Burada artan uzama değerleriyle kalıcı deformasyon değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu ise artan uzamalarla özellikle giderek makromolekül zincirlerinde zinciri kırılmalarıyla oluşan yıpranma sürecinin arttığı ve fiber eski özelliklerini kaybettiğini göstermektedir. Benzer mantıkla kalıcı deformasyonlar ve sünmenin son noktasını gösteren uzama değerleriyle arasındaki ilişkiyi aşağıdaki gibi bir polinom fonksiyonuyla formüllestirebiliriz.

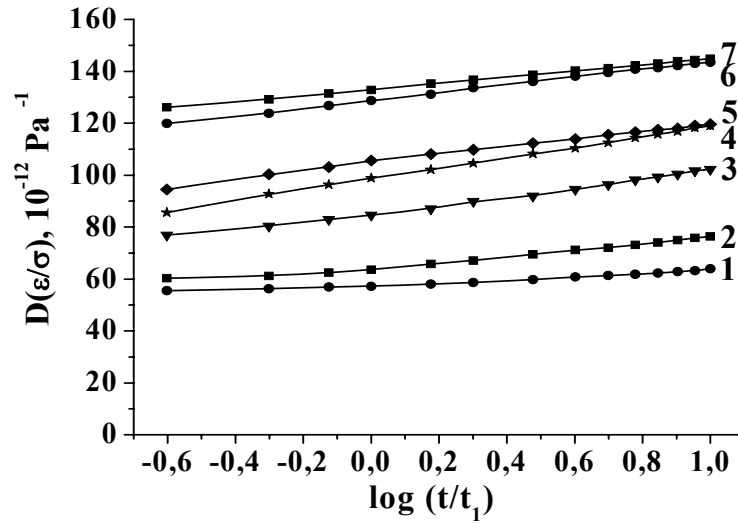
$$\varepsilon_r(\varepsilon) = 5,82 \cdot 10^{-4} \varepsilon^4 - 0,011 \varepsilon^3 + 0,11 \varepsilon^2 + 0,028 \varepsilon + 0,008 \quad (5.8)$$

Bu denklem ipek ipliği üzerinde iyileşmiş ya da elastik deformasyon kısmını ve sürekli kalıcı deformasyonun belirlememizi sağlar. Kaynaklarda sünme ve iyileşme deneylerinde böyle ilişkiyi gösteren herhangi bir çalışma yoktur. Sadece bazı çalışmalarda elastik iyileşme değerleri farklı şartlarda herhangi bir uzama değerinden elde edilen değerler olarak verilmektedir (Lucas F vd., 1955; Morton ve Hearle, 1997). Buradaki değerler yükleme ve yüklemenin ortadan kaldırılması testlerinden elde edilmiştir.

Çizelge 5.4 Kaynaklardan alınan elastik iyileşme değerleriyle bizim hesapladığımız değerlerin karşılaştırılması

	Elastik iyileşmeler (%)		
	%1'den	%5'den	%10'dan
İpek İplikleri için (Morton ve Hearle, 1997)	84	52	34
Bombyx mori ipek ipliği (Lucas vd., 1955)	-	60	45
Antheraea mylitta ipek ipliği (Lucas vd., 1955)	-	60	30
Hesaplanan değerler (toplam elastik iyileşme)	85,7	59,1	34,1

Kaynaklardan elde edilen elastik iyileşme değerleri ve yukarıdaki polinom fonksiyonunu kullanarak elde ettiğimiz değerler çizelge 5.4'de verilmiştir. Bu iyileşme değerleri oda şartlarında verilmiştir.



Şekil 5.9 Farklı uzama seviyelerinde Bursa ipek fiberlerinin sünme uyumu ve log (t/t₁) eğrileri: 1)142,31 MPa, 2) 84,11 MPa, 3)209,78 MPa, 4)278,18 MPa, 5)358,72 MPa, 6)407,07 MPa 7)461,45 MPa

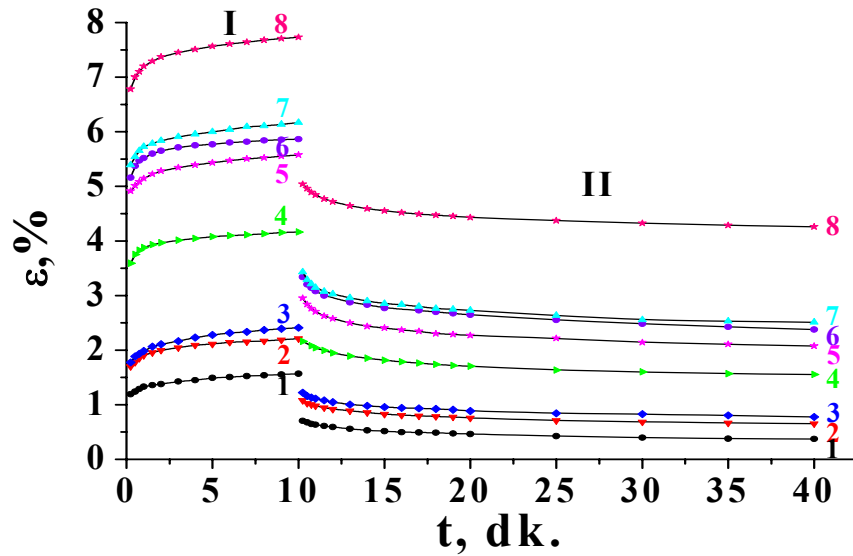
Elastik iyileşme değerlerinden bizim önerdiğimiz fonksiyondan yani denklem 5.8'den hesaplanan değerler çizelgeden görüldüğü gibi kaynaklardan verilenlere çok yakındır ve çok iyi bir uyum göstermektedir.

Sonuçta farklı yükler altında elastik iyileşme ve kalıcı deformasyonları tahmin etmek için böyle bir fonksiyon kullanmak çok uygundur. Bunun yanında farklı bir açı olarak farklı gerilim seviyelerinde sünme uyumu değerleri hesaplanarak şekil 5.9'da log t ile değişimi şeklinde verilmiştir. Burada gerilim artarken sünme uyumu değerlerinin de arttığı görülmüştür. Her bir eğri küçük gerilim değerleri için birbirleri üzerinde aralarında biraz

aralık kalarak yerleşmişlerdir. Artan gerilimle eğriler arasındaki mesafe artmaktadır. Eğrilerin karakteri ipek fiberlerinin kalıcı deformasyonlarla birlikte lineer olmayan viskoelastik davranışa sahip olduğunu göstermektedir. Fakat yinede kalıcı deformasyon değerlerini her bir uzama değeri için hesaba kattığımızda eğrilerin lineer fiberin viskoelastik davranışı göstereceğini işaret edecek şekilde değişeceğini düşünmekteyiz ve ileride yapılacak matematik modelleri için bu kalıcı deformasyon değerlerinin etkisi göz önüne alınmalıdır. Bu aynı zamanda sünme ve iyileşme değerlerinden fark edilmektedir. Bir sonraki kısımda sıcaklığın sünme ve iyileşme özelliklerine etkisi incelenecektir.

5.2.2 $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de ipek fiberlerinin sünme ve iyileşme süreçleri

Fiberlerin mekanik özellikleri yüksek sıcaklıklar ve nem gibi farklı şartlar altında nasıl değiştiğini çekme testlerinden ve gerilim relaksasyon testlerinden görmüştük. Burada ipek fiberlerin sünme ve iyileşme süreçlerini oda sıcaklığında görmüştük. İpek fiberlerin ana karakteristiklerinden biri yani sünme ve iyileşme özellikleri yüksek sıcaklıklar altında değişebileceğini düşünmekteyiz. Önceki bölümde Bursa ipek fiberlerin oda şartlarında elastik iyileşme ve kalıcı deformasyonlarını incelemiştik



Şekil 5.10 Farklı gerilim seviyelerinde $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de Bursa ipek fiberlerinin sünme (I) ve iyileşme (II) eğrileri: 1) 141,88 MPa, 2) 192,74 MPa, 3) 222,16 MPa, 4) 273,89 MPa, 5) 343,40 MPa, 6) 371,14 MPa, 7) 396,53 MPa, 8) 445,02 MPa

Şimdi $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de bu fiberlerin sünme ve iyileşmeye bağlı olarak deformasyon özelliklerinin

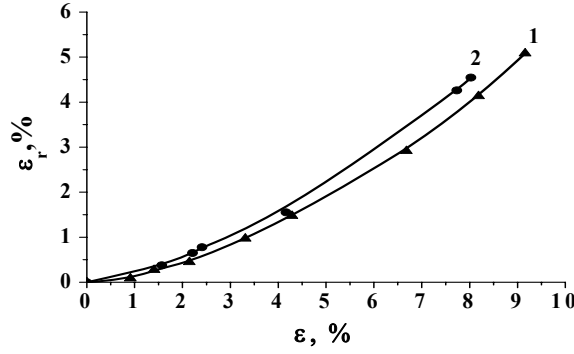
nasıl değiştiğini inceleyeceğiz. Bunun için Bursa ipek fiberleri ısıtma hızı 18,75 °C/dk. ile bir sıcaklık ünitesinde 100 °C'ye ısıtılarak benzer sünme ve iyileşme süreçleri deneyleri yapılmıştır. Böyle sabit sıcaklıkta sünme süreçleri ve bunu takiben iyileşme ve kalıcı deformasyonun nasıl değiştiği şekil 5.10'da farklı gerilimi seviyelerinde görülmektedir.

Burada eğrilerin değişim eğilimi $T=20$ °C'dekilerle hemen hemen aynıdır. Ancak oda sıcaklığında karşılaştırıldığında örnek göreceli olarak daha yüksek uzama değerlerine hemen hemen aynı gerilim seviyelerinde sahiptir. Bu tür benzerlik yün fiberlerinin sünme ve iyileşme eğrileri için de gözlenmiştir. Bu etki açıkça ısı etkisinden dolayıdır. Her bir gerilim seviyesi için deformasyonların bileşenleri çizelge 5.5'de verilmiştir.

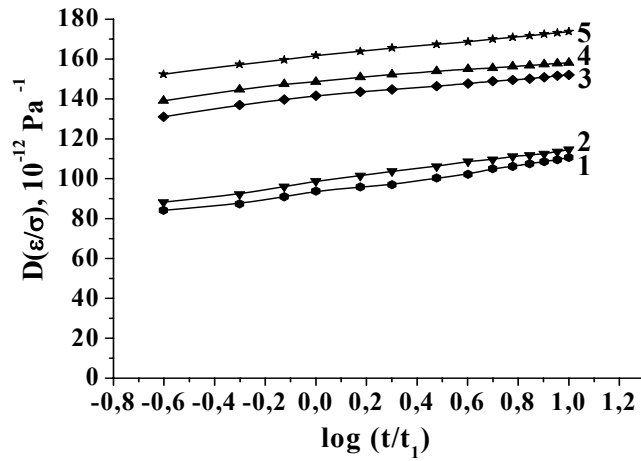
Çizelge 5.5 $T=100$ °C'de, farklı gerilim seviyelerinde Bursa ipek fiberlerin deformasyon bileşenlerinin değişimi

Gerilim Seviyesi σ (MPa)	Deformasyonun Bileşenleri				
	Sünme Deformasyonu		Ani elastik iyileşme ϵ_e , %	Viskoelastik Deformasyon ϵ_{ve} , %	Kalıcı Deformasyon $\epsilon_{res} = \epsilon_{res}^I + \epsilon_{res}^{II}$, %
	ϵ_{OA} , %	ϵ_{AB} , %			
141,88	1,19	0,37	0,86	0,32	0,37
192,74	1,70	0,51	1,13	0,42	0,65
222,16	1,77	0,63	1,19	0,44	0,77
273,89	3,59	0,57	2,00	0,60	1,55
343,40	4,91	0,66	2,62	0,87	2,07
371,14	5,16	0,70	2,52	0,96	2,38
396,53	5,39	0,77	2,73	0,92	2,50
445,02	6,78	0,95	2,69	0,78	4,26

Burada artan gerilim değerleriyle hemen hemen bütün bileşenler artmaktadır. Düzgün azalan değerlerle artan gerilim seviyelerinde ani elastik iyileşme oranı ($\epsilon_e / \epsilon_{OA} + \epsilon_{AB}$) %55,15'den başlar ve düzgün azalacak şekilde %35 değerine azalır. Elastik iyileşmedeki bu azalma oda sıcaklığındaki durumdan daha azdır. Bu azalma ısı etkisinin sünme ve iyileşme süreçlerinde etkisiyle açıklanabilir. Isı etkisiyle uzamanın ilk seviyelerinde (%1-2) fiber daha düşük esneklik gösterir, çünkü ısı enerjisinden dolayı moleküllerin hareketlerinde ve özellikle H bağlarının düzeninde ve kötüleşmesinde bir artma gözlenebilir. Fiber düşük gerilimlerden dolayı oluşan düşük uzama değerlerinde esnekliğini tamamıyla yitirmez. Fakat oda sıcaklığındaki durumla karşılaştırıldığında nispeten ani elastik iyileşme daha düşük olmaktadır. Aynı zamanda çizelgeden de fark edildiği gibi bazı kalıcı deformasyonlar kalmaktadır. Bu ise hatta küçük uzama değerlerinde dahi yüksek sıcaklıkta ipek fiberlerinin tam elastik bir davranış göstermediğini işaret etmektedir.



Şekil 5.11 Bursa ipek fiberlerinin oda sıcaklığında (I) ve $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de (II) farklı gerilim değerlerinde iyileşme sürecinin $t=30$. dakikasında elde edilen kalıcı deformasyonların sünmenin son noktası olarak alınan uzama değerlerine göre değişimi



Şekil 5.12 $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de farklı gerilim seviyelerinde Bursa ipek fiberlerinin krip komplians ile $\log(t/t_1)$ eğrileri: 1)141,88 MPa, 2)192,74 MPa, 3)273,89 MPa, 4)371,14 MPa, 5)445,02 MPa

Sünme deformasyonu süresince, ısı enerjisinin yardımıyla (etkisiyle) birimler ya da segmentler ya da β -sayfalar oda sıcaklığı durumundan daha fazla kaymakta ya da uzamaktadırlar. Ancak bu uzama süresince (sünme süresince) fiber daha fazla uzamaktadır. Fakat yükün kaldırılmasıyla zaman içinde yapı tamamıyla geriye dönmemektedir. Yapısal birimler ve açılmış β -sayfalar için kendi başlangıç yapılarını elde etmeleri daha zordur. Bu sebepten dolayı ipek fiberleri daha düşük elastik iyileşme fakat daha yüksek kalıcı deformasyon göstermektedir. Uzamaya göre kalıcı deformasyonların değişimi şekil 5.11'de görülmektedir. $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ' ve $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ için kalıcı deformasyon eğrilerini karşılaştırdığımızda değişim karakterleri hemen hemen aynıdır. Fakat 2. eğri 1. eğrinin biraz daha yukarısında yer

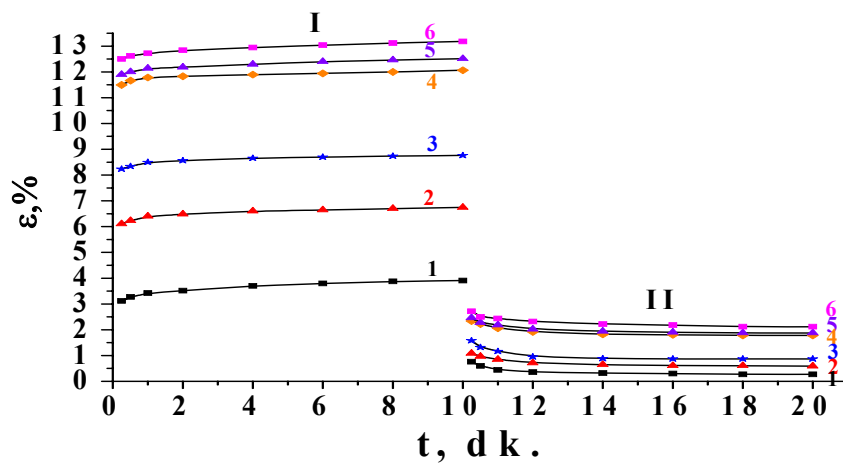
almaktadır. Bu 100 °C’de ısı etkisinden dolayı daha zarar görmüş yapı ve iyileşmemiş yapısal birimler sonucunda oluşmaktadır. Bunun yanında kalıcı deformasyonları hesaplamak için daha önceki yaklaşımlarımıza benzer olarak aşağıdaki 4. dereceden polinom fonksiyonunu önermekteyiz:

$$\varepsilon_r(\varepsilon) = -2,08.10^{-4} \varepsilon^4 + 5,93.10^{-4} \varepsilon^3 + 0,058 \varepsilon^2 + 0,166 \varepsilon + 0,013 \quad (5.9)$$

Benzer şekilde farklı sürelerde her bir gerilim seviyesi için D değerleri hesaplanmıştır. Eğer sünme uyumu (D) ile log t arasında grafik çizmek istersek her bir gerilim seviyesi için bunlar lineer olmakta ve birbirlerine yakın şekilde yerleşmektedirler (Şekil 5.12). Fakat malzemenin davranışının lineer viskoelastik olduğunu gösterecek şekilde eğriler hep beraber üst üste çakışmamaktadır. Fakat burada kalıcı deformasyonların D değerlerini hesaplarken ε değerlerinden çıkarılmamıştır. Eğer kalıcı deformasyon değerlerini hesaba kattığımızda eğrilerin üst üste çakışacağını ve fiberin lineer viskoelastik davranış göstereceğini düşünmekteyiz. Bu eğrilerden sünme uyumu değerlerinin değişim eğilimi T=20 °C’deki elde edilenlere çok yakın olduğu görülmektedir.

5.3 Doğal ve Sentetik Poliamit Fiberlerinde Sünme ve İyileşme Süreçlerinin Karşılaştırılması

Sünme ve iyileşme süreçleri temelinde önceki kısımlarda yüne ve ipek fiberleri gibi doğal poliamit fiberlerinin davranışını inceledik.



Şekil 5.13 Farklı gerilim seviyelerinde T=20 °C’de naylon 6.6’nın sünme (I) ve iyileşme (II) eğrileri: 1) 0,16 GPa, 2) 0,24 GPa, 3) 0,34 GPa, 4) 0,6 GPa, 5) 0,64 GPa, 6) 0,68 GPa (Tsobkallo, 2002)

Sünme ve iyileşme süreçleri tipi için benzer özellikler gözledik, çünkü farklı konformasyonlara sahip olmalarına rağmen ana zincirlerde tekrar eden temel bağlantı yani amit bağlarına sahiptirler. Bunun yanında makromolekül zincirlerinde farklı bir çok amino asitlerden oluştuğu için benzer elastik iyileşme yüksek kalıcı deformasyon değerlerine sahip olmaktadır.

Benzer şekilde naylon 6.6 ve kapron gibi sentetik poliamit fiberler birbirlerine çok benzemektedirler ve yün ve ipek fiberlerinde gözleendiği gibi aynı tip sünme ve iyileşme eğrilerini göstermektedirler. Naylon 6.6 fiberlerinin bazı sünme ve iyileşme eğrileri şekil 5.13’de ve kapron-2 için şekil 5.14’de verilmektedir.

Aynı zamanda bu eğriler ailesinin kalıcı deformasyon ile yükleme sırasındaki deformasyon arasındaki bağıllık ise şekil 5.15’de verilmiştir. Bu şekilden, bu elyaflar için deformasyonun kalıcı bileşeninin deformasyonun $\epsilon > \%10$ değerinden başlayarak hızla artmaktadır. Kapron fiberinde deformasyonun bu kalıcı değerinin artması molekül zincirlerindeki kopmaların sayısının artmasıyla orantılı olduğu şekil 3.76’da gösterilmişti.

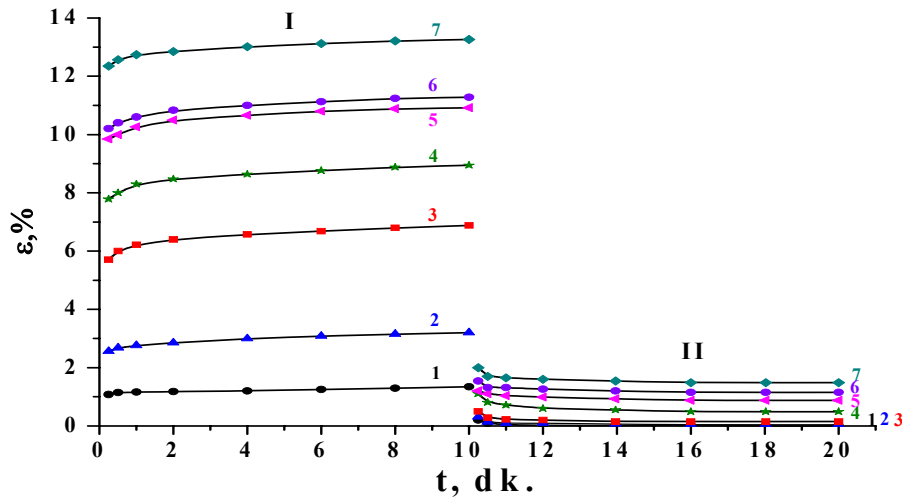
Buradan, kıvrak zincirli polimerlerden alınan amit bağlarından oluşmuş fiberlerin makromolekül zincirlerinde kopmalarının başlamasının kalıcı deformasyonun oluşmasında önemli nedenlerden biridir. Tersinmez deformasyon bileşeninin nedeni tek bir zincirin kopmasıyla açıklayamayız. Kinetik açıdan parçalanma sürecini düşünmek gerekmektedir. Kimyasal bağın kopması başka yapı süreçlerini tetikler (aktifleştirir). Bu tür yapısal süreçler ise molekül yada süper molekül yapıların (segmentler, makromoleküller, mikrofibriller, fibriller) yer değiştirmesi, konformasyon geçitleri, çekme eksenini yönünde makromolekül segmentlerinin yönelmesi gibi süreçlerdir.

Bu tür süreçlerin moleküller arası karşılıklı etkileşmenin bozulmasıyla açıktır. Daha önceden yapılan deneysel çalışmalarda (Tsobkallo, 2002), $\epsilon > \%10$ uzamada kapron fiberlerinin makromoleküllerinde hidrojen bağlarının zayıfladığı gösterilmiştir. Bunun neden ise moleküller arası karşılıklı etkinin yeniden gruplanması (kurulması) aynı zamanda makromolekülün kopmasıdır. Deformasyonun ($\epsilon < \%10$) bölgesinde, yani valans bağının (kimyasal) kopmadığı durumlarda, pratik olarak elyafların uzamasının tersinir olduğu görülür.

Kalıcı deformasyon değerinin ana zincirde kopan bağların sayısının hızla artması ve gerilim-uzama diyagramının 3. bölgenin oluşması deformasyonun sınır değerini aştığımızda başlar ($\epsilon > \%10$).

Sünme ve iyileşme eğrilerinden, 20 °C’de kapron fiberi için kalıcı deformasyonun iki bileşenden yani, $\varepsilon_{kalici}^{ka}$, çok kısa zaman zarfında (15 s) oluşan kuazi ani süreli bileşen ve sünme sırasında biriken ε_{kalici}^b deformasyon bileşeninden oluşmaktadır. Kalıcı deformasyonun kuazi kısmı tüm kalıcı deformasyonun %40-60’nı oluşturmaktadır. 2. bileşende %40-60’nı oluşturmaktadır. Naylon 6,6 fiberinin kalıcı deformasyonu da yine 2 bileşenden oluşmaktadır. Bu fiber için de kalıcı deformasyonun ilk kısmı tüm kalıcı deformasyonun %60-90’nını oluşturur. Genel olarak kıvrak zincirli polimerden alınan poliamit fiberlerde büyük relaksasyon sürecinde küçük ve yeteri kadar tersinmez kalıcı deformasyonun birikmesi yapı sürecine bağlı olduğunu söyleyebiliriz.

Sünme iyileşme eğrilerinden, ayrıca sünme hızı yüksek olmadığı ve uzama zaman içinde doğal poliamit fiberlerinin durumuna benzer şekilde hemen hemen sabit bir değere ulaştığı görülmektedir. Ancak yüksek uzama değerlerinden bile kalıcı deformasyonların çok küçük olduğu görülmektedir. Bu benzerlik kapron fiberleri içinde gözlenmektedir. Farklı yüklerde naylon 6.6 için sünme deformasyon değişimi ve iyileşme davranışı aynı şekilde kapron için de gözlenmektedir. Bunun tersine yün ve ipek fiberleri durumunda biz çok büyük kalıcı deformasyonlar gördük.

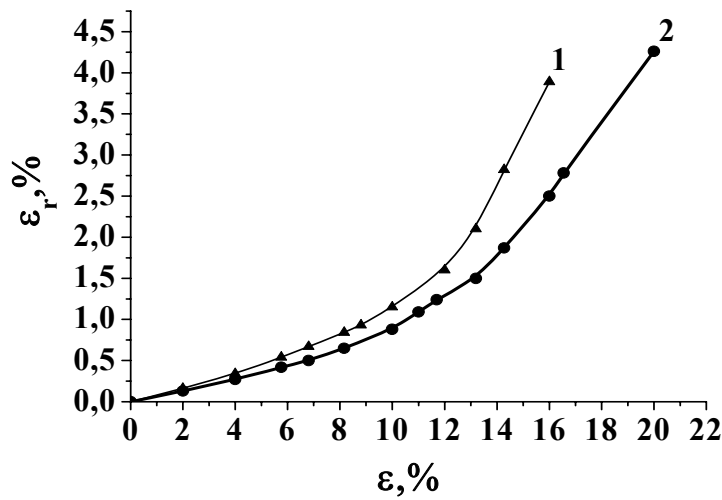


Şekil 5.14 Farklı gerilim seviyelerinde T=20 °C’de Kapron-2’nin sünme (I) ve iyileşme (II) eğrileri: 1)0,08 GPa, 2)0,12 GPa, 3)0,24 GPa, 4)0,32 GPa, 5)0,42 GPa, 6)0,48 GPa, 7)0,6 GPa (Tsobkallo, 2002)

Şekil 5.15’de uygulanan yüklerle oluşan uzamalara bağlı olarak uzama değerlerinin %14-20’si için kalıcı deformasyonlar %4’lere artmaktadır. Bu elastik iyileşmenin azaldığı fakat doğal

fiberlerle karşılaştırıldığında aynı zamanda nispeten daha az olduğunu göstermektedir.

Doğal poliamit fiberlerden yün'de $\varepsilon = \%28-30$ civarında, kalıcı deformasyonlar $\varepsilon_r = \%20$ civarında olduğu ve çok büyük olduğu görülmektedir. Fakat $\varepsilon = \%7-8$ civarından itibaren kalıcı deformasyonların şiddetle arttığı ve buna ise özellikle makromoleküllerin konformasyon dönüşümleri ve bağ kırılmaların ve parçalanmanın neden olduğunu düşünmekteyiz. Benzer şekilde ipek fiberleri ise $\varepsilon = \%8-9$ civarında kalıcı deformasyon değerleri $\%4-5$ gibi olmaktadır. İpek fiberlerinde ise kalıcı deformasyonların arttığını söyleyebileceğimiz tam kesin bir uzama değeri göze çarpmamaktadır.



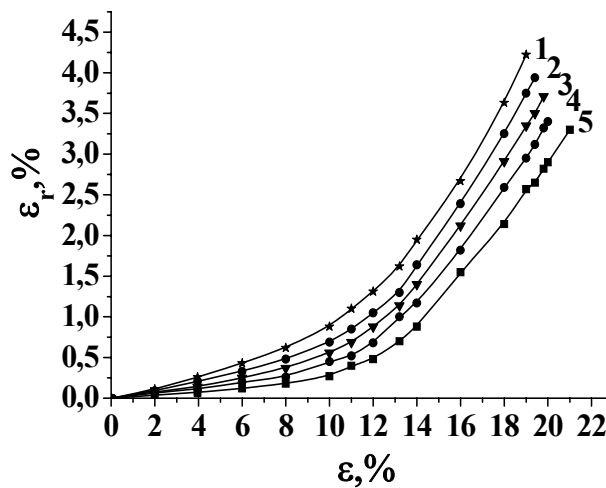
Şekil 5.15 T=20 °C’de naylon 6.6 (I) ve Kapron-2 (II) fiber (iplik şeklinde) örneklerinin kalıcı deformasyonların sünme sürecinde oluşan uzama değerlerine bağlılığı (Tsobkallo, 2002)

Bu yüzden uzama etkisiyle β -sayfalardan öncelikle aralarındaki etkileşimlerin bozulduğu ve zamanla konformasyonları değişirken bağ kırılmalarının da aynı zamanda gerçekleştiği düşünülmelidir. Yine de kalıcı deformasyon yüzdelerinin yün fiberlerininkinden daha az olduğu fakat her ikisinin de sentetik poliamit fiberlerininkinden daha fazla olduğu görülmektedir.

Sentetik poliamit fiberlerin düşük kalıcı deformasyonları zincir esnekliğinden ve yapısal farklarının bir sonucu olabilir. Kapron esnek zincirlerden oluşmuş ve naylona benzerdir ve $\%20-50$ civarında kristallik derecesine sahip olduğunu daha önceden görmüştük. Bu fiberler çok karışık yapısal birimlere sahip değildir. Yün ve ipek durumunda benzer farklı yan grupların komşu zincirlerle molekül etkileşimleri gösterir. α -helis ve β -sayfa yapıda böyle yan grupların büyüklüğü ve esnekliği, herhangi bir uzama değerinden bu fiberlerin çabuk

iyileşmeyi engelleyebilir. Böylece, makul bir şekilde yün ve ipek de görülen düşük elastik iyileşme ve yüksek kalıcı deformasyon, örneğin bu fiberlerin konformasyon dönüşümlerinden yani α -helisten β -sayfa yapıya yapısal geçişten dolayı birçok fibril de zincirlerin deforme olacaktır. Böylece, bağ kırılmalarının oluşacağı ve daha yüksek deformasyonlarda yün ve ipekte amorf ve kristalin bölgelerde kimyasal bağlarını kırılmasından dolayı olacaktır. Fakat kalıcı deformasyonların uzama değerlerine bağlılığı hem doğal hem de sentetik poliamit fiberler için benzer eğriler göstermektedir.

Şekil 5.15’de görülen eğriler yün ve ipek için hesaplanan metoda benzer bir biçimde polinom fonksiyonları ile formüle edilebilir. Yün fiberlere ve ipek fiberlere (iplik şeklinde) sünme ve iyileşme özelliklerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Sünme ve iyileşme eğrilerinin tiplerinin değişmediği fakat deformasyon değerleri yapı ve molekül etkileşimleri üzerindeki ısı etkisinden dolayı değiştiği gösterilmiştir. Benzer şekilde Kapron ve naylon 6.6’nın farklı sıcaklıklarda sünme ve iyileşme eğrileri incelenmiştir (Tsobkallo, 2001). Sünme ve iyileşme eğrilerinin $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ’deki durumlara çok benzer olduğu fakat iyileşmenin daha yüksek olduğu ve bunun sonucunda kalıcı deformasyonların daha düşük değerler aldığı gösterilmiştir. Kapron-2 fiberlerinin (iplik şeklinde) farklı sıcaklıklarda kalıcı deformasyonların değişimi bir örnek olarak şekil 5.16’da verilmiştir. Bu grafikten, sıcaklığın artmasıyla kalıcı deformasyonun uzama değerlerine bağlı eğrilerin karakterleri değişmemektedir. Ancak kalıcı deformasyonun artması en çok sınır deformasyonun üstündeki değerlerde olduğu görülmektedir.



Şekil 5.16 Farklı sıcaklıklarda Kapron-2 örnekleri için kalıcı deformasyonların uzamalara bağlı değişimi: 1) 20 °C, 2) 40 °C, 3) 60 °C, 4) 80 °C, 5) 100 °C (Tsobkallo, 2002)

Bu ise çekme eğrisinde 3. bölgenin başlamasına uygun gelir yani $\epsilon > \%10$ olduğu bölgeler. Yüksek sıcaklıklarda, kapron fiberi için kalıcı deformasyonun kuazi ani bileşeninin payı artmaktadır. Yüksek sıcaklık pratik olarak kalıcı deformasyonun tersinmez kısmının değerlerini etkilemediği görülmektedir. Bu tür sentetik poliamit fiberlerin tersinmez deformasyon bileşeni doğrudan uzama değerinin etki ettiğini düşünmekteyiz. Genel olarak gerilim-uzama eğrilerinin farklı sıcaklık aralığındaki değişimlerinden (şekil 3.77) kalıcı deformasyonların artmaya başladığı sınır deformasyon değerlerinin 3. bölgenin başlangıcına uygun gelmektedir. Sentetik poliamit fiberlerde kalıcı deformasyonlardaki azalma çeşitli sebeplerden dolayı olabilir. Bildiğimiz gibi yük ve sıcaklık yapı üzerinde güçlü etkilere sahiptir. H bağları ya da Van der Waals etkileşimleri gibi moleküller arasındaki etkileşimlere bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda yüklere maruz kaldıklarında zincirler düzensizleşir. H bağları kırılır ve molekül etkileşimleri üzerinde bir değişim gösterir. Isı enerjisi etkisiyle makromoleküller ve ya zincirler daha serbest olur ve kristalin kısımlar yük etkisiyle açılarak daha fazla zarar görebilir. Yükün kaldırılmasıyla zaman içinde yapısal birimler kendilerini başlangıç denge durumlarını elde etmek için tekrar organize edebilirler. Ancak deformasyona bağlı olarak yapısal birimlerin bazı kısımları başlangıç durumlarını elde eder. Fakat molekül etkileşimlerini ve hasara uğramış birimlere bağlı olarak bazıları tamamıyla iyileşmez ve bazı kalıcı deformasyonlar bırakır. Bu aynı zamanda amorf ve kristalin kısımlarda molekül etkileşmesine güçlü bir şekilde bağlıdır.

Doğal poliamitlerden yün fiberlerinde ise kalıcı deformasyon değerlerinin ilk uzamaya bağlı olarak sentetik poliamit fiberlerinin tersine arttığını görmüştük. Burada kalıcı deformasyonun ilk bileşeninin (kuazi ani) değerlerinin sıcaklık artımıyla çok fazla arttığı fakat sentetik poliamitlerdekilere benzer olarak kalıcı deformasyonun tersinmez bileşeninin çok fazla değişmediği görülmüştür. Burada kalıcı deformasyonun özellikle artmaya başladığı sınır değerinin oda sıcaklığındaki duruma yakın, yaklaşık $\%6-7$ değerlerinde olduğu görülmüştür. Bu değer ise tanjant modülü eğrilerinden hatırladığımız gibi, modülün tekrardan artmaya başladığı değere ve gerilim-uzama eğrilerinde akma bölgesinin başlangıcına denk geldiği bilinmektedir. Dolayısıyla bu bölgede α - β konformasyon dönüşümünün başladığı ve kalıcı deformasyonların arttığı görülmektedir. Diğer bir molekül konformasyonuna sahip olan ipek fiberleri içinde sıcaklık etkisinden sonra kalıcı deformasyonun kuazi ani kısmının çok fazla değişmediği fakat tersinmez kalıcı deformasyon kısmının azaldığı görülmüştür. İpek fiberlerin kalıcı deformasyonların uzamaya bağlılığı eğrilerinden, özellikle $\epsilon > \%3-4$ sonra kalıcı deformasyonların daha fazla arttığı görülmektedir. Özellikle bu uzama değerlerinden sonra β -kristalitlerdeki sayfaların arasındaki etkileşme kuvvetlerinin zayıflayarak ve daha büyük

uzama etkisiyle de ana zincirlerde bağ kırılmalarının da artacaktır. Böylece, fiberdeki mikrofibrillerin zayıflayacağı ve parçalanma sürecinin hızlanacağından dolayı kalıcı deformasyon değerlerinin artan uzama değerleriyle arttığı ve sıcaklık etkisiyle bu parçalanma sürecinin daha da hızlandığı ve deformasyonun biraz daha arttığı görülür. Yünde ve ipekte farklı aminoasit gruplarından dolayı ve aynı zamanda yüksek uzamalarda konformasyon değişiklikleri ya da geçişlerinden, zincirleri ve moleküllerin yükün kaldırılmasından sonra orijinal yapılarına geri dönmeleri çok zordur. Aynı zamanda makromoleküller arasındaki kırılan S-S bağları yüksek kalıcı deformasyonlarda başlıca rol oynayacağını düşünmekteyiz. Makul bir şekilde ipek ve yün fiberlerinde sentetik poliamitlerden farklı olarak yüksek kalıcı deformasyon gözlenir. Sıcaklık sentetik poliamit fiberlerin yapısında iyileştirici etki göstermesine rağmen yün ve ipek fiberlerinde parçalayıcı etkiye sahiptir ve 20 °C durumundan daha yüksek kalıcı deformasyon değerleri bırakır. Bu α -dan β 'ya konformasyon dönüşümlerinden moleküller arası ve molekül içi S-S bağları ve daha sonra daha yüksek uzamalarda daha fazla yönlendirilmiş yapılar ve yün ve ipek fiberleri için daha yüksek kalıcı deformasyonlarının oluşumuna etki edene başlıca etkenler olarak farz edilebilir. Bunun yanında yükün kaldırılmasıyla etkileşimleri bozan, parçalanmasını devam ettiren ısı enerjisinden dolayı fiberler daha fazla hasara uğrar. Bunun tersine ısı enerjisi naylon ve kapron ipliklerinde zarara uğramış zincir birimleri ya da kırılmış bağların iyileşmesine yardım ettiği farz edilir.

5.4 Doğal ve Sentetik Poliamit Fiberlerde Sünme ve İyileşme Süreçlerine Ait Genel Sonuçlar

Doğal poliamit fiberlerden yün ve ipek fiberlerinin oda sıcaklığında yapılan sünme ve iyileşme süreçlerinden hemen hemen benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Yün fiberlerinin özellikle kalıcı deformasyon değerlerinin çok yüksek olduğu ve $\epsilon = \%7-8$ uzama değerlerinden itibaren kalıcı deformasyonların artmaya başladığı görülmüştür. Benzer şekilde ipek fiberleri de farklı molekül konformasyonlarına sahip olmasına rağmen düşük esneklik ve yüksek kalıcı deformasyon gözlenmiştir. İpek fiberlerinin kalıcı deformasyonunun uzamaya bağlılığı eğrisinden kalıcı deformasyonlar çok belirgin olarak artmaya başladığı kesin bir nokta yoktur. Fakat yinede $\epsilon = \%8-9$ civarından itibaren daha belirgin artışlar fark edilmiştir. Bunların tersine, sentetik poliamit fiberleri ailesinden naylon ve kapron fiberlerinin ise daha yüksek esneklik ve daha düşük kalıcı deformasyon değerlerine sahip olduğunu gördük. Kapron ve naylon için özellikle $\epsilon > \%10$ civarından sonra kalıcı deformasyonların

daha arttığı gözlenmiştir. Fiber üzerinde hala kalıcı deformasyon özellikle uygulanan deformasyondan çok etkilendiği ve iyileşme süreçlerinin de kalıcı deformasyonlarının birikmesi ve iyileşmesinde çok önemli rol oynadığını gördük.

Doğal poliamit fiberleri sentetik poliamit fiberlerle karşılaştırdığımızda daha yüksek kalıcı deformasyonlara sahip olması özellikle bunların molekül konformasyonları ve sahip olduğu makromoleküllerdeki moleküllerin ve yan grupların farklılığından kaynaklanmaktadır. Sonuçta bu polimerler ana zincirlerinde aynı tür bağ, poliamit bağlara sahip olmasına rağmen farklı yan gruplar ve molekül etkileşimlerinin bu kalıcı deformasyon ve fiberlerin elastik iyileşmesinde önemli rol oynadığını görmüştük.

Farklı sıcaklıklarda, doğal ve sentetik poliamit fiberler için sünme ve iyileşme süreçlerinden elde edilen eğrilerin zaman içinde değişim eğilimlerinin benzer olduğu görülmüştür. Fakat özellikle kalıcı deformasyon değerleri sentetik poliamit fiberleri için artan sıcaklıkla azaldığı görülürken doğal poliamit fiberlerin ise kalıcı deformasyon değerleri yüksek sıcaklıkta arttığı görülmüştür. Fakat bu artım değerinin de çok yüksek olmadığı elde edilmiştir.

Sonuç olarak, özellikle endüstriyel uygulamalarda bu tür fiberler belli süre yüklere maruz kalıp ta daha sonra tekrar kullanılması durumunda bu fiberler esnekliğini belli oranda yitirecekler ve yüksek oranda kalıcı deformasyon uzunlukları kalacağı ve bunların da zaman içinde değişebileceği ve mekanik özelliklerinin de eskisinden çok farklı olacağına dikkat edilmelidir.

6. GENEL SONUÇLAR

Doğal poliamit fiberlerden yün ve saç fiberleri için elde edilen genel sonuçlar aşağıda verilmiştir:

- Yün fiberlerinin çekme testleri deneylerinden farklı yün fiberlerinin karakteristik benzer gerilim-uzama eğrileri ve çekme özelliklerine (başlangıç modülü, akma uzaması ve gerilimi, kopma uzaması ve gerilimi v.b.) sahip olduğu görülmüştür. Benzer şekilde α -keratin fiber ailesinden saç fiberlerinin de benzer gerilim-uzama eğrisi gözlenmiştir.
- İlk uzamanın yün fiberlerin mekanik özelliklerine önemli derecede etki yaptığı ve mekanik özelliklerinin ilk uzama seviyelerine bağlı olarak değiştiği gösterilmiştir. İlk uzamanın $\epsilon \leq \%4$ olduğu durumlarda önemli bir etki yapmamasına rağmen artan ilk uzama değerleriyle gerilim-uzama eğrilerinin akma ve ileri akma bölgelerindeki gerilim değerlerinin daha yüksek değerlere kaydığı gösterilmiştir. İkinci bölgedeki ilk uzama değerlerinde ($\%16 \leq \epsilon \leq \%24$) uzatıldıktan sonra yün fiberlerinin ipeğin gerilim-uzama eğrilerine benzer eğriler ve yapıya sahip olduğu gösterilmiştir. Daha yüksek ilk uzama değerlerinden sonra ($\epsilon \geq \%32$) daha fazla yönelen yün ve saç fiberleri naylon ve kapronun sahip olduğu gerilim-uzama eğrisine benzer eğri ve geçişlere sahip olduğu gösterilmiştir. Bu geçişlerin mekanizmaları ve eğrilerin benzerlikleri ve yapısal değişimlerle ilgili açıklamalar verilmiştir.
- Doğal poliamit fiberlere farklı sürelerde su etkisinden sonra özellikle yün fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinde yaklaşık $\%3$ ve $\%12$ civarında, kaynaklarda bahsedilmeyen ve hatta sentetik poliamit fiberlerde de su etkisinden sonra ortaya çıkmayan 2 belirgin geçiş gözlenmiştir. Bu geçişlerin doğası açıklanmıştır. Uzun süre su içinde tutulan fiberlerin gerilim-uzama eğrilerinin kısa süre su içinde tutulan fiberlerin gösterdiği gerilim-uzama eğrilerinden çok farklı olmadığı görülmüştür. Aynı zamanda sıcak suyun etkisinin de mekanik özellikleri normal su etkisinden biraz daha fazla kötüleştirdiği görülmüştür. Suyun etkisinden sonra ilk uzamanın (yönlenmenin) mekanik özelliklerde nasıl bir değişim yapacağı incelenmiştir. Gerilim-uzama eğrilerinin artan uzamayla değiştiği ve çok yüksek ilk uzama değerlerine kadar 1. geçişin çok fazla değişmemesine rağmen 2. geçişin yüksek uzama değerlerinde zayıf da olsa gözlemlendiği görülmüştür.
- Sıcaklığın deformasyon özelliklerine etkisi incelendiğinde yün fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinden deney süresince etkili olan sıcaklık değerlerinde çekme

değerlerinin göreceli olarak kötüleştiği görülmüştür. Özellikle $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den sonra mekanik özelliklerin daha kötüleştiği görülmüştür. Fakat yüksek sıcaklıklarda artan ısıtma süresiyle fiberlerin daha fazla termal parçalanmaya uğradığı ve mekanik özelliklerinin daha fazla kötüleştiği görülmüştür. Bu değişimler sentetik poliamit fiberlere sıcaklık etkisiyle karşılaştırılmıştır.

- Yün fiberlerin gerilim-relaksasyon süreçleri oda sıcaklığında etkisiz, su içinde tutulan ve ayrıca (%34) uzatılan ve bir gün oda şartlarında bekletilen fiberlerde incelenmiştir. Yün fiberlerinin kompleks relaksasyon davranışları gösterdiği görülmüştür. Deformasyonun $\epsilon \leq 10\%$ olduğu durumlar için yün fiberlerinin lineer olmayan viskoelastik davranış gösterdiği ve $\epsilon > 10\%$ olduğu durumlar için lineer viskoelastik davranış gösterdiği görülmüştür. Ayrıca, oda sıcaklığındaki fiberlerin relaksasyon süreçlerinde $\epsilon \leq 10\%$ için matematik model verilmiştir. Relaksasyon süreçlerinin fiberin yönlenmesine yol açtığı ilk uzamanın etkisini incelediğimiz deneylerden görülmüştür.
- Sünme-iyileşme süreçleri oda sıcaklığında etkisiz ve yüksek sıcaklıktaki ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) yün fiberlerinde incelenmiştir. Bu fiberlerin klasik lineer olmayan viskoelastik davranış gösterdiği görülmüştür.
- Artan deformasyonla elastik iyileşmenin azaldığı ve kalıcı deformasyonların giderek arttığı görülmüştür. Elastik iyileşme ve kalıcı deformasyon değerlerinin deformasyon değerlerine bağlı olarak tahmin edilebileceği fonksiyonlar önerilmiştir.

Doğal poliamit fiberlerden ipek filament ve fiberleri için elde edilen genel sonuçlar aşağıda sıralanmıştır:

- Mono filament ve iplik şeklindeki ipek fiberlerinin gerilim-uzama eğrilerinin birbirlerine çok benzer tipte olduğu ve benzer mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür.
- İlk uzamanın ipek fiberlerin mekanik özelliklerine yaptığı etki incelenmiştir. Farklı ilk uzamalardan sonra yapının yönlendiği ve yapısal değişimler ile birçok bağın da kırılarak fiberin mekanik özelliklerinden özellikle esnekliğini yönlenme derecesine bağlı olarak azalttığı görülmüştür. Yüksek ilk uzama değerlerinden sonra gerilim-uzama eğrilerinde sentetik poliamit fiberlerde gözlenenlere benzer geçişler de gözlenmiştir.
- Suyun moleküller arası etkileşimleri bozarak yapıyı zayıflattığı ve çekme değerlerini (özellikle kopma gerilimi ve başlangıç modülü) azalttığı görülmüştür. İpek fiberlerinin kısa ve uzun süreli su içinde bekletilmesinden sonra çok farklı olmayan gerilim-uzama

eğrilerine ve benzer mekanik özelliklere sahip olduğu görülmüştür. İlk uzamanın su etkisinden sonra mekanik özelliklere etkisi su etkisi olmadan elde edilenlere benzer olduğu gösterilmiştir. Mekanik özelliklerindeki kötüleşme artan yönlenme derecesiyle arttığı görülmüştür.

- Sıcaklığın ve farklı sürelerde farklı sıcaklıklarda ısıtılan ipek filament ve fiberlerin mekanik özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiş ve meydana gelen yapısal değişimler açıklanmıştır. Deney süresince etkili olan (kısa süreli) artan sıcaklık değerlerinde göreceli olarak mekanik özelliklerinin kötüleştiği görülmüştür. Ana zincirlerinde aynı tekrar eden peptid bağlarına sahip naylon ve kapron gibi sentetik fiberler sıcaklık artarken kopma uzamasında artış gösterirken bunların aksine ipek fiberlerinin artan sıcaklık etkisiyle kopma uzaması değerlerinde azalma görülmüştür. Aynı zamanda daha yüksek sıcaklıklarda (180°C) farklı sürelerde ısıtılan fiberlerin mekanik özelliklerinin fiber daha fazla termal parçalanmaya uğradığı ve böylece mekanik özelliklerinin daha kötüleştiği görülmüştür.
- İpek fiberlerinin oda sıcaklığında ve su etkisinden sonra gerilim relaksasyon ve bunu takiben fiberin uzunluğundaki iyileşmeleri takip ettiğimiz iyileşme süreçleri deneyleri yapılmıştır.
- Oda sıcaklığında ve T=100 °C’de ipek fiberlerinin sünme ve iyileşme deneyleri yapılarak bu fiberlerin elastik iyileşme ve kalıcı deformasyon değerleri incelenmiştir. Elastik iyileşme ve kalıcı deformasyon değerlerini tahmin edebilmek için parabolik denklemler verilmiştir. Özellikle deformasyon değerinin $\epsilon \geq \%3-4$ değerlerinden sonra elastik iyileşmenin azaldığı fakat kalıcı deformasyonların daha fazla arttığı görülmüştür. Sentetik poliamit fiberlerden kapron ve naylon fiberlerinin tersine T=100 °C’de ısı etkisiyle parçalanmanın artmasıyla kalıcı deformasyon değerlerinin göreceli olarak arttığı görülmüştür.

Tezin Pratik Önemi

Doğal poliamit fiberler tekstil endüstrisinde işlem süreçlerinde sıcaklık, su ve uzama gibi etkilere maruz kalmaktadırlar. Aynı zamanda işlem süreçlerinde belli sürede belirli uzama değerlerinde sabit tutulurken relaksasyon süreçleri meydana gelmektedir. İşlem süreçlerinde doğal poliamit fiberler bu etkilerden sonra ve fiberler uzatılırken onların mekanik özellikleri zamana bağlı olarak da değişmektedir. Fakat bu etkilerin neden olduğu değişimlerin fiberlerin özelliklerini nasıl etkileyeceği hesaba katılmamaktadır.

Bizim çalışmamızda bu faktörlerin mekanik özelliklere etkileri ve yapısal değişimler detaylı bir şekilde incelenmiştir

Özellikle bu ilk uzamaların çok önemli etkiler yaparak fiberin mekanik özelliklerini nasıl değiştirdiği incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar daha kaliteli tekstil malzemeleri üretmek ve fiberleri farklı alanlarda farklı şekillerde kullanabilmek ve kullanım performanslarını arttırmak bakımından göz önüne alınması gereken sonuçlar olduğunu ve tekstil sanayinde ve farklı alanlarda kullanılabileceğini düşünmekteyiz.

Aynı zamanda, α -keratin fiberleri ailesinden olan saç fiberleri için elde edilen benzer sonuçların kozmetik uygulamalarda dikkate alınması gereken önemli sonuçlar olduğunu düşünmekteyiz. Saçlar yıkanırken, şekil verilirken ve sıcaklık işlemine maruz kaldıktan sonra fiziksel ve mekanik özellikleri (karakteristikleri) önemli ölçüde değişeceği (esnekliğini ve dayanımını belli oranda kaybedeceği) ve hatta tersinmez bazı değişimlerin oluşması dikkate alınması gereken önemli sonuçlardır.

Kaynakları incelediğimizde gördüğümüz gibi α -keratin fiberlerin mekanik özelliklerini açıklamaya yönelik bir takım modeller ileri sürülmesine rağmen hala geçerli bir modelin olmadığı görülmektedir. Bizim elde ettiğimiz, dış faktörlerin etkisi sonucunda moleküler temelde (Hidrojen bağları değişimi ve diğer moleküler etkileşimler) yapısal değişimlerin incelenmesinin sonuçlarının daha iyi bir modelin ileri sürülmesine yardımcı olacağını düşünmekteyiz.

KAYNAKLAR

- Aharoni, S.M., (1997), *n-Nylons: Their Synthesis, Structure, and Properties*, John Wiley&Sons, Chichester.
- Arai, K., Sasaki, N., Naito, S., Takahashi, T., (1989), "Crosslinking Structure of Keratin. I. Determination of the Number of Crosslinks in Hair and Wool Keratins from Mechanical Properties of the Swollen Fiber", *Journal of Applied Polymer Science*, 38:1159-1172.
- Asakura, T., Zhao, C., (2001), "Structure of Silk Studied with NMR", *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 39:301-352.
- Başer, İ., (1992), *Elyaf Bilgisi*, Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- Cao, J., Joko, K., Cook, J.R., (1997), "DSC Studies of the Melting Behaviour of α -Form Crystallites in Wool Keratin", *Textile Research Journal*, 67(2):117-123.
- Cao, J., Billows, Craig, A., (1999), "Crystallinity Determination of Native and Stretched Wool by X-Ray Diffraction", *Polymer International*, 48:1027-1033.
- Cao, J., (2000), "Is the α - β Transition of Keratin a Transition of α -Helices to β -Pleated Sheets? Part I. In Situ XRD Studies", *Journal of Molecular Structure*, 553:101-107.
- Chapman, B.M., (1969), "A Mechanical Model for Wool and Other Keratin Fibers", *Textile Research Journal*, 39:1102-1109.
- Chapman, B.M., (1973), "The Bending Stress-Strain Properties of Single Fibers and the Effect of Temperature and Relative Humidity", *Journal of Textile Institute*, 64(6):312-327.
- Church, S.J., Corino, G.L., Woodhead, A.L., (1997), "The Analysis of Merino Wool Cuticle and Cortical Cells by Fourier Transform Raman Spectroscopy", *Biopolymers*, 42:7-17.
- Church, S.J., Corino, G.L., Woodhead, A.L., (1998), "The Effects of Stretching on Wool Fibers as Monitored by FT-Raman Spectroscopy", *Journal of Molecular Structure*, 440:15-23.
- Crewther, W.G., (1972), "The Effects of Disaggregating Agents on the Stress-Strain Relationship for Wool Fibers", *Textile Research Journal*, 42:77-85.
- Danilatos, G., Feughelman, M., (1976), "The Internal Dynamic Mechanical Loss in α -Keratin Fibers during Moisture Sorption", *Textile Research Journal*, 46:845-846.
- Danilatos, G., Feughelman, M., (1980), "The Microfibril-Matrix Relationships in the Mechanical Properties of Keratin Fibers. Part II: The Mechanical Properties of the Matrix during Extension of α -Keratin Fiber", *Textiel Research Journal*, 150:568-574.
- Danilatos, G., Postle, R., (1981), "Low-Strain Dynamic Mechanical Properties of Keratin Fibers during Water Absorption", *Journal of Macromolecular Science, Physics*, B19(1):153-165.
- Dasgupta, S., Hammond, W.B., Goddard, A.W., (1996), "Crystal Structures and Properties of Nylon Polymers from Theory", *J. Am. Chem. Soc.*, 118:12291-12301.
- Dunn, A.L., Weatherall, I.L., (1992), "Longitudinal Variation in the Stress-Strain Properties of Wool Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 44:1275-1279.
- Elices, M., and Llorca, J., (2002), *Fiber Fracture*, Elsevier Science Ltd., Oxford.

Feughelman, M., (1959), "A Two-Phase Structure for Keratin Fibers", Textile Research Journal, XXIX(3):223-228.

Feughelman, M., (1962), "A Note on Mechanical Weakening in a Stretched Wool Fiber during Moisture Sorption", Textile Research Journal, 32(9):788-789.

Feughelman, M., Robinson, M.S., (1969), "Stress Relaxation of Wool Fibers in Water at Extensions in the Hookean Region over the Temperature Range of 0-90 °C", Textile Research Journal, 39:196-198.

Feughelman, M., Robinson, M.S., (1971), "Some Mechanical Properties of Wool Fibers in the "Hookean" Region from Zero to 100% Relative Humidity", Textile Research Journal, 41:469-474.

Feughelman, M., (1979), "Intermicrofibrillar Linkages in α -Keratin Fibers", Journal of Textile Research Institute, 49:704-709.

Feughelman, M., (1994), "A Model for the Mechanical Properties of the α -Keratin Cortex", Textile Research Journal, 64(4):236-239.

Feughelman, M., Lyman, D.J., Willis, B.K., (2002), "The Parallel Helices of the Intermediate Filaments of α -Keratin", International Journal of Biological Macromolecules, 30:95-96.

Feughelman, M., (2002), "Natural Protein Fibers", Journal of Applied Polymer Science, 83:489-507.

Feughelman, M., Lyman, D., Menefee, E., Willis, B., (2003), "The Orientation of the α -Helices in α -Keratin Fibers", 33:149-152.

Fraser, R.D.B., Macrae, T.P., Suzuki, E., (1976), "The Structure of the α -Keratin Microfibril", Journal of Molecular Biology, 108:435-452.

Gupta, V.B., Rao, D.R., (1992), "Stress Relaxation Studies on Wool fibers", Journal of Applied Polymer Science, 45:253-263.

Haly, A.R., Feughelman, M., (1957), "Application of Statistical Theory of Elastomers to Supercontracted Keratin Fibers", Textile Research Journal, 27(12):919-924.

Haly, A.R., Feughelman, M., (1960), "Stress Changes at Constant Strain and Hydrogen Bonding in Keratin Fibers", Journal of Textile Institute, 51(12): 573-602.

Haly, A.R., Snaith, J.W., (1970), "The Heat of the Phase Transformation in wool keratin under Various Conditions", Textile Research Journal, 40(2):142-146.

He, S.J., Valluzzi, R., Gido, S.P., (1999), "Silk I Structure in Bombyx Mori Silk Foams", International Journal of Biological Macromolecules, 24:187-195.

Hearle, J.W., (2000), "A Critical Review of the Structural Mechanisms of Wool and Hair", International Journal of Biological Macromolecules, 27:123-138.

Hirai, Y., Ishikuro, J., Nakajima, T., (2001), "Some Comments on the Penetration of Water Vapor into Regenerated Silk Fibroin", Polymer, 42:5495-5499.

Holland, B.J., and Hay J.N., (2000), "Thermal Degradation of Nylon Polymers", Polymer International, 49:943-948.

Horton, H.R., Moran, L.A., Ochs, R.S., Rawn, J.D., Scrimgeour, K.G., (1993), Principles of

Biochemistry, Neill Patterson Publishers, New Jersey.

Horton H.R., Moran L.A., Scrimgeour K.G., Perry M.D., Rawn J.D., (2006), Principles of Biochemistry, Pearson Education, Inc., New Jersey.

Inoue, S.I., Magoshi, J., Tanaka, T., Magoshi, Y., Becker, M., (2000), "Atomic Force Microscopy: Bombyx mori Silk Fibroin Molecules and Their Higher Order Structure", Journal of Polymer Science; Part B: Polymer Physics, 38:436-1439.

Jain, A., Vijayan, K., (2002), "Effect of Thermal Ageing on Nylon 6,6 Fibers", Journal of Material Science, 37:2623-2633.

Kreplak, L., Franbourg, A., Briki, F., Leray, F., Dalle, D., and Doucet, J., (2002), "A New Deformation Model of Hard α -Keratin Fibres at the Nanometer Scale: Implications for Hard α -Keratin Intermediate Filament Mechanical Properties", Biophysical Journal, 82:2265-2274.

Kulkarni, V.G., (1976), "Further Studies on the Microfibrils from Wool Keratin. Part I. The Isolation of Microfibrils", Textile Research Journal, 46(11):833-835.

Kaplan, D.L., (1998), "Fibrous Proteins-Silk as a Model System", Polymer Degradation and Stability, 59:25-32.

Kothari, V.K., Rajkhowa, R., Gupta, V.B., (2001), "Stress Relaxation and Inverse Stress Relaxation in Silk Fibers", Journal of Applied Polymer Science, 82:1147-1154.

Kvaratskheliya, V.A., (2001), A study of microstructural changes in synthetic fibres resulting from mechanical deformations, PhD Thesis, De Montfort University

Lazo, N.D., Downing, D.T., (1999), "Crystalline Regions of Bombyx Mori Silk Fibroin May Exhibit β -Turn and β -Helix Conformations", Macromolecules, 32:4700-4705.

Lehninger, A.L., (1972), Biochemistry, Worth Publisher, Inc., New York.

Lehninger, A.L., Nelson D.L., Cox, N.M., (1993), Principles of Biochemistry, Worth Publishers, New York.

Leveque, J.L., Garson, J.C., (1974), "Depolarisation Thermal Currents in Keratin Fibers", Textile Research Journal, 44(7):504-505.

Lucas, F., Shaw, J.T.B., and Smith, S.G., (1955), "The Chemical Constitution of Some Silk Fibroins and its Bearing on Their Physical Properties", Journal of the Textile Institute, 46(6):T440-452.

Lyman, D.J., Jacqueline, W.M., and Feughelman, M., (2001), "Effect of Temperature on the Conformation of Extended α -Keratin", J. of Applied Spectroscopy, 55(5):552-554.

Mamedov, Sh.V., Aktas, B., Cantürk, M., Aksakal, B., Alekberov, V., Bülbül, F., Yigin, R., Aslanov, R.B., (2002), "The ESR Signal in Silk Fibroin and Wool keratin under both the Effect of UV-irradiation and without any External Effects and the Formation of Free Radicals", Biomaterials, 23:3405-3412.

Mark, J.E., (1999), Polymer Data Handbook, Oxford university press inc, Oxford

Monti, P., Freddi, G., Bertoluzza, A., Kasai, N., Tsukada, M., (1998), "Raman Spectroscopic Studies of Silk Fibroin from Bombyx Mori", Journal of Raman Spectroscopy, 29:297-304.

Mohan, J., Gupta, V.B., and Kothari, V.K., (2001), "Creep and inverse Creep behaviour of

Silk Yarns”, *J. of Macromol. Sci-Physics*, 40(2):133-145.

Morton, W.E., Hearle, J.W.S., (1997), *Physical Properties of Textile Fibers*, The Textile Institute, Manchester.

Mölting, B., (2006), *Protein Folding Kinetics*, Biophysical Methods, Springer-Verlag, Berlin.

Nakamae, K., Nishino, T., Ohkubo, H., (1989), “Elastic Modulus of the Crystalline Regions of Silk Fibroin”, *Polymer*, 30:1243-1246.

O’ Brien, J.P., Fahnestock, S.R., Termonia, Y., Gardner, K.C.H., (1998), “Nylons From Nature: Synthetic Analog to Spider Silk”, *Advanced Materials*, 10(15):1185-1195.

Parthasarathy, K.M., Naresh, M.D., Arumugam, V., Subramaniam, V., Sanjeeri, (1996), “Study on the Viscoelastic Response of Silk”, *Journal of Applied Polymer Science*, 59:2049-2053.

Pielesz, A., Weselucha-Birczynska, A., (2000), “The Identification of Structural Changes in the Keratin Wool Fibre Dyed with an Azo Dye using the Raman and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Methods”, *Journal of Molecular Structure*, 555:325-334.

Pielesz, A., Wtochowicz, A., Bilnias, W., (2000), “The Evaluation of Structural Changes in wool fibre keratin treated with Azo Dyes by Fourier Transform Infrared spectroscopy”, *Spectrochimica Acta*, 56 (A):1409-1420.

Putthanarat, S., Stribeck, N., Fossey, S.A., Eby, R.K., Adams, W.W., (2000), “Investigation of The Nanofibrils of Silk Fibers”, *Polymer*, Vol 41: 7735-7747.

Rajkhowa, R., Gupta, V.B., Kothari, V.K., (2000), “Tensile Stress-Strain and Recovery Behaviour of Indian Silk Fibers and Their Structural Dependence”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 77: 2418-2429.

Rich A., (1959), *Molecular Configuration of Synthetic and Biological Polymers*, *Reviews of Modern Physics*, V31(1): 50-60.

Rigueiro, J.P., Viney C., Llorca J., Elices, M., (1998), “Silkworm Silk as an Engineering Material.

Rigueiro, J.P., Viney, C., Llorca, J., Elices, M., (2000a), “Mechanical Properties of Silkworm Silk in Liquid Media”, *Polymer*, 41:8433-8439.

Rigueiro, J.P., Viney, C., Llorca, J., Elices, M., (2000b), “Mechanical Properties of Single-Brin Silkworm Silk”, *Journal of Applied Polymer Science*, 75:1270-1277.

Riguerio, J.P., Elices, M., Llorca, J., Viney, C., (2002), “Effect of Degumming on the Tensile Properties of Silkworm (*Bombyx Mori*) Silk Fiber”, *Journal of Applied Polymer Science*, 84:1431-1437.

Sen K., Babu K.M., (2004), “Studies on Indian Silk. II. Structure- Property Correlations”, *J. of Applied Polymer Science*, 92:1095-1115.

Skoog D.A., Holler F.J., Nieman T.A., (1998), *Principles of Instrumental Analysis*, Harcourt Brace&Company, Philadelphia.

Stein, H.H, Guarnaccio, J., (1959), “Infrared Study of Oxidized Keratin”, *Textile Research Journal*, 29:492-496.

Strassburger, J., (1985), "Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Oxidized Hair", *J. Soc. Cosmet. Chem.* 36:61-74.

Stuart, B., (1996), *Modern Infrared Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Chichester.

Taddei, P., Monti, P., Freddi, G., Takayuki, A., Tsukada, M., (2003), "Binding of Co(II) and Cu(II) Cations to Chemically Modified Wool Fibers: an IR Investigation", *Journal of Molecular Structure*, 650:105-113.

Takahashi, Y., Gehah, M., Yuzuriha, K., (1991), "Crystal Structure of Silk (Bombyx Mori)", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 29:889-891.

Takahashi, Y., Gehoh, M., Yuzuriha, K., (1999), "Structure Refinement and Diffuse Streak Scattering of Silk (Bombyx Mori)", *International Journal of Biological Macromolecules*, 24:127-138.

Tsobkalo, E.S., (2002), *The Characteristics of Mechanical Properties of Strained Fiber Materials*, Dissertation for Professorship, Dissertation for professorship, St. Petersburg State University of Technology and Design.

Tucker, P., George, W., (1972), "Microfibers within Fibers: A Review", *Polymer Engineering and Science*, 12(5): 364-377.

Valluzzi, R., Gido, S.P., (1997), "The Crystal Structure of Bombyx mori Silk Fibroin at the Air-Water Interface", *Biopolymers*, 42:705-717.

Valluzzi, R., Gido, S.P., Muller, W., Kaplan, D.L., (1999), "Orientation of Silk III at the Air-Water Interface", *International Journal of Biological Macromolecules*, 24:237-242.

Venjaminov, S.Yu., Kalnin, N.N., (1990), "Quantitative IR Spectrophotometry of Peptide Compounds in Water (H₂O) Solutions. II. Amide Absorption Bands of Polypeptides and Fibrous Proteins in α -, β -, and Random Coil Conformations", *Biopolymers*, 30:1259-1271.

Viney, C., (1997), "Natural Silks: Archetypal Supramolecular Assembly of Polymer Fibers", *Supramolecular Science*, 4(1-2):75-81.

Ward, I.M., Hadley D.W., (1986), *An Introduction to Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester.

Watt, I.C., (1960), "Kinetic Studies of the Wool-Water System. Part I: The Influence of Water Concentration", *Textile Research Journal*, 30:443-450.

Watt, I.C., (1975), "Properties of Wool Fibers Heated to Temperatures above 100 °C", *Textile Research Journal*, 45(10):728-735.

Watt, I.C., D'Arcy, R.L., (1979), "Water-Vapour Adsorption Isotherms of Wool", *Journal of Textile Institute*, 70(7):298-307.

Wojciechowska, E., Wtochowicz, W., Wesetucha-Birczynska A., (1999), "Application of Fourier-Transformation Infrared and Raman Spectroscopy to Study Degradation of the Wool Fiber Keratin", *Journal of Molecular Structure*, 511-512:307-318.

Wortmann, F.-J., Jong, S. De., (1985), "Nonlinear Viscoelastic Behaviour of wool Fibers in a Single Step Relaxation Test", *Journal of Applied Polymer Science*, 30:2196-2206.

Wortmann, F.-J., Zahn, H., (1994), "The Stress/Strain Curve of α -Keratin Fibers and the Structure of the Intermediate Filament", *Textile Research Journal*, 64(12):737-743.

Zhang, H., Magoshi, J., Beeker, M., Chen, J.Y., Matsunaga, R., (2002), "Thermal Properties of Bombyx Mori Silk Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 86:1817-1820.

Zubay, L.G., Parson, W.W., Vance, D.E., (1995), *Principles of Biochemistry*, Wm.C.Brown Publishers, New York.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	05.10.1971	
Doğum yeri	Gönen / Balıkesir	
Lise	1982-1988	Şişli Kaptanpaşa Lisesi
Lisans	1990-1994	Yıldız Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	1998-2000	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı
Doktora	2000-2007	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

Çalıştığı kurum(lar)

1997-Devam ediyor Y.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü
Araştırma Görevlisi