

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİBRİLYAR BİYOPOLİMERLERİN (İPEK FİBROİNİ
VE YÜN KERATİNİ) SERBEST RADİKALLİ VE
DİNAMİK-MEKANİK YIPRANMA ÖZELLİKLERİNE
DIŞ FAKTÖRLERİN (NEM, UV IŞINLARI VE
SICAKLIK) ETKİLERİ**

Çiğdem YUMUŞAK

**F.B.E. Fizik Anabilim Dalında
Hazırlanan**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

106265

106265

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Şavval V. MAMEDOV

Prof. Dr. F. Senel Boydağ

Prof. Dr. Şavval Mamedov

[Signature]

Doç. Dr. Sevil Bolcal
[Signature]

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

İSTANBUL, 2001

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
SİMGE LİSTESİ	iv
KISALTMA LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÇİZELGE LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ	ix
ÖZET	x
ABSTRACT	xi
1 GİRİŞ	1
2 GENEL BİLGİLER	2
2.1 Proteinlerin Temel Yapıtaşları	2
2.1.1 Amino asitler	2
2.1.2 Peptidler	4
2.2 Protein Yapıları	5
2.2.1 Proteinlerin birincil ve ikincil yapıları	6
2.2.2 α -sarmalı	7
2.2.3 β -tabakası	9
2.2.4 Üçüncül ve dördüncül protein yapıları (ipliksi ve küresel yapılar)	9
2.3 Fibrilyar Proteinlerin Fiziksel Özelliklerine Dış Faktörlerin Etkileri	13
2.3.1 77 K'de UV ışınlarının etkisi altında proteinlerde oluşan ilk serbest radikaller ve bunların foto reaksiyonları	14
2.3.2 Fotoliz	17
2.3.3 Mekanik parçalanma	19
2.3.4 Sıcaklık parçalanması	20
3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR	23
3.1 DeneySEL Yöntemler	23
3.1.1 Elektron spin rezonans (ESR)	23
3.1.2 Polimerlerin yıpranma mekanizmaları ve dinamik-mekanik özelliklerini ölçme yöntemleri	25
3.1.3 Örneklerin hazırlanması ve ölçüm yöntemleri	37
3.2 İpek Fibroininin ve Yün Keratininin Dinamik-Mekanik Özelliklerine Farklı Faktörlerin (Nem, UV, Pigment ve Sıcaklık) Etkilerinin DeneySEL Sonuçları	38
3.3 İpek Fibroinindeki ve Yün Keratinindeki Serbest Radikalli Süreçlere Farklı Faktörlerin (Nem, UV ve Sıcaklık) Etkilerinin DeneySEL Sonuçları	40
3.4 DeneySEL Sonuçların Tartışılması	42
3.4.1 Fibrilyar biyopolimerlerde UV ışınları, sıcaklık ve mekanik etkilerle parçalanmanın serbest radikalli yıpranma mekanizmaları	42

3.4.2	Fibrilyar biyopolimerlerin mekanik gerilimin etkisi altında yıpranma mekanizmaları	44
3.4.3	Farklı doğal ipek fibroininde ve yün keratininde mekanik gerilimin, UV ışınlarının ve nemin etkilerinin deneysel sonuçlarının tartışılması	46
4	SONUÇLAR.....	76
	KAYNAKLAR	78
	ÖZGEÇMİŞ	85



SİMGE LİSTESİ

β_b	Bohr magnetonu
ΔH_m	Spektrum çizgisinin genişliği
N	Spin konsantrasyonu
γ	Yapıya bağlı parametre
σ	Ani kırılma gerilimi
σ_p	Parçalanma gerilimi
T_c	Camsı geçit sıcaklığı
τ	Yaşam ömrü
U_0	Aktivasyon enerjisi



KISALTMA LİSTESİ

AA	Amino Asit
ESR	Elektron Spin Rezonans
IR	Infrared
PMMA	Polimetil Metakrilat
SR	Serbest Radikal
TF	Termofluktasyon
UV	Ultraviolet



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Amino asit yapısı	2
Şekil 2.2 Doğadaki 20 farklı amino asitin yapısı	3
Şekil 2.3 Bir α -amino asitin dipolar yapısı	4
Şekil 2.4 Peptid bağının oluşma şeması	5
Şekil 2.5 Polipeptid zincir iskeleti	5
Şekil 2.6 a) Peptid bağında rezonans; b) peptid bağında kısıtlı dönme	6
Şekil 2.7 Polipeptid zincirinin geometrisi	7
Şekil 2.8 Polipeptidlerin α -sarmal yapısı: a) α -sarmalın boyutları; b) α -sarmalda H ve diğer bağlar; c) amino asit gruplarının yerleşimi	8
Şekil 2.9 Polipeptid zincirinin β -yapısı: a) β -yapısındaki üç paralel zincirin şematik gösterimi. Tüm R-gruplarının sayfa düzleminin üstüne veya altına doğru olan yönelimleri; b) zincirler arası hidrojen bağları; c) paralel β -tabakasının yapısı; d) anti paralel β -tabakasının yapısı	10
Şekil 2.10 a) Miyoglobinin küresel-üçüncül yapı; b) hemoglobin-dördüncül yapı	13
Şekil 2.11 Proteinlerde aromatik amino asitlerin ve onların kalıntılarının iyonizasyon yolları: 1-keyfi bir viskozite. UV-ışın şiddeti 10mW'dan büyüktür; 2-küçük viskozite. UV-ışının keyfi bir şiddeti; 3-büyük viskozite. UV-ışının keyfi bir şiddeti	15
Şekil 2.12 Elektronun birleşme yerini gösteren peptid zincirinin şeması	16
Şekil 3.1 ESR'ın gözlenme şartı (dış manyetik alanın etkisi ile çiftlenmemiş elektronların enerji seviyeleri parçalanır. Rezonans şartı $h\nu = g\beta H$; serbest elektronlar için $\nu = 2.8 \times 10^6$ Hz)	24
Şekil 3.2 Küçük yük aralığında $\log \tau$ 'nun σ 'ya bağlılığı 1)AgCl-200°C, 2) Al-400°C, 3) PMMA-70°C	27
Şekil 3.3 Sabit sıcaklıkta $\log \tau$ 'nun σ 'ya bağlılığı	28
Şekil 3.4 Farklı sıcaklıklarda kapron için $\log \tau$ 'nun σ 'ya bağlılığı	28
Şekil 3.5 Farklı σ değerleri için ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$), $\log \tau$ 'nun sıcaklığın tersi ile değişiminin incelenmesi	30
Şekil 3.6 Kırılmanın ilk aktivasyon enerjisi için kullanılan ΔU 'nun σ 'ya bağlılığı	31
Şekil 3.7 Dayanıklılığı ölçen manivela cihazının şeması	35
Şekil 3.8 Polimer zincirlerinin parçalanma şeması	44
Şekil 3.9 Farklı sıcaklıklarda $\log \tau$ 'nun σ 'ya bağlılığı	51
Şekil 3.10 $\log \tau$ 'nun σ 'ya bağlılığına nemin ve UV ışınlarının etkileri	51
Şekil 3.11 İpek örneği için $\log \tau$ 'nun $1/T$ 'ye bağlılığı	52
Şekil 3.12 İpek örneği için U 'nun σ 'ya bağlılığı	52
Şekil 3.13 İpek örneği için σ ve γ 'nın t 'ye bağlılığı	53
Şekil 3.14 İpek örneği için σ 'nın t 'ye bağlılığı	53
Şekil 3.15 UV'den önce nemi alınmış siyah yün örneği için $\log \tau$ 'nun σ 'ya bağlılığı	54
Şekil 3.16 UV'den önce nemi alınmış kahverengi yün örneği için $\log \tau$ 'nun σ 'ya bağlılığı	54
Şekil 3.17 UV'den önce nemi alınmış beyaz yün örneği için $\log \tau$ 'nun σ 'ya bağlılığı	55
Şekil 3.18 Farklı pigmentli yünler için farklı sıcaklıklarda $\log \tau$ 'nun σ 'ya bağlılığı	55
Şekil 3.19 Farklı pigmentli yün örnekleri için $\log \tau$ 'nun sıcaklığa bağlılığı; a) beyaz ve siyah yün için; b) kahverengi yün için	56
Şekil 3.20 Nemi alınmış farklı pigmentli yün örnekleri için kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı	57

Şekil 3.21	Farklı pigmentli yünler için ani kırılma geriliminin nem oranına (nemlenme zamanı t'ye) bağlılığı: a) siyah yün; b) kahverengi yün; c) beyaz yün	58
Şekil 3.22	293 K'de (1) nemlendirilmemiş (havada) ve (2) nemlendirilmiş (suda 5 dakika) farklı pigmentli yünler için yaşam ömrü $\log t$ 'nin σ 'ya bağlılığı: a) kahverengi yün; b) siyah yün; c) beyaz yün	59
Şekil 3.23	Yün keratininde, oda sıcaklığında ESR spektrumu: a) yün fibrillerinin manyetik alana paraleldurumu; b) fibrillerin manyetik alana dik durumu	60
Şekil 3.24	a) 77 K'de UV ile ışınlanmış yün keratininde ESR spektrumu; b) sıcaklık 333 K'e doğru yükseldikçe 20 dakika içerisinde ESR spektrumunun değişmesi	61
Şekil 3.25	293 K'de ipek fibroininin ESR spektrumu	62
Şekil 3.26	Daha geniş bir manyetik alan aralığında beyaz yün keratininde merkezi sinyalin oluşumu	63
Şekil 3.27	Siyah yün keratininde, $\Delta H_m = 0.6$ mT ve $g = 2.0065$ olan çok şiddetli sinyal	64
Şekil 3.28	a) İpek fibroininin 130 K'deki ESR spektrumu	65
	b) İpek fibroininin 293 K'deki ESR spektrumu	66
Şekil 3.29	Beyaz yün örneğinde spinlerin konsantrasyonunun nem oranına bağlılığı: a) $\Delta H_m \cong 60$ mT, $g \cong 2.1575$; b) $\Delta H_m \cong 1.1$ mT, $g \cong 2.0075$	67
Şekil 3.30	Kahverengi yün örneğinde spinlerin konsantrasyonunun nem oranına bağlılığı: a) geniş sinyal; b) dar sinyal	68
Şekil 3.31	Siyah yün örneğinde spinlerin konsantrasyonunun nem oranına bağlılığı: a) geniş sinyal; b) dar sinyal	69
Şekil 3.32	İpek örneğinde spinlerin konsantrasyonunun nem oranına bağlılığı: a) $\Delta H_m \cong 65-75$ mT, $g \cong 2.0218$; b) $\Delta H_m \cong 1.1$ mT, $g \cong 2.0075$	70

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	İpek fibroininin yapısını oluşturan amino asitler ve yüzdeleri	11
Çizelge 2.2	Yün keratininin yapısını oluşturan amino asitler ve yüzdeleri	11
Çizelge 3.1	İpek örneklerinin nemlendirme sonucu oluşan kütle değişim değerleri	71
Çizelge 3.2	Siyah, kahverengi ve beyaz yün örneklerinin nemlendirme sonucu oluşan kütle değişim değerleri	72
Çizelge 3.3	Siyah yün örneklerinin nemlendirme değerleri	73
Çizelge 3.4	Kahverengi yün örneklerinin nemlendirme değerleri	73
Çizelge 3.5	Beyaz yün örneklerinin nemlendirme değerleri	74
Çizelge 3.6	İpek örneklerinin nemlendirme ve UV ışınlama deneysel verileri	74
Çizelge 3.7	UV ışınlaması yapılmış yün örneklerine ait deneysel veriler	75
Çizelge 3.8	Nemlendirilmiş ve nemlendirilmemiş yün örneklerine ait deneysel veriler	75
Çizelge 3.9	Yün örneklerinin bağıl uzama miktarları	75

ÖNSÖZ

“Fibrilyar biyopolimerlerin (ipek fibroini ve yün keratini) serbest radikalli ve dinamik-mekanik yıpranma özelliklerine dış faktörlerin (nem, UV ışınları ve sıcaklık) etkileri” adlı yüksek lisans tezimi yöneten, bilimsel tecrübelerinden teorik ve deneysel açıdan faydalandığım değerli hocam Prof. Dr. Shaval V. Mamedov’a, ESR ölçümlerinde bize her türlü imkanı sağlayan Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Bekir Aktaş’a ve tezin hazırlanma aşamasında emeği geçen Polimer Fiziği Grubundaki tüm arkadaşlarıma teşekkür ederim.



ÖZET

Fibrilyar proteinler sınıfına ait olan ipek fibroininin ve farklı pigmentli yün keratinlerinin dinamik-mekanik özelliklerine ve serbest radikalli reaksiyonlarına, UV ışınlarının, sıcaklığın ve nemin etkileri incelenmiştir. Farklı oranlarda nemin, dinamik-mekanik özelliklere etkisi ilk defa bu tezde araştırılmıştır.

UV ışınlarının dinamik-mekanik özelliklere etkileri nedeniyle, mekanik gerilim altında yıpranmanın ilk aşamalarının serbest radikalli süreçlerin oluşmasından dolayı olduğu gösterilmiş ve hiçbir etki altında olmayan ipek fibroininde ve yün keratininde gözlenen ESR sinyallerinin mekanizması izah edilmiştir. Aynı zamanda literatürden farklı karmaşık ESR spektrumu gözlenmiş ve spektrumun oluşma mekanizması açıklanmıştır.

Fibrilyar biyopolimerlerde yıpranmanın genel mekanizmasının termofluktasyon karakterli olduğu kanıtlanmıştır. Dış faktörlerin, başlangıç parçalanma aktivasyon enerjisi bariyerinin yüksekliğini azaltarak, yıpranma mekanizmasını etkiledikleri sonucuna varılmıştır.

Fibrilyar proteinlerde farklı oranlarda su absorpsiyonunun dinamik-mekanik özelliklere farklı etki mekanizmaları verilmiştir. Proteinlerin yapısına bağlı olan ve proteinlerin yapısına bağlı olmayan su miktarı olmak üzere iki tür su absorpsiyonunun olabileceği anlaşılmıştır. Her iki tür su absorpsiyonunun, protein makromoleküllerinin konformasyon dinamiğini değiştirerek yıpranma mekanizmasını etkilediği gösterilmiştir. Bu süreçte suyun orantılı olarak küçük miktarlarında proteinlerin düzensiz kısımlarında serbest radikalli rekombinasyon reaksiyonlarını, suyun daha büyük miktarlarında ise düzenli kısımlarda bu reaksiyonları etkilediği düşüncesi üzerinde durulmuştur.

Anahtar Kelimeler: Biyopolimer, ipek fibroini, yün keratini, yıpranma, serbest radikalli reaksiyonlar.

ABSTRACT

The effects of UV-irradiations, temperature, and water absorption on dynamical-mechanical properties of silk fibroin and wool keratins with different pigments, belonging to the class of fibrillar proteins have been studied. For the first time, the influence of different range of water absorption has been researched.

Because of the effect of UV rays on dynamical-mechanical properties, it's shown that initial steps of degradation under mechanical stresses occur due to the formation of free radical processes and the mechanism of ESR signals observed at silk fibroin and wool keratin under no effect have been explained. At the same time, a complex ESR signal different from the literature has been observed and the formation mechanism of it has been explained.

It's introduced that the general mechanism of degradation at fibrillar biopolymers are thermofluctuation characterised. It's concluded that the external factors, reducing the height of initial degradation activation energy barrier affect the mechanism of degradation in biopolymers.

The different influence mechanisms of different ranges of water absorption on dynamical-mechanical properties at fibrillar proteins are given. It's understood that there may be two kinds of water absorption depending or not depending on the structure of proteins. Both kinds of water absorption affect the degradation mechanism by changing the conformation dynamics of protein macromolecules. In this process, it is emphasized that proportionally low amounts of water affect free radical recombination reaction at disordered regions, high amounts of water affect free radical recombination reaction at ordered regions.

Keywords: Biopolymer, silk fibroin, wool keratin, degradation, free radical reactions.

1 GİRİŞ

Globüler (küresel) ve fibrilyar (ipliksi) proteinlerde UV ışınları ve mekanik gerilimlerin etkileri altında oluşan serbest radikalli süreçler, son 25-30 yıl içinde K.M.L'vov, Sh.V.Mamedov ve araştırmacıları tarafından çok geniş olarak incelenmiştir (L'vov vd., 1984a; 1984b; 1984c). Yapılan araştırmalarda 77 K'den başlayarak oluşan ilkin radikallerin ana zincirdeki kiral C_{α} -C bağının kırılması sonucunda oluştukları, alkil radikalleri tipinde oldukları ve sıcaklığın artmasıyla diğer radikallere (örneğin "asil") dönüştükleri gösterilmiştir. Aynı zamanda UV ışınlarının ve mekanik gerilimlerin etki mekanizmaları ayrıntılarıyla incelenmiştir. Her polimer sisteminde olduğu gibi bu halde de serbest radikalli süreçlerin, biyopolimer sisteminin dinamik-mekanik ve diğer kararlılık özelliklerini kötüleştirdiği düşüncesi öne çıkmaktadır. Daha önce yapılan araştırmalar, fibrilyar proteinlerin belirtilen etkiler altında yıpranmasının termofluktasyon karakterli olduğunu göz önüne alırdı. Bu düşüncüyü kanıtlamak için aynı tür araştırmalar paralel olarak yapılmalıydı. Bu tezde bu konunun bir kısmı, hem serbest radikalli reaksiyonlar hem de parçalanmanın termofluktasyon teorisi açısından paralel biçimde deneysel olarak ele alınmıştır.

Globüler ve fibrilyar proteinlerde, önceden yaptığımız birkaç yayının (L'vov vd., 1987; Nuriyev vd., 1988; Nuriyev vd., 1989) dışında proteinlerdeki nem oranının, serbest radikalli reaksiyonlara ve dinamik-mekanik özelliklere etkisi incelenmemiş, etki mekanizması açıklanmamıştır.

Yukarıda söylenenler göz önünde bulundurularak tezin amacı, fibrilyar proteinlerin parçalanma süreçlerine UV ışınlarının ve su absorpsiyonunun etkilerinin deneysel olarak araştırılması ve mekanizmalarının açıklanması şeklinde özetlenebilir.

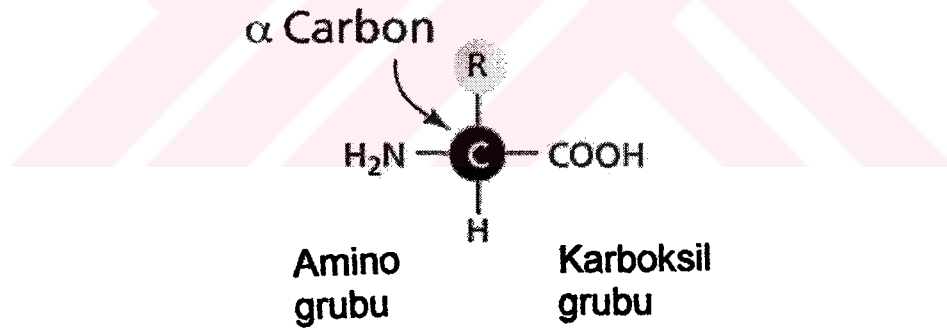
2 GENEL BİLGİLER

2.1 Proteinlerin Temel Yapıtaşları

Proteinler polipeptidlerin, polipeptidler peptidlerin, peptidler ise amino asitlerin birleşmeleriyle oluşurlar. Bu kısımda, amino asitlerin yapılarını ve özelliklerini, birkaç amino asidin birbirlerine bağlanmalarıyla oluşan peptidlerin özelliklerini inceleyeceğiz (Hart, 1995; Leninger, 1970; Petrucci, 1989).

2.1.1 Amino asitler

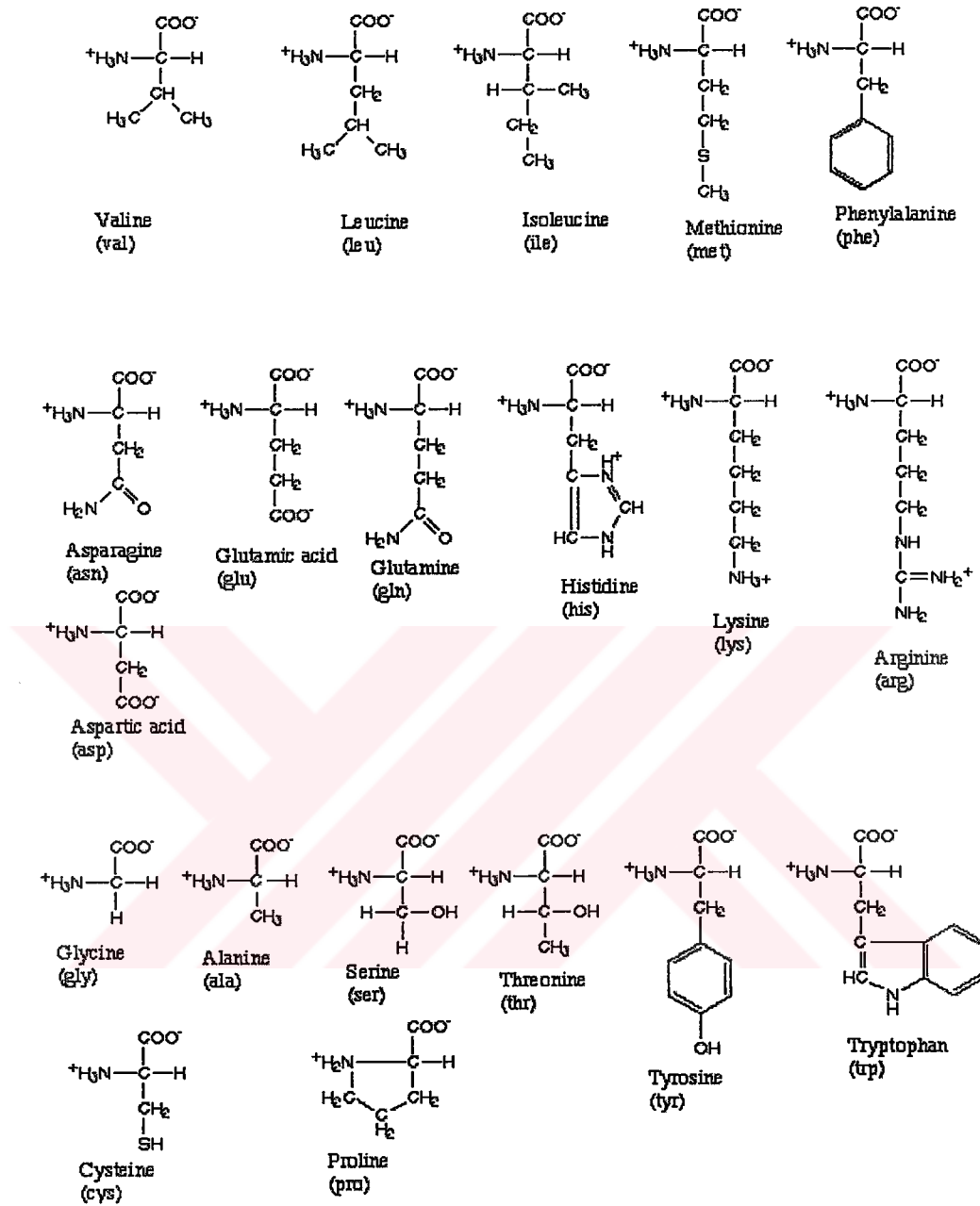
Amino asit denilen bileşikler, yapılarında amin grubu (NH_2) taşıyan karboksilli asitlerdir. α -amino asit ise α -karbonunda (karboksil karbonuna komşu karbonunda) bir amin grubu taşıyan asittir (Şekil 2.1). Doğadaki bütün proteinler, 20 farklı amino asitten oluşmuşlardır. Bunların yapıları Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Amino asit yapısı (Freeman, 2000)

Glisin hariç tüm amino asitler, α -karbonunda “kiral” merkeze sahiptirler; yani amino asit kısımları kiral C_α atomu etrafında kolaylıkla konformasyona uğrayabilirler. Diğer taraftan bu “kiral” merkez, dış faktörlerden daha çabuk etkilenir. Bununla ilgili araştırmalar hakkında tezin ilerleyen bölümlerinde bilgi verilecektir.

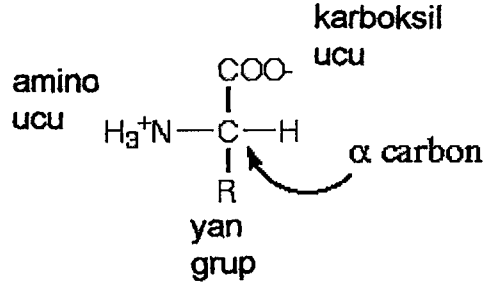
Karboksilli asit ve amin işlevsel grupları, amino asitlerde birlikte bulunurlar ve bir grup asit özelliği gösterirken, diğer grup baz özelliği gösterdiğinden bu iki grubun karşılıklı uyum içinde olup olmadıklarını düşünebiliriz.



Şekil 2.2 Doğadaki 20 farklı amino asitin yapısı (Ingram, 2001)

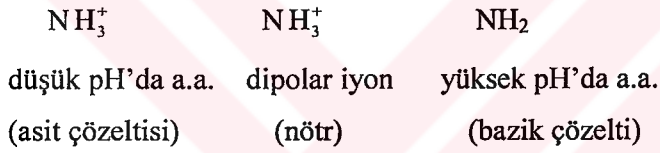
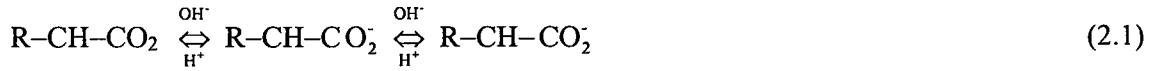
Bir amin grubu ve bir karboksil grup içeren amino asitler, dipolar iyon yapısı ile daha iyi gösterilebilirler (Şekil 2.3).

Amin grubu proton almış ve amonyum katyonu halinde bulunurken, karboksil grubu protonunu kaybedip karboksilat anyonu halinde bulunur.



Şekil 2.3. Bir α -amino asidin dipolar yapısı (Ingram, 2001)

Amino asitler amfoterdirler. Asitler gibi hareket edip kuvvetli bazlara proton verirler ve bazlar gibi davranıp kuvvetli asitlerden proton alırlar. Bu davranışlar, bir karboksil ve bir amino grubu içeren amino asitler için aşağıdaki denklemlerle ifade edilir:



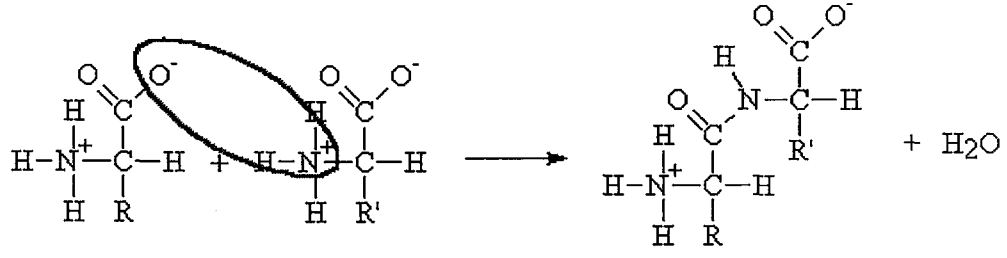
“İzoelektrik Nokta”

Dipolar yapının baskın olduğu pH'a “izoelektrik nokta” ya da pI adı verilir. Moleküller bu pH'da elektrik alanında herhangi bir yöne doğru hareket etmezler. $\text{pH} > \text{pI}$ iken, moleküller anoda doğru hareket ederler; $\text{pH} < \text{pI}$ ise katoda yönelirler. Bazik amino asitlerin pI değerleri 7'den büyük, asidik amino asitlerin pI değerleri 7'den küçük ve nötr olanların pI değerleri 7 civarındadır. Amino asitlerin çoğunda amin grubunun bazlığı, karboksil grubunun asitliğine hemen hemen eşittir. Amino asitlerin büyük çoğunluğu nötrdür.

2.1.2 Peptidler

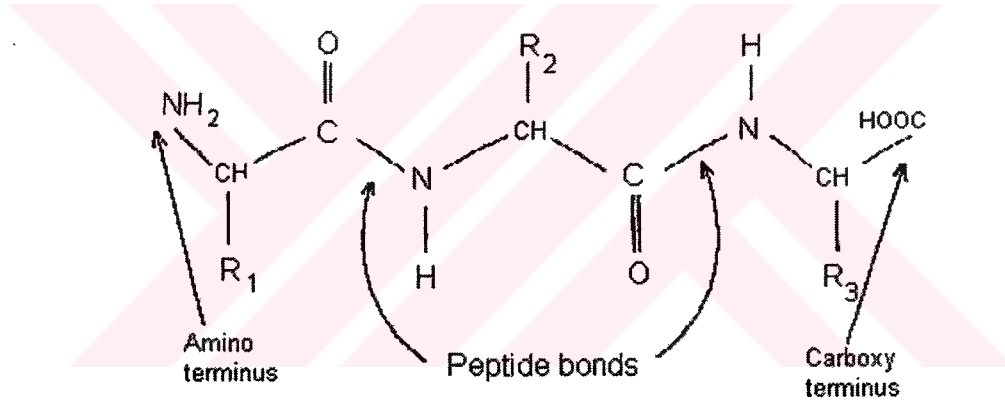
Amino asit molekülleri su molekülü kaybederek birbirlerine bağlanabilirler (Şekil 2.4). İki amino asidin bu şekilde bağlanmasıyla oluşan bileşiğe “dipeptid” denir. İki amino asit birimi arasındaki bağa da “peptid bağı” adı verilir.

En basit peptid sadece iki amino asit içerir ve dipeptid adı verilir. Üç, dört, beş,...amino asit kalıntısı içeren peptidler tripeptid, tetrapeptid,... olarak adlandırılırlar. Çok sayıda amino asit birimi birbirine bağlanarak polipeptidleri oluştururlar.



Şekil 2.4 Peptid bağının oluşma şeması (Earley, 2000)

Polipeptid zincirinin bir ucunda bulunan amino asit birimi serbest NH_2 grubu, diğer ucunda bulunan amino asit birimi serbest COOH grubu taşır. NH_2 grubu taşıyan kısma “N-ucu”, COOH grubu taşıyan kısma da “C-ucu” adı verilir. Poliipeptid zinciri, N-ucu sola, C-ucu sağa gelecek biçimde yazılır ve adlandırma, C-ucundaki amino aside göre yapılır. Şekil 2.5’de poliipeptid zincir iskeleti görülmektedir.



Şekil 2.5. Poliipeptid zincir iskeleti (Cooper, 1995)

2.2 Protein Yapıları

Proteinler, çok sayıda poliipeptidin peptid bağı ile birbirlerine bağlanmalarından oluşmuş doğal polimerlerdir. Biyolojik sistemlerde pek çok rol oynarlar.

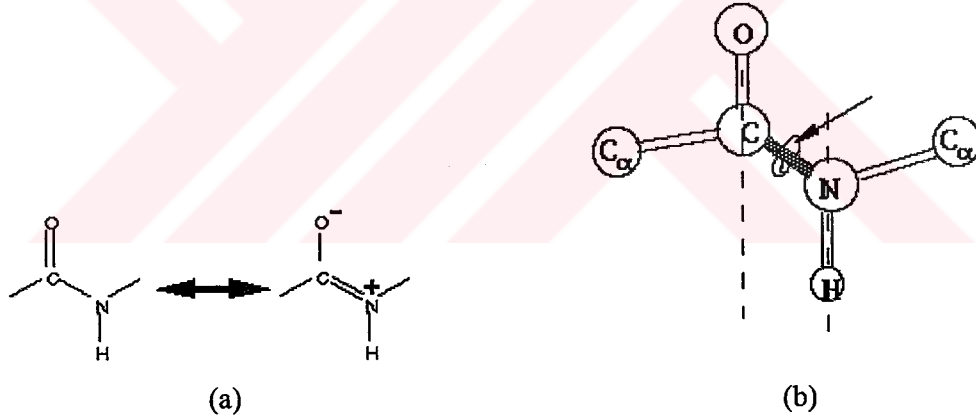
Bu kısımda, peptid ve protein yapılarının ana özelliklerini belirteceğiz. İlk olarak protein ve peptidlerin birincil yapısı olarak bilinen özelliğini inceleyeceğiz; yani peptid ve protein zincirinde kaç amino asit vardır ve nasıl dizilmişlerdir sorularının cevabını arayacağız. Daha sonra peptid ve protein yapısının üç boyutlu yönünü ele alacağız ve ikincil, üçüncül, dördüncül yapı denilen yapılar üzerinde duracağız.

2.2.1 Proteinlerin birincil ve ikincil yapıları

Birincil yapı, polipeptid zincirindeki veya proteindeki amino asitlerin sırası ve sayısı ile ilgilidir. Kovalent peptid bağı, protein yapısının bu seviyesinde yer alan tek bağlanma tipidir. Birincil yapının belirlenmesi, protein karakterinin belirlenmesinde önemli bir adımdır.

İkincil yapı ise polipeptid zincirinin benimsediği şekli ya da yapısal düzenliliği ifade eder. Proteinlerin, amino asitlerin zincir şeklinde birbirlerine bağlanmasından oluşan iplikçikler (fibriller) olduğu göz önüne alınırsa, bunların gelişigüzel yönlenmiş amorf yapılar oluşturacağı düşünülebilir. Bu düşünce yanlıştır; çünkü izole edilen pek çok proteinin saf kristaller oluşturduğu ve kendilerine özgü biçimlerde bulunduğu görülmüştür. Çözeltilerinde bile düzenli bir biçimde bulunurlar. Şimdi peptid zincirlerini belirli biçimlerde tutan yapısal özellikleri daha yakından inceleyelim.

Polipeptid Bağının Geometrisi : Basit polipeptidler, düzlemsel geometriye sahiptirler. C-N bağı beklenenden kısadır ve bu bağ etrafında serbest dönme kısıtlanmıştır. Bağın düzlemselliği ve kısıtlanmış dönme, rezonanstaki ileri gelir ve peptid bağlarında önemli bir özelliktir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 a) Peptid bağında rezonans; b) peptid bağında kısıtlı dönme (Nicholson, 2000)

Peptid kristallerinin Linus Pauling ve arkadaşları tarafından yapılan X-ışını çalışmaları, peptid bağlarının geometrisini belirlemeye olanak vermiştir. Şekil 2.7’de tüm peptidlerin ve proteinlerin ortak özelliği olan karakteristik boyutlar gösterilmiştir.

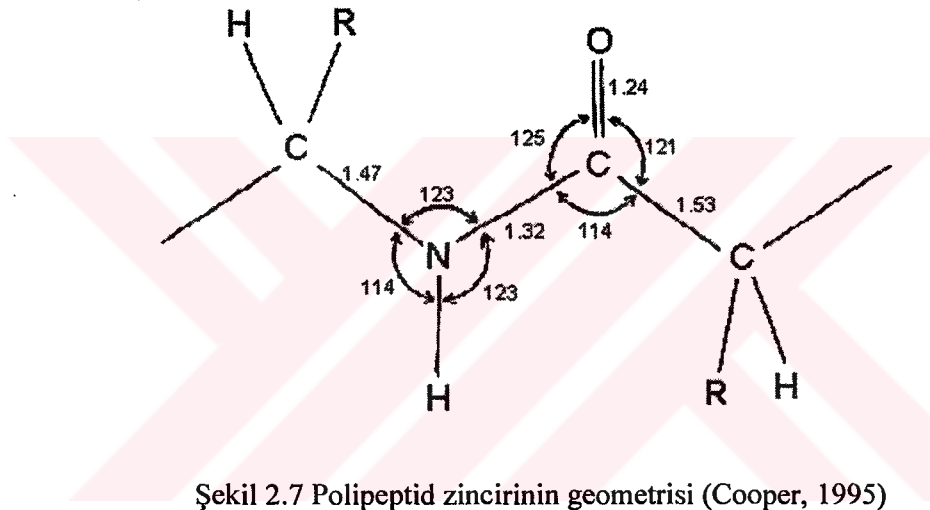
Polipeptid geometrisi ile ilgili dikkat edilmesi gereken noktalar şunlardır:

- 1) Peptid grubu düzlemseldir; karbonil karbonu, azot ve bunlara bağlı dört atom aynı düzlemde bulunurlar.

2) Kısa peptid C-N uzunluğu 1,32 Å'dur (diğer C-N bağlarının uzunluğu 1,47 Å) ve azot etrafında 120°'lik bağ açıları, azotun sp^2 melezleşmesine sahip olduğunu, karbonil karbonu ile arasındaki bağı ikili bağa benzediğini göstermektedir.

3) Her bir peptid grubu düzlemsel olsa da, birbirine bağlı iki peptid grubu, zincirdeki diğer tek bağlar etrafındaki dönmeler nedeniyle aynı düzlemde olmak zorunda değildir; yani CHR grubunun iki tek bağı etrafında serbest dönme söz konusu olabilir.

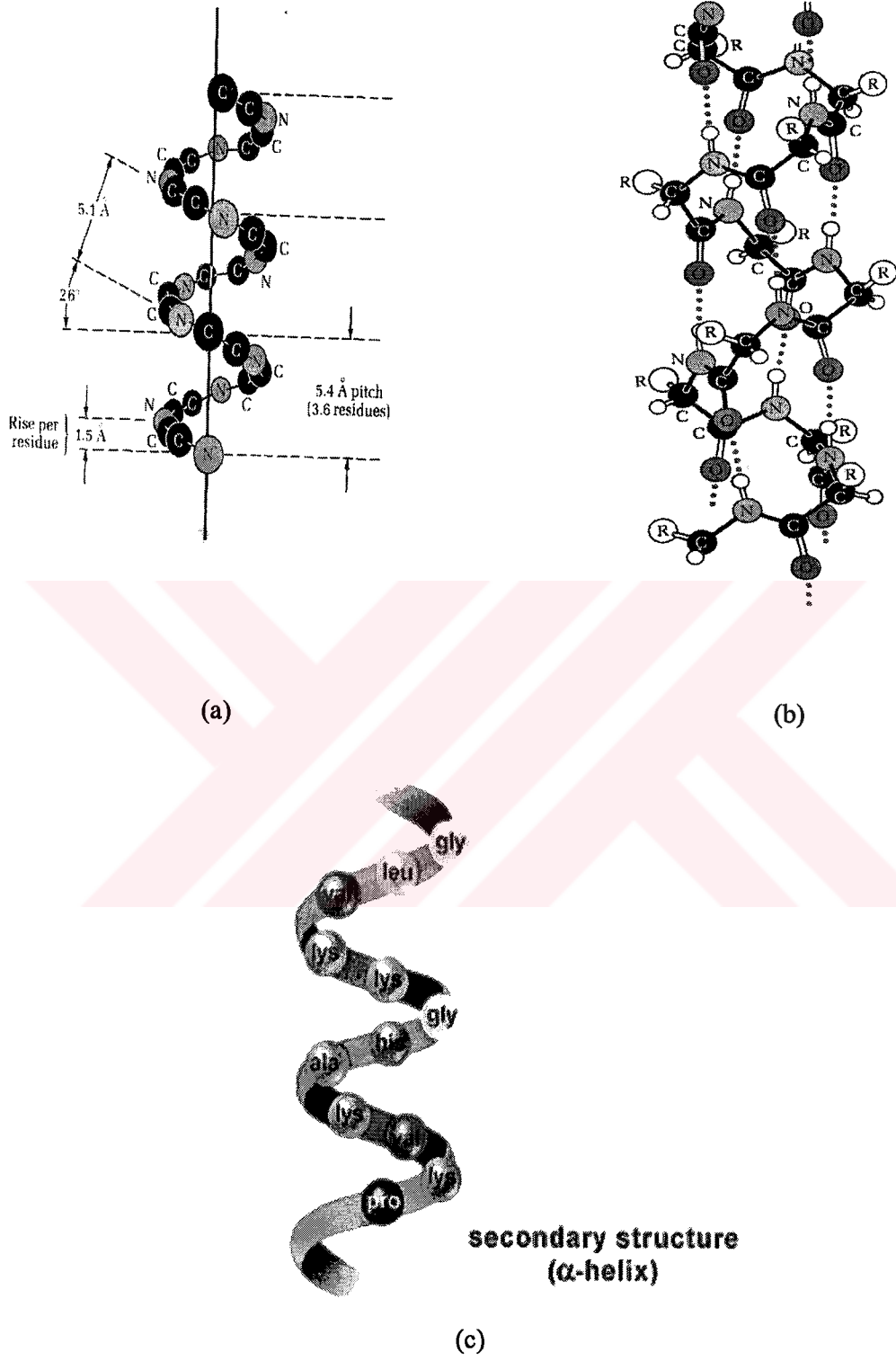
Peptid bağının oldukça kararlı geometrisi ve dönme sınırlaması, proteinlere belirgin bir şekil kazandırır. Proteinlerde ikincil yapının iki ana modeli, α -sarmalı ve β tabakası (β -sheet) olarak adlandırılır. Her iki yapı da Linus Pauling ve Robert Corey tarafından keşfedilmiştir.



Şekil 2.7 Polipeptid zincirinin geometrisi (Cooper, 1995)

2.2.2 α -sarmalı

Yapısal bir protein olan α -keratininin X-ışını çalışmaları, yapının bazı özelliklerinin 5.4 Å'lük uzunluklarda yinelendiğini göstermiştir. Linus Pauling, peptid bağının X-ışını çalışmalarının bu ve diğer sonuçlarını açıklayan bir yapı önermiştir. Polipeptid zincirinin kendi etrafında spiral şeklinde bükülerek bir sarmal oluşturduğu bulunmuştur (Şekil 2.8). α -sarmalı denilen bu yapıda, her dönüşte yaklaşık 3.6 amino asit kalıntısı vardır. α -sarmalı N-ucundan ilerler, her karbonil grubu C-ucuna doğru yönelir ve zincirde daha aşağıdaki bir N-H bağı ile hidrojen bağı yapar. Tüm hidrojen bağları, kabaca sarmalın uzun eksen boyunca dizilirler. Hidrojen bağlarının çok büyük bir kısmı (her amino asit için bir tane) sarmal yapıyı güçlendirir. Her bir amino asit biriminin R-grubu dışarıya doğru yönelmiştir ve α -sarmalın, birçok proteinin aldığı doğal bir biçim olduğu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 2.8 Polipeptidlerin α -sarmal yapısı: a) α -sarmalın boyutları; b) α -sarmalda H ve diğer bağlar; c) amino asit gruplarının yerleşimi (Başer, 1992; Freeman, 2001; Leninger, 1970)

Herhangi bir polipeptid zincirinin kararlı bir α -sarmalı oluşturma eğilimi, zincirdeki R-gruplarının sırası ve doğasıyla belirlendiği için, tüm polipeptid zincirleri α -sarmalı biçiminde bulunamazlar.

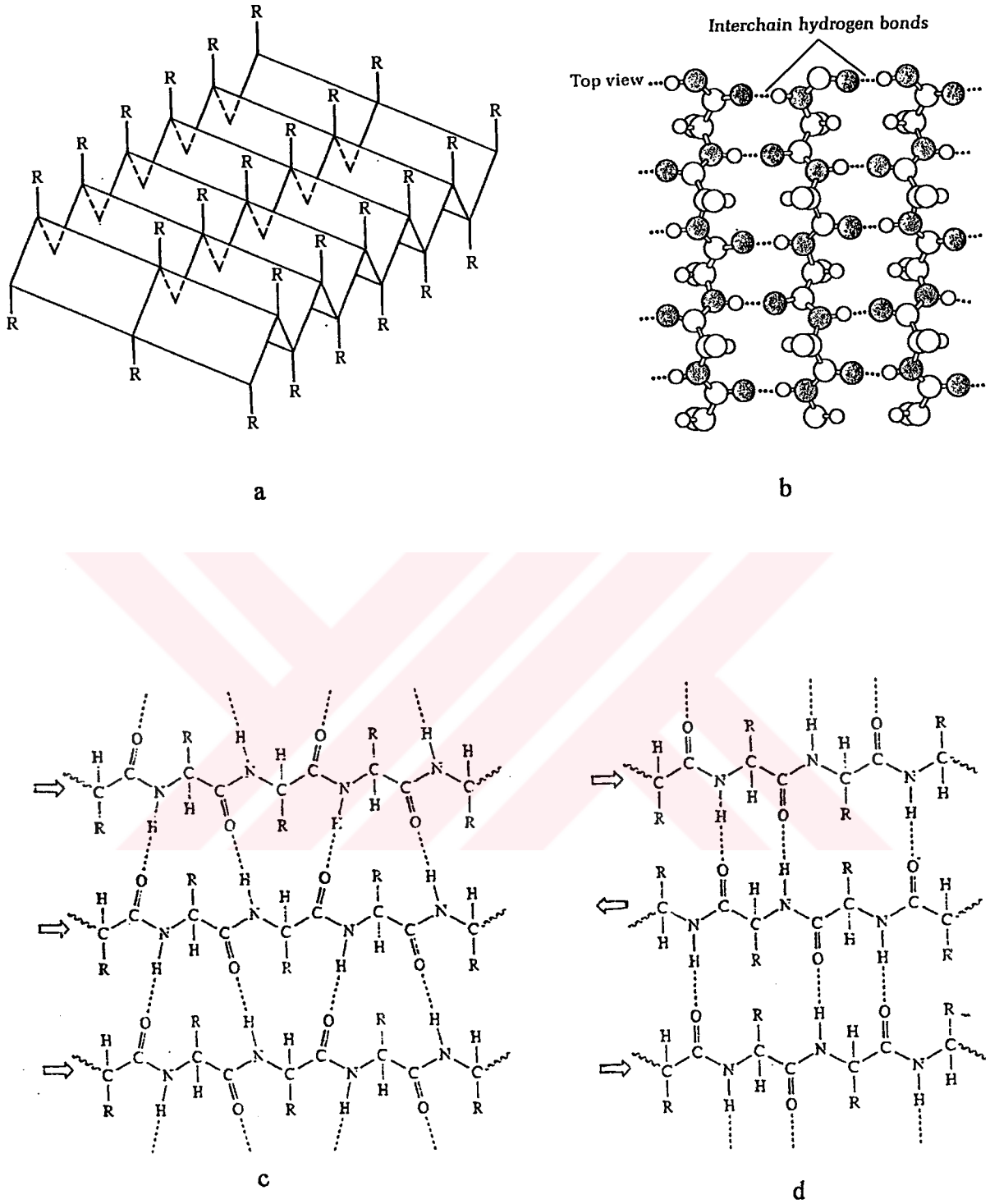
2.2.3 β -tabakası

İpek iplikçiklerinden elde edilen fibroin, X-ışını çalışmalarında α -sarmalından farklı bir yapı göstermektedir. Pauling bu yapı için, peptid zincirinin " β -tabakası" düzenlemesini önermiştir (Şekil 2.9). Yapısı yaklaşık olarak $[-AlaGly-]_n$ şeklinde gösterilebilir. β -tabakasındaki peptid zincirleri yan yana dizilirler ve zincirler arası hidrojen bağı ile bir arada tutulurlar. Komşu zincirler zıt doğrultuda bulunurlar. Her zincirde yinelenen birim $7 \text{ \AA}$ 'dır ve α -sarmala göre daha uzundur. β -tabakasının yapısında, herhangi bir zincirdeki amino asit birimlerinin R-grupları, tabakanın orta düzleminin ardışık olarak altında ve üstünde dizilirler. Eğer R-grubu büyükse, komşu zincirlerdeki bu gruplar arasında önemli sterik itme vardır. Bu nedenle β -tabakası yapısı, sadece küçük R-grupları olan küçük amino asitlerden yüksek yüzdede içeren proteinlerde önemlidir. İpek fibroininin ve yün keratininin yapısını oluşturan amino asitlerin yüzdeleri, sırasıyla Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2'de verilmiştir. Bu çizelgelerde Ala ve Gly amino asitlerinin farklı oranı ve yün keratininin yapısında önemli miktarda sülfür içeren Sistin gibi amino asitlerin bulunması dikkat çekmektedir.

α -keratini ve ipek fibroini arasında iki fark daha vardır. α -keratininde tüm peptid zincirleri paraleldir, yani aynı yönde uzanırlar; halbuki ipek fibroininde komşu peptid zincirleri anti paraleldir ve zıt yönlerde uzanırlar. Aynı zamanda, komşu peptid bağları arasındaki zincirler, S-S- çapraz bağları sağlamak için düzenlenen bir çok sistin kalıntılarını içerirler. Bunlar α -keratinlerine büyük kararlılık ve dayanıklılık verir. İpek fibroini -S-S- çapraz bağlarına sahip değildir.

2.2.4 Üçüncül ve dördüncül protein yapıları (ipliksi ve küresel yapılar)

Aynı amino asitlerden ve aynı protein yapı taşlarından oluşmuş maddelerin tırnak gibi sağlam, saç gibi ipliksi, ipek gibi yumuşak, yumurta akı gibi akışkan ve şekilsiz, kıkırdak gibi elastik ve enzimler gibi etkin olmalarının sebebi nedir? Bunun başlıca nedeni, yapıya katılan amino asitlerdir. Şimdiye kadar protein iskeleti ve şekli üzerinde durduk. Fakat çeşitli amino asitlerin R-gruplarının protein yapısına etkisini incelemedik.



Şekil 2.9 Polipeptid zincirinin β -yapısı: a) β -yapısındaki üç paralel zincirin şematik gösterimi. Tüm R-gruplarının sayfa düzleminin üstüne veya altına doğru olan yönelimleri; b) zincirler arası hidrojen bağları; c) paralel β -tabakasının yapısı; d) anti paralel β -tabakasının yapısı (Aleksandrov, 1993; Leninger, 1970)

Çizelge 2.1 İpek fibroininin yapısını oluşturan amino asitler ve yüzdeleri (Başer, 1992)

Glisin	% 42.8
Alanin	% 33.5
Serin	% 16.2
Tirosin.....	% 12.8
Aspartik asit.....	% 2.8
Glutamik asit.....	% 2.2
Valin.....	% 3.2

Çizelge 2.2 Yün keratininin yapısını oluşturan amino asitler ve yüzdeleri (Başer, 1992)

Glutamik asit	% 12.2 – 16.0
Arginin.....	% 7.1 – 10.4
Sistin.....	% 11.0 – 13.1
Serin.....	% 9.5 – 11.5
Aspartik asit.....	% 6.2 – 7.3
Glisin.....	% 5.8 – 6.5
Alanin.....	% 4.4 – 5.5
Lösin.....	% 7.6 – 8.1
Tirosin.....	% 4.0 – 6.1
Pirolin.....	% 7.5 – 8.1
Treonin.....	% 6.6 – 7.0

Bazı amino asitler polar olmayan R-grupları içerirler. Bunlar, basit alkil grupları ve aromatik gruplardır. Diğer amino asitler ise karboksil ve amonyum iyonları, hidroksil grupları gibi oldukça polar R-gruplarına sahiptirler. Bir kısmının R-grubu da yassı ve hareketsiz aromatik halkalar içerirler. Bu halkalar birbirleriyle özel bir etkileşmeye sahip olabilirler. Sonuç olarak, farklı R-gruplarının, bir proteinin hacimsel yapısını etkilediğini söyleyebiliriz.

Proteinler genellikle “İpliksi (fibrilyar)” ya da “küresel (globüler)” biçimde bulunurlar. İpliksi proteinler hayvansal yapı maddeleridir ve bazıları (ipek fibroini gibi) suda çözünmezler. Bunlar genellikle dört sınıfa ayrılırlar: Keratinler (deri, saç, tırnak gibi koruyucu dokular),

kollajenler (kıkırdak, sinir, kan damarları, bağlayıcı dokular), ipek (ipek böceği ve örümceklerin ipliksi salgısı) ve jelatinler.

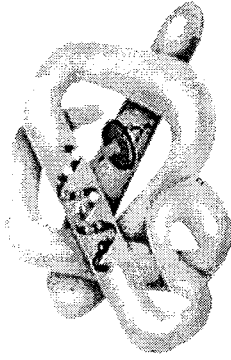
Keratinler ve kollajenler sarmal yapıda, ipekler β -tabakası yapısındadırlar. Bunlarda bulunan R-gruplarının büyük çoğunluğu apolar olup, bu proteinlerin suda çözünmesini önlerler. Saçta üç α -sarmal bir ip oluşturacak şekilde örülmüştür. α -keratin, tırnak gibi sağlam (katı) yapıdadır. Saçtan farklı olarak, polipeptid zincirinde sistin amino asidinin yüzdesi daha fazladır (%11-13.1). Bundan dolayı, daha fazla disülfür çapraz bağı veya sülfhidril bağı içermektedir ve yapı daha katı ve daha az esnektir.

Kısaca, apolar R-grupları ve disülfür çapraz bağları, sarmal ya da tabakalı yapıyla birlikte proteinlerin sağlam ve suda çözünmeyen ipliksi yapıda bulunmalarını sağlarlar. İpliksi proteinlerin suda çözünme ve suyu kabul etme süreçleri çok karmaşıktır ve bu konu deneysel sonuçlarımız incelenirken daha geniş olarak tartışılacaktır.

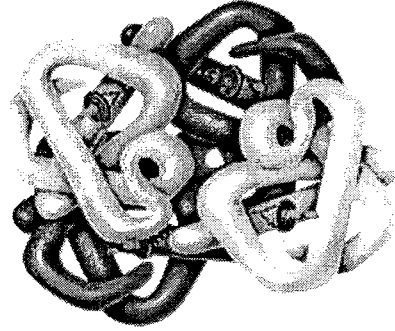
Küresel proteinler, ipliksi proteinlerden çok farklıdırlar. Bunlar, adlarından da anlaşılacağı üzere, suda çözünebilir küresel biçimlerde dirler. Yapılarının küresel olması dışında gösterdikleri biyolojik özellikleri de ipliksi proteinlerden farklıdır. Bunlar enzimler (biyolojik katalizörler), hormonlar (biyolojik işlemleri düzenleyen kimyasal haberciler), taşıyıcı proteinler (kandaki oksijen taşıyıcı hemoglobin gibi bazı küçük molekülleri vücudun bir yerinden başka bir yerine taşıyanlar) ve protein depolayıcılar (yumurta akının yumurta albümini gibi gıda stoklayıcılar) görevi görürler.

Küresel proteinler, suda çözünmeyen ipliksi proteinlere göre daha çok sayıda iyonik ve polar yan zincirli amino asitler taşırlar. Bir enzim ya da bir küresel protein, biyolojik işlevini daha çok, hücrenin sulu ortamında gerçekleştirir. Apolar, hidrofobik (su sevmeyen) R-yan grupları hücrenin içine doğru, polar ya da iyonik R-yan grupları hücrenin dışına doğru yönelmişlerdir.

Küresel proteinler, çoğunlukla sarmal şeklindedirler ama katlanmalar yardımı ile küreselleşmişlerdir. 20 amino asitten biri olan prolin, ikincil amino grubuna sahiptir. Bir peptidin birincil yapısında prolin bulunan bölgesinde zincirler arası hidrojen bağı yapacak N-H bağı bulunmaz. Bu nedenle, prolin birimleri α -sarmalı bozar ve çoğu kez protein yapısında katlanmalara neden olur. Kaslardaki oksijen taşıyıcı protein “miyoglobin” küresel proteinlere iyi bir örnektir (Şekil 2.10).



(a)



(b)

Şekil 2.10 a) Miyoglobinin küresel yapısı-üçüncül yapı; b) hemoglobin-dördüncül yapı (Freeman, 2000)

Kısaca, bir peptid ya da proteinin içerdği bazı amino asitler, yapının biçimini etkilerler. Peptid ya da proteinin biçimini etkileyen başlıca etkenler, disülfür bağları, R-gruplarının polarlığı veya apolarlığı ve hidrojen bağı yapabilme özellikleridir. Bir proteinin üçüncül yapısından sorumlu olan bu etmenler, üç boyutlu bir yapıya olanak verirler.

Bazı yüksek molekül ağırlıklı proteinler ise, çeşitli alt birimlerin bir araya geldiği kümeler şeklinde bulunurlar. Bu yapı elemanlarına, proteinlerin dördüncül yapısı denir. Kümeleşme, protein yüzeyinin polar olmayan kısımlarını sulu hücre çevresinden uzak tutmaya yarar. Hemoglobin, kırmızı hücrelerin oksijen taşıyıcı proteini olup, kümeleşmeye iyi bir örnektir.

2.3 Fibrilyar Proteinlerin Fiziksel Özelliklerine Dış Faktörlerin Etkileri

Sentetik polimerlerde olduğu gibi biyopolimerlerin yıpranması da, termik işlemler, depolama ve kullanıma süresinde fiziko-kimyasal dönüşümler sonucunda oluşur ve malzemelerin bir bütün olarak özelliklerinin kötüleşmesine neden olur. Örneğin sıcaklık, termik oksitleşme, radyasyon, fotokimyasal, mekanik ve elektrik gerilimler, lazer ve kozmik ışınların etkisi altında, yıpranma süreçlerinde zincire benzer serbest radikalli reaksiyonlar oluşur (Emanuel, 1982). Bunlar, Elektron Spin Rezonans (ESR) yöntemiyle incelenebilirler. Bu etkiler altında oluşan serbest radikalli reaksiyonların mekanizmalarını kısaca inceleyelim (Aksakal, 2000).

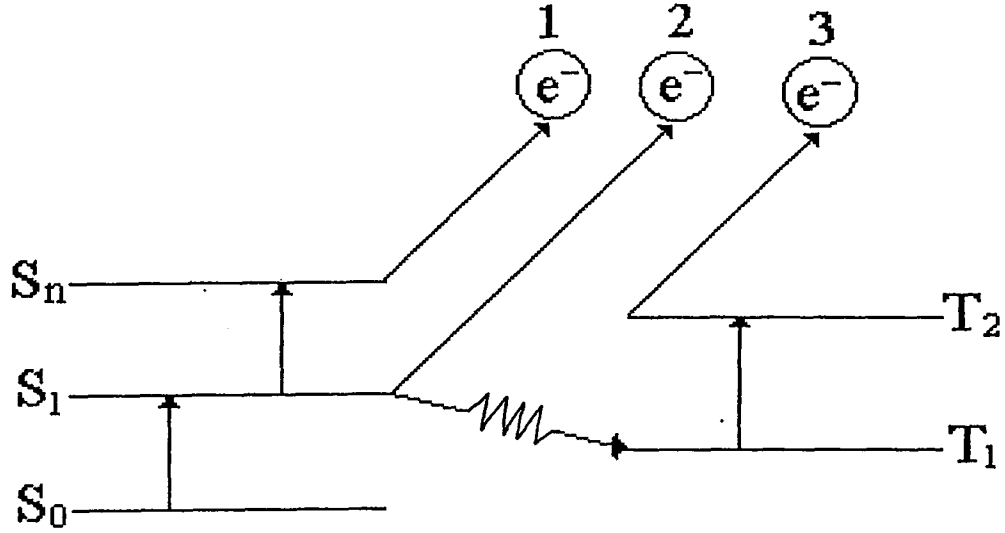
2.3.1 77 K'de UV ışınlarının etkisi altında proteinlerde oluşan ilk serbest radikaller ve bunların foto reaksiyonları

Protein molekülünün fiziko-kimyasal özellikleri, UV ışınlarının etkisi altında önemli ölçüde etkilenir; aromatik amino asit kalıntıları parçalanır, çözülme, viskozite, optik aktivite, soğrulma spektrumları vb. değişir. UV-ışınının etkisi altında ilk olarak, aromatik amino asit kalıntılarında elektron, singlet ve triplet uyarılmış seviyelerine geçer. Sonra bunlar değişikliklere uğrayarak serbest radikallerin ve son ürünlerin yani fotolizin kararlı malzemelerine dönüşür. Protein moleküllerinin çok bileşenli sistemler olduğu açıktır ve bunların yapısı hem 200-300 nm aralığında ışın soğuran triptofan, tirozin, fenilalanin ve histidin hem de sülfür içeren sistin ve sistein amino asit kalıntıları şeklinde kromofor gruplarını içerir.

UV-ışınlarının aromatik amino asit kalıntıları tarafından yutularak oluşturulan foto süreçleri çok iyi araştırılmıştır. UV-ışınlarının proteinlerin sulu çözeltileri tarafından yutulması sonucunda serbest elektronlar oluşur. Bu tür elektronlar 77K'de buzun kristal örgüsünde yerleştiklerinde kararlı olurlar. γ -ışınlanmış proteinin sulu-baz çözeltilerinde 77 K' de tutulmuş elektronlar, yarı genişliği $\Delta H_m=1.4\text{mT}$ ve $g=2.0012$ olan singlet ESR spektrumu verirler. Yakalanmış elektronlar ise $\lambda_{\text{max}}=600\text{nm}$ olan geniş soğurulma spektrumunu oluştururlar. Yakalanmış elektronlar 90K'e kadar ısıtıldıklarında veya 77K'de, görünür ışığın etkisi altında katyon-radikaller ile yeniden birleşebilirler ve sonuçta protein için özel luminesans olayı meydana gelir. Kapılmış elektronların tüm özellikleri örnekte iyice gözlenir ve gerçekten proteinlerde aromatik amino asit kalıntılarında iyonizasyon sonucunu kanıtlar. Bu konular üzerine yapılan yoğun araştırmalar vardır ve bu araştırmalarla iyonizasyonun ışınlanma şartlarına ve polimer örneğinin durumuna bağlı olarak farklı türde olduğu gösterilebilir (Şekil 2.11).

k- hız sabiti, t- zaman ve R- radikallerin konsantrasyonu olmak üzere, ışının etkisi altında radikallerin oluşum hızı, I düşen ışın şiddetine (2.2) denklemindeki gibi bağlıdır (L'vov vd., 1985a; 1985b)

$$\frac{dR}{dt} = kI^n \quad (2.2)$$



Şekil 2.11 Proteinlerde aromatik amino asitlerin ve onların kalıntılarının iyonizasyon yolları: 1-keyfi bir viskozite. UV-ışın şiddeti 10 mW' dan büyüktür; 2-küçük viskozite. UV-ışının keyfi bir şiddeti; 3-büyük viskozite. UV-ışının keyfi bir şiddeti (Mamedov vd., 1999)

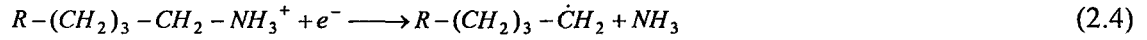
Eğer UV-ışın kaynağı sürekli ışınlamaya ve küçük şiddete sahipse, 77 K' de iyonizasyon süreci iki kuantumlu olur. Bu sırada ikinci kuantı yutan, aromatik amino asit kalıntılarının uyarılmış triplet seviyeleridir. Sıcaklık arttıkça sistemin viskozitesi azalır ve süreç bir kuantumlu olur. UV-ışın kaynağının şiddeti arttıkça (UV lambasından impuls lazerlerine geçtikçe) aromatik amino asit kalıntılarının birinci singlet seviyesi önemli olabilir ve doyma olayı gerçekleşebilir. Bu durumda, daha yüksek uyarılmış singlet seviyelerinin dolması ve bundan sonra da iyonizasyonu oluşabilir. Örneğin, triptofanın birinci uyarılmış singlet seviyesinin yaşama süresi 10^{-9} s' ye eşit olabilir. Eğer uyarıcı impulsun devam süresi "intercombination conversion" süresinden düşük ise o zaman impulsun etkilediği sürede triplet seviye dolamaz ve fotoiyonizasyon süreci yalnız singlet seviye ile oluşur.

Sonuçta, UV-ışınlarının etkisi altında, proteinlerde iyonizasyonun ilk aşamasının fotokimyasal etki olduğu söylenilebilir. Bu sırada iyonizasyon, serbest elektronun ve aromatik amino asit kalıntısının katyon-radikalinin meydana gelmesine neden olur. Şekil 2.12' de elektronun protein molekülü ile 77 K' de gerçekleştirdiği reaksiyonların şeması gösterilmiştir. Şekil 2.12'den görüldüğü gibi elektron peptid bağlarının hem (-C-O-) karbonil grupları, (-S-S-) disülfüt ve (-SH-) sülfühidril grupları, lizin ve argininin (NH_3^+) amin grupları, hem de son (-COO⁻) karboksil grupları tarafından tutulur.

250 K' e kadar sıcaklık arttığında hem -RS' radikalının hem de ESR spektrumunun yapısı değişir ve meydana gelen yeni radikal ışıktan etkilenmez ve polikristalin proteinlerde 300K' e kadar kararlıdır.

Sistein kalıntısı grubundaki -SH da elektron alıcısı rolü oynar. Bu sırada -S $\dot{H}$ anyon radikali $\lambda=340-450$ nm aralığındaki ışının etkisi altındayken, sıcaklık 150K'ne kadar arttığında yapı değişikliklerine uğrar, bu ise ESR spektrumunun değişmesi sayesinde gözlenir.

Lizin ve arginin tipli amino asit kalıntılarını içeren proteinlerde ise NH₃⁺ grubu tarafından elektronun kapılma olasılığı daha yüksektir. Bunun sonucunda, 77K'de aminsizleşme ve R-(CH₂)₃- $\dot{C}H_2$ radikali meydana gelir:

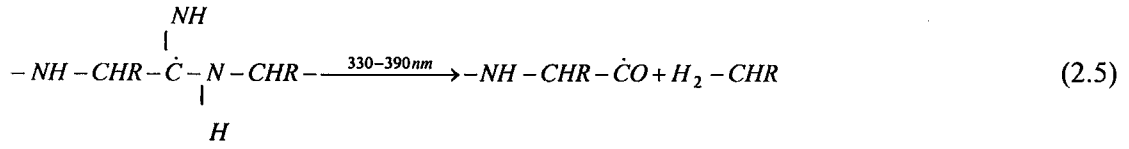


Sonuç olarak, proteinlerin yapısında var olan kromofor gruplarının soğurulma aralığında, 77 K'de UV ışınlanmanın etkisi altında, kromofor gruplarının iyonlaştığı ve katyon-radikallerinin meydana geldiği gözlenir. İnjekte edilmiş elektronlar ise biyopolimerin farklı grupları tarafından yakalanarak anyon-radikallerini oluştururlar. Bu sırada, 77 K' de katyon ve anyon-radikallerinin ışın soğurma aralığında ışının etkisi, bu radikallerin dönüşüme uğramasına ve diğer radikallerin oluşmasına neden olur. Bu söylenenleri ayrı ayrı dış faktörlerin etkisi altındaki ipek fibroini ve yün keratini için inceleyelim.

2.3.2 Fotoliz

Yukarıda söylediğimiz gibi, UV-ışınlarının etkisiyle polimerlerde ve biyopolimerlerde serbest radikaller oluşur ve bu da moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirir. Bu sırada iyon-radikali ve elektron oluşur. İyon-radikali $\Delta H_m=1.8-2.4$ mT ve $g \approx g_e$ olan singlet sinyale neden olur. Protein molekülünün UV-ışınını soğurmayan diğer kısımlarında yerleşmiş

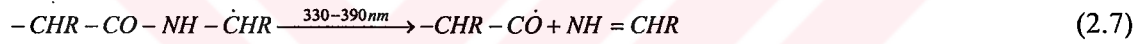
çiftlenmemiş elektron ise iyi ayırt edilemeyen dublete neden olur. Peptid grubunun (-C-NH-) bu radikalleri R₂ olarak adlandırılır ve peptid bağının karbonil gruplarına elektronların birleşmesinden ortaya çıkarlar. Amidlerde ve peptidlerde oluşan bu R₂ radikalleri de $\lambda=330-390$ nm aralığındaki ışıktan etkilenir ve



reaksiyonunda $-\text{CHR}-\dot{\text{C}}\text{O}(\text{R}_3)$ asil radikallerini oluşturur. R_3 radikalleri de $\lambda > 520$ nm ışıktan etkilenir ve aşağıdaki reaksiyon meydana gelir:



Gerçekten de ESR ölçümlerinde $\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{HR}(\text{R}_4)$ 'ın yapılaşmış spektrumu, $\dot{\text{H}}$ 'e uygun olan ve ince yapısı 51.0 mT olan dublet ESR spektrumu gözlenir. R_4 radikalleri de $\lambda = 330-390$ nm aralığındaki ışının etkisiyle aşağıdaki foto reaksiyonlara katılırlar:



Sonradan, $\lambda > 520$ nm ve $\lambda = 330-390$ nm aralığındaki ışınla ard arda ve defalarca ışınlanırken tüm bu söylediğimiz radikaller, yukarıda belirttiğimiz reaksiyonlar sonucunda ışıktan etkilenmeyen R_5 radikaline dönüşürler, ancak bu radikalın doğası tam olarak belli değildir.

Sıcaklık 300K'e kadar artırıldığında R_2 , R_3 , R_4 , R_5 radikalleri kaybolur ve dublet spektrumuna sahip olan ve $\Delta H_m = 1.8$ mT olan dublet spektrum gözlenir ve bu spektrumun da doğası tam olarak belirlenememiştir. Bu spektrumun $(-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-)$ radikaline ait olduğu ve bu radikalın glisin kalıntısındaki C_α atomundan hidrojen atomunun kopmasıyla meydana geldiği söylenir. Diğer bir düşünceye göre bu sinyal, elektronun peptid bağındaki karbonil grubuna ait oksijene, yerleşmesiyle oluşmaktadır :



Sıcaklık 300K'e kadar arttığında proteinlerin 77 K'deki γ -ve UV- ışınlanmasına ait spektrumların şeklinde hiçbir değişiklik olmaz ve bundan dolayı her iki sinyalin 300K'deki doğasının 77 K'deki ile aynı olduğu söylenebilir.

2.3.3 Mekanik parçalanma

Sentetik polimerlerin ve biyopolimerlerin yıpranmalarının ve parçalanmalarının bir türü de mekaniktir. Bu, valsleme, frezeleme, kırma vb. işlemler sonucunda meydana gelir ve yukarıda belirttiğimiz kaynaklara göre zincire benzer serbest radikalli reaksiyon mekanizmasıyla oluşur. Bu sırada ilk etki polimer zincirinde ve kalıntılarında kimyasal bağın kırılmasıdır. Her bir kırılmada iki tane son serbest radikal oluşur. Bundan sonra ikincil reaksiyonlar (serbest değerliğin taşınması, rekombinasyon, radikallerin çevresindeki moleküllerle karşılıklı etkileri vb.) oluşur. Vinil yapılı polimerlerin parçalanma sürecinde 77 K' de polimer zincirinin kırılması sonucunda $-\dot{C}XY-CH_2$ ve $-CH_2-\dot{C}XY$ radikalleri oluşur. Bu radikaller çok yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptirler ve kolayca foto reaksiyon oluştururlar. Sonuçta, radikallerin rekombinasyonu meydana gelir. Bir çok araştırma yapılmasına rağmen, bu süreçlerin mekanizmaları (yani elektron göçü ve serbest radikallerin yok olması) tam olarak belli değildir. Yapılan araştırmalara göre (Kayuşin vd., 1970, 1973, 1976; L'vov vd., 1979), proteinlerin mekanik parçalanma süreçlerinde serbest radikaller oluşur ve bu sırada proteinin yapısında sülfürün olması 77K'de triplet gözlenmesine neden olur. Parçalanma süresini ve sıcaklığı artırdığımızda, ilkin radikaller dublet spektrumuna sahip ikincil radikallere dönüşürler. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu radikaller yok olurlar.

Uzun süre, proteinlerin parçalanması sırasında meydana gelen radikallerin doğası belli değildi. Daha sonra doğal ipeğin mekanik parçalanması sırasında gözlenen ESR spektrumlarının, $N-C_\alpha$ ve $C_\alpha-C$ bağlarının kırılması sonucunda oluşan $\dot{C}HR-CO-$ ve $-NH-\dot{C}HR$ radikallerine ait olduğu bulundu (Zakzevskiy, 1968).

Proteinlerdeki peptid zincirinin herhangi bir bağının kırılması sonucunda iki farklı radikalın meydana geldiği biliniyordu. Fakat ESR spektrumunun, $C_\alpha-C$ ve $N-C_\alpha$ bağlarının kırılması sonucunda oluşan, yalnız bir radikale ait olduğu söylenmiştir (Dubinskaya, 1980; Zakzevskiy, 1968).

İpek fibroininin mekanik parçalanması sonucunda meydana gelen radikallerin toplanma ve yok olma kinetiklerinin mekanizmaları, termo- ve foto- reaksiyonları, globüler proteinlerde K.M.L'vov vd. (1979), fibril proteinler için ise Sh.V.Mamedov, K.M.L'vov vd. (1984a; 1984b; 1984c; 1985a; 1985b; 1985c; 1985d, 1986) detaylı olarak inceleyerek, 77 K'de $C_\alpha-C$ bağının kırılması sonucunda $(-NH-\dot{C}HR$ ve $\dot{C}O-NH-)$ radikallerinin oluştuğunu

göstermişlerdir. Fibril proteinler için bu serbest radikalli süreçlerin yukarıda söylenmiş tüm reaksiyonları tam olarak kanıtlanmıştır.

2.3.4 Sıcaklık parçalanması

Tüm polimerler yüksek sıcaklıklarda ve gerilmemiş durumda, kimyasal bağların kırılması ve düşük molekülü ürünlerin oluşması sonucunda sıcaklık parçalanmasına maruz kalırlar. Polimerlerde bu sıcaklık parçalanmasının kimyasal yönü ve kinetiği bir çok kaynakta incelenmiştir (Casale ve Porter, 1979; Edenbaum, 1992; Emanuel, 1982; Grassie, 1988; Kausch, 1987; Stevens, 1990; Tager, 1978). Sıcaklık parçalanması, zincire benzer radikalli süreçtir ve bu süreç, ana ve yandaş polimer zincirlerindeki makromoleküllerin parçalanması ile başlamaktadır. Sonraki reaksiyonlar ise kinetik zincirin devamı olarak radikal dönüşümleri (ayrıca depolimerazasyonu), reaksiyon taşınması ve radikal izomerizasyonudur.

Polimerlerde sıcaklık parçalanması, küçük aktivasyon enerjisi (E_1) olan ve farklı nedenlerden dolayı polimer zincirlerinde muhtemelen var olan zayıf kimyasal bağların kırılması ile gerçekleşmektedir. Zincirin zayıflama sebepleri, katkıların ve oksijenin C-C bağlarının kırılmasına ve oksitleşmesine neden olması, zincirlerdeki hidroperoksit gruplar, bağ kırılmasını kolaylaştıran moleküller arası gruplar, kararlılığı azaltan yandaş katılımlar vb. faktörlerdir. Bunların etkisi sonucunda bazı aktif ve aktif olmayan ürünler oluşur ve bunlar ESR, IR, kütle spektrometre yöntemleriyle gözlenirler.

Polimerin daha büyük dönüşümlerinde, yani daha dayanıklı bağların kırılması sırasındaki parçalanma, yüksek, $E_2 > E_1$ enerjisiyle oluşur. Örneğin, Polietilen(PE) için $E_1=105\text{kJ/mol}$, $E_2=230\text{kJ/mol}$, Polipropilen(PP) için $E_1=109\text{kJ/mol}$, $E_2=294\text{kJ/mol}$ 'dür.

Polimerlerin sıcaklık parçalanması saf halde oluşmaz. Zayıf oksijen ortamında hızlanarak termo oksitleşmesi oluşur; bu da yine zincire benzer reaksiyonlarla meydana gelir ve molekül kütlelerini önemli ölçüde azaltır. Bu süreçlerde hem serbest radikal oluşur hem de rekombinasyon meydana gelir; yani hem kırılma süreçleri hem de rekombinasyon gerçekleşir. İpek fibroininin ve yün keratininin sıcaklık parçalanması ve bu süreçte oksijenin rolü kaynaklarda çok az incelenmiştir (Davidson, 1996; Millington ve Church, 1997).

Makromoleküllerin parçalanması ve daha sonra oksitlenmesi serbest radikalli süreçler olduğundan ve bunlar yapı değişiklikleri oluşturduğundan, yukarıda söylenen tüm parçalanma süreçlerinin incelenmesi için spektroskopik yöntemlerin (ESR, IR ve UV- yutulma, vb.)

kullanılması daha uygundur. Yukarıda söylediğimiz gibi bu çalışmalar 1980'li yıllarda Sh.V.Mamedov, L.P.Kayushin, K.M.L'vov vd. tarafından yapılmıştır ve 1997'den bu yana Yıldız Teknik Üniversitesi'nde devam etmektedir.

Bu bölümün sonunda birkaç önemli nokta vurgulanacak olursa:

1) İlk defa Sh.V.Mamedov vd., (Abdullayev vd., 1978, 1980; Kerimov vd., 1984; Mamedov, 1982; Şükürov vd., 1980, 1981) çalışmalarında hiçbir etki altında olmayan ipek fibroininde zayıf singlet ESR sinyali gözlemişlerdir ve bunun 'doğal' serbest radikallere ait olduğunu söylemişlerdir. Fibroin makasla parçalanırken ESR sinyalinin şiddeti iki defa artmıştır. Bu sonuçtan dolayı, bu araştırmacılar, bu basit singletin ilk radikallerin dönüşümü sırasında (yalnız mekanik parçalanma süreci için) oluşan ikincil radikallerden dolayı olduğunu belirtmişlerdir. O zamanki spektrometrelerinin hassasiyeti düşük olduğundan bu olay tam olarak incelenememiştir. Sonuçta bu radikaller ipek elyaflarının sentezi ve sarılması sırasında kusurların meydana gelmesinden oluşur. Bu olay yün keratini için bu güne kadar hiç incelenmemiştir. Daha sonra farklı etkiler altında (UV ve mekanik parçalanma) ipek fibroinindeki ve yün keratinindeki serbest radikaller (Aslanov vd., 1989, 1995; Bakirov vd., 1981, 1985; Gasimov vd., 1989, 1990, 1991, 1992, 1994, 1995; Kerimov vd., 1982, 1985a; 1985b; L'vov vd., 1984a; 1984b; 1984c, 1985a; 1985b; 1985c; 1985d, 1986; Mamedov vd., 1982, 1985, 1986a; 1986b; 1986c; 1986d, 1987a; 1987b, 1988, 1989, 1992a; 1992b, 1997, 1998a; 1998b; 1998c; 1998d, 1999a; 1999b) çalışmalarında detaylı olarak incelenmiştir. Bu durumda ESR sinyallerinin çok bileşenli ve karmaşık bir spektruma sahip olduğu ve oda sıcaklığına geçtikçe bu spektrumun singlet spektruma dönüştüğü gözlenmiştir.

2) Farklı yazarlar ipek fibroinindeki ve yün keratinindeki serbest radikalli süreçleri incelemişler fakat bu süreçlerin aynı örneklerde ısı dönüşümleri ve dinamik mekanik özelliklerine bağlılığını incelememişlerdir (Church ve Millington, 1996; Davidson, 1996; Ratnapandian vd., 1998; Tsukada vd., 1998). Bazı yayınlarda dinamik-mekanik özellikler çözeltilerde incelenmiş ancak bunların serbest radikalli süreçlerle ilişkileri araştırılmamıştır. Bu doğrultuda ilk defa Sh.V.Mamedov vd. tarafından araştırmalar yapılmış (Abdullayev vd., 1978; Bakirov vd., 1981; Kerimov vd., 1984, 1985; Mamedov, 1982) fakat henüz sonuçlandıramamıştır. Özellikle yün keratini için çok az inceleme yapılmıştır.

3) Literatürde, önemli kısımları fibroin (ipek, %80-85) ve keratin (yün, %40-50) olan malzemelerin, sıcaklığın, UV-ışınlarının ve nemin etkisi altında yıpranmasının genel bir olay olduğu söylenilir. Fakat ne serbest radikalli reaksiyonlara ne de dinamik-mekanik yıpranma

özelliklerine farklı oranlardaki nemin etkisi hiç incelenmemiştir. Bu konu, farklı pigmentlere sahip yünler için araştırılmamıştır. Diğer taraftan bu olaylar UV-ışınlarının ve nemin, ayrı ayrı ve aynı anda etkileri için de incelenmemiştir.

Bu üç genel sonuç ipek, yün ve onların temelindeki ürünler endüstrisinde, malzemelerin kararlılığı ve yıpranma özelliklerinin önceden söylenebilmesi açısından çok önemlidir.



3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Deneysel Yöntemler

3.1.1 Elektron spin rezonans (ESR)

Atomlar ve moleküller, her biri bir enerjiye karşılık gelen kesikli seviyelere sahiptirler. Spektroskopi, bu enerji farklılıklarının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır. Bu bilgiyle, incelenen malzemenin kimliği, yapısı ve dinamiği hakkında fikir sahibi olunabilir.

Enerji farklılıkları ΔE , elektromanyetik radyasyon absorpsiyonu ile arasındaki $\Delta E = h\nu$ ilişkisi sayesinde ölçülebilir. Enerji absorpsiyonu, düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine geçişe sebep olur. Enerji absorpsiyonunun olduğu frekans, seviyelerin enerji farklılıklarına karşılık gelir. ESR spektroskopisinde, incelediğimiz enerji farklılıkları ise, numunedeki çiftlenmemiş elektronların ESR spektrometresinde oluşturulan dış magnetik alanla etkileşmesinden dolayıdır. Bu etki Zeeman Olayı olarak bilinir.

Çiftlenmemiş spinleri olan, yani μ manyetik momentine sahip sistemler B manyetik alanına girdiklerinde, manyetik moment alan eksenini etrafında Larmor frekansına uygun frekansla dönerler:

$$\nu_L = g \frac{e B}{4 \pi m_e} \quad (3.1)$$

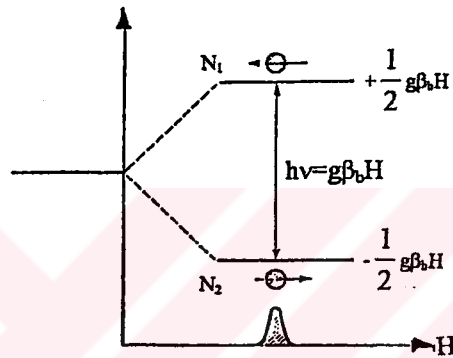
Burada e -elektronun elektriksel yükü ($1.6 \cdot 10^{-19}$ Coulomb), m_e -elektronun kütlesi ($9.1 \cdot 10^{-31}$ kg), B-sabit manyetik alan indüksiyonu, g-Landé faktörü olarak adlandırılır. Dış elektriksel ve manyetik alanların etkisine maruz kalmayan serbest elektron için

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S_s(S_s+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.2)$$

dır. Burada, J- yörüngesel ve spin açısal momentumlarının vektörel toplamı, L-yörüngesel açısal momentum, S_s -spin açısal momentumudur. Saf spin açısal momentumu için $g=2$, saf yörüngesel momentumu için ise $g=1$ 'dir.

Bu çalışmada, fibrilyar biyopolimerlerde (ipek fibroini ve yün keratini) elektron spin rezonansına nemin, sıcaklığın ve UV ışınlarının etkileri hakkında yapılan çalışmaların sonuçları verilecektir. Polimerlerde ve biyopolimerlerde, serbest radikaller için $l=0$ seviyesi diğer seviyelerden çok uzakta olduğundan, hamiltoniyende bulunan bütün ek kısımları göz önüne almayabiliriz ve böylece spin $\pm \frac{1}{2}$ hali için, spin rezonansı şartı $h\nu=g\beta_b H$ olur. Burada H , gauss ile ifade edilen dış manyetik alandır.

Elektron, bir magnetik momente sahiptir ve magnetik alan doğrultusunda yönlendiğinde düşük enerji seviyesine, zıt yönlendiğinde ise yüksek enerji seviyesine sahip olacaktır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 ESR'in gözlenme şartı (dış manyetik alanın etkisi ile çiftlenmemiş elektronların enerji seviyeleri parçalanır. Rezonans şartı $h\nu=g\beta_b H$; serbest elektronlar için $\nu=2.8 \times 10^6$ Hz) (Ingram, 1969)

Magnetik alan, iki spin seviyesinin enerji farklılığını, radyasyonun enerjisine denk gelecek şekilde ayarladığında, “absorbsiyon piki” meydana gelir. Bu alan, “rezonans alanı” olarak adlandırılır. Rezonans alanı, bir bileşiğin kimliğini belirlemede önemli rol oynar.

Spin rezonansı spektrumunun bazı parametreleri, maddenin yapısına, çiftlenmemiş elektronların yerleştiği atom ve molekül gruplarına, bunların çevresine vs. bağlıdır; yani bu parametreleri ölçerek maddenin özellikleri hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Bu parametrelerden en önemlileri spektrum çizgisinin şiddeti (I), çizgi genişliği (ΔH veya ΔH_m) (yutulma spektrumunda çizginin diferansiyel şekli için ise pik genişliği) ve g -faktördür.

Kısaca, ESR spektrumları polimerlerin kimyasal yapısı, serbest radikalli reaksiyonlar, yıpranma mekanizmaları vs. hakkında önemli bilgiler verir. Diğer taraftan, eğer polimerde serbest radikallerin konsantrasyonu ve konsantrasyonun değişimi tayin edilirse, polimerin yıpranma hızı, dinamik-mekanik özelliklerin kötüleşmesi, vs. incelenebilir.

Rezonatörün manyetik alanına yerleştirilen ve ESR spektrumu kaydedilen paramanyetik parçacıkların konsantrasyonu aşağıdaki denklemle bulunur (Blyümenfeld, 1962):

$$N = N_0 \frac{I(\Delta H_m)^2}{I_0(\Delta H_{om})^2} \quad (3.3)$$

burada, N ve ΔH_m incelenen örnekte spinlerin konsantrasyonu ve çizginin pik-pik genişliği; N_0 ve ΔH_{om} standart maddede spinlerin konsantrasyonu ve çizginin genişliği, I ve I_0 ise örnek ve standarttaki ESR çizgisinin şiddetidir. Çağdaş spektrometrelerde bu parametrelerin bazıları otomatik olarak hesaplanmaktadır.

3.1.2 Polimerlerin yıpranma mekanizmaları ve dinamik-mekanik özelliklerini ölçme yöntemleri

Cisimlerin spesifik özellikleri olarak belirlenen kararlılık özellikleri hakkında birçok teori geliştirilmiş ve geliştirilen her teori, bir öncekini tamamlamıştır. Katı cisimlerin kararlılığını değerlendiren ilk yöntem, teorik hesaplama yöntemidir. Ayrıca maddenin kristal örgüsünün enerji değeri kullanılarak kırılma dayanıklılığı da hesaplanmıştır. Fakat bulunan teorik değerler, deneysel değerlerden çok büyük çıkmıştır; örneğin yemek tuzu (NaCl) için $19.6 \cdot 10^8$ N/m² bulunmuştur ve bu gerçek değer olan $5.2 \cdot 10^6$ N/m²'den 400 kere fazladır.

1920'li yıllarda Griffith tarafından camlar için yıpranma ve parçalanma teorisi verilmiştir ve bu teorisin farklı yapıya sahip cisimler için de geçerli olabileceği kanıtlanmıştır. Griffith'in teorisine göre, maddelerde varolan kusurlu yapılar nedeniyle, teorik ve deneysel sonuçlar önemli ölçüde farklı olmaktadır. Griffith'in düşüncesine göre çatlakların uzunluğu küçükse, parçalayıcı gerilimin değeri büyük olur. Bu sırada çatlakların sonundaki gerilim, örnekteki ortalama gerilimden büyük olduğundan, yani çatlak sonunda gerilimin toplanması durumunda, malzemede parçalanma (kırılma) oluşur. Bundan sonra yapılan bir dizi deneyin sonuçları, Griffith'in maddenin parçalanması sürecinde çatlakların rolü teorisini kanıtlamıştır. Griffith aynı zamanda kararlılığın yüzey enerjisine bağlılığını da belirlemiştir:

$$\sigma_p = \sqrt{2E\gamma / \pi\ell} \quad (3.4)$$

burada σ_p parçalanma gerilimi, E -Young modülü ya da esneklik modülü, ℓ -çatlakların uzunluğu, γ -parçalanma yüzeyinin birim alanını oluşturmak için gerekli olan enerjidir. Bu

denklem anorganik camlar için net olarak uyarlanır, fakat diğer malzemeler için, özellikle polimerler için önemli sapmalar olabilir. Deneysel ve teorik olarak bulunmuş yüzey enerjileri (γ) birbirinden önemli ölçüde farklıdır. Bunun nedeni, hesaplama sırasında mecburi ve yüksek esneklik deformasyonlarının göz önüne alınmaması, polimerlerin ve diğer malzemelerin deformasyonunun relaksasyon karakterinin dikkate alınmamasıdır. Neticede Griffith teorisinin önemli dezavantajı, hesaplamalarda yalnız tek tip deformasyonu, yani esnek deformasyonu göz önüne alması, diğer mekanik kayıpları ve sürecin zamana bağlılığını ihmal etmesidir.

Maddenin kararlılık özellikleri hakkındaki teorik çalışmaların sonraki aşaması, istatistik teorisinin gelişmesi ile olmuştur. Bu teoride katı cisim, kusurların dağıldığı sürekli bir ortam gibi düşünülmektedir. Bu kusurların dağılımı homojen değildir ve bunlar hem cismin hacminde hem de yüzeyinde düzgün dağılmamışlardır. Sonuçta örneğin parçalanması en "etkili" kusurlarda oluşur. Bundan dolayı aynı tür polimerler için örneklerin kararlılık özelliklerinde büyük farklılıklar gözlenir; bu da incelenen malzemenin yapısının farklılığı nedeniyledir.

Bu düşüncelere dayanarak kararlılık özelliklerinin istatistik teorisi geliştirilmiştir (Kausch, 1987; Regel vd., 1974; Zhourkov ve Narsulaev, 1953; Zhourkov ve Sanfirova, 1955). Bu teorinin temel anlamı, aynı tür cisimlerde bile, farklı doğada ve farklı derecede tehlikeye sahip kusurların mevcut olmasıdır. O zaman aynı maddenin incelenen örnekleri, farklı tehlikedeki kusurlara sahiptirler. Örneğin kararlılık, en tehlikeli kusurla tayin edilir.

Bu teoriyi incelemeden önce yıpranma ve parçalanma mekanizmalarında kullanılan bazı önemli terimleri açıklayalım: İlk olarak, yapılan incelemelerde deformasyon eğrilerinden parçalanma geriliminin değeri olarak, polimer örneğinin kırılma anındaki "sınır gerilimi" bulunur. Bu terim, polimer örneğinin bütünlüğünün veya sürekliliğinin kaybolmasına neden olan (kırılma ve kopma) normal ya da teğet gerilimin kritik (sınır) değerini göz önüne alır; bu yüzden düşük gerilimlerde parçalanma oluşmaz.

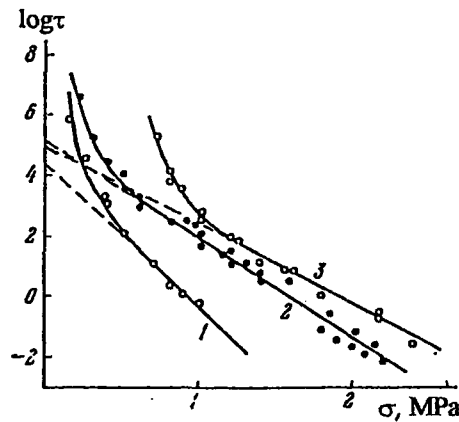
Yukarıda söylenildiği gibi, parçalanma sürecinin karakterine bu yönden yaklaşmak doğru değildir; çünkü çok küçük gerilimlerde bile yük büyük hızla ve uzun süreli etki ettiği zaman madde parçalanabilir. Bu, parçalanma mukavemetinin, yükün etki süresine bağlılığını gösterir.

Statik yükleme sırasında kararlılığın zamana bağlılığına malzemenin statik yorulması, dinamik yük etki ederken kararlılığın zamana bağlılığına ise malzemenin dinamik yorulması denir. Çoğu zaman bu iki terim birleştirilerek "malzemenin yorulması" olarak adlandırılır ve bütün malzemelerin deformasyonu sırasında gözlenir. Buna bağlı olarak dayanıklılık tanımlanmıştır.

Dayanıklılık, örneğe yükün etki etme anından onun kırılması anına kadar olan süreye denir. Bu, bütün malzemelerin kararlılık özelliklerinin temel karakteristiğidir. Dayanıklılığın kullanılma şartlarına bağlılığını incelemek, parçalanma sürecinin fiziksel özelliklerini araştırmak gerekir. Polimer malzemelerinin dayanıklılığının sistematik incelemesi, Zhourkov ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır (Aleksandrov ve Zhourkov, 1993; Kausch, 1987; Regel vd., 1974; Zhourkov ve Narsulaev, 1953; Zhourkov ve Sanfirova, 1955). İlk deneyler, polimer malzemelerinin statik yükleme şartlarındaki dayanıklılığına aittir. Yükleme gerilimi öyle seçilmelidir ki incelenen malzemelerin dayanıklılığı 10^{-13} - 10^5 s arasında değişmelidir. Bu deneylerden dayanıklılığın (τ) logaritmasının gerilime bağlılığının

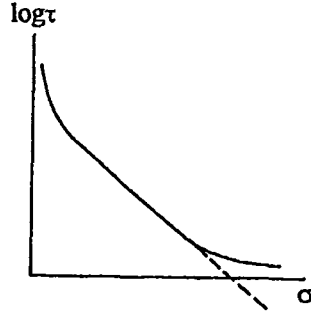
$$\tau = Ae^{-\alpha\sigma_p} \quad (3.5)$$

denklemini ile tayin edilen bir doğru olduğu belirlenmiştir. Burada σ_p -parçalayıcı gerilim; A ve α maddenin doğasına bağlı olan sabitlerdir. Görüldüğü gibi, bu deneyler Griffith teorisinden bulunmuş denkleme uygundur. Diğer taraftan, $\sigma_p \rightarrow 0$ olduğunda (küçük yüklerde), doğru kesin olarak yukarı eğilir ve asimptotik olarak ordinat eksenine yaklaşan bir eğriye çevrilir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Küçük yük aralığında $\log\tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı 1) AgCl-200°C, 2) Al-400°C, 3) PMMA-70°C (Tager, 1978)

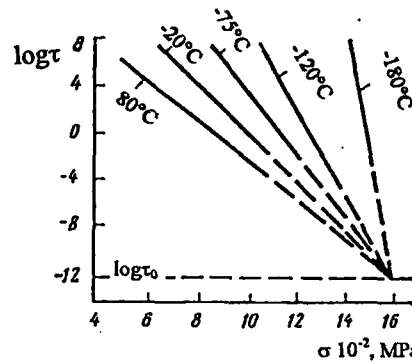
Bu doğal haldir; aksi takdirde dış gerilim olmadığında cisim kendi kendine parçalanabilir ki bu da doğru olamaz. Yapılan çok sayıda deney bunu kanıtlamıştır ve bütün malzemeler için bunun doğru olduğu gösterilmiştir. Bu tür eğim, yüksek gerilimlerde de oluşmalıdır. Çünkü katı cisimlerde esnek dalgaların taşınma hızı sınırlıdır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Sabit sıcaklıkta $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı (Tager, 1978)

Yukarıda söylenenlere rağmen, büyük bir gerilim altında, çok küçük ve çok büyük gerilim değerleri dışında, $\log \tau = f(\sigma)$ bağlılığı doğrusal olarak kalır ve polimer fiziğinde deneyler bu aralıkta yapılır. Bu çalışmada tüm deneyler ve yıpranma mekanizmaları, bu doğru orantılılık aralığında incelenecektir. (3.5) denklemi, bu şekilde ilk olarak Griffith, Aleksandrov ve Zhourkov tarafından verilmiş ve aşağıda belirtilen çağdaş haline (3.6 denklemi) Zhourkov tarafından geliştirilmiştir.

Dayanıklılığın gerilime lineer bağlılığı çok geniş sıcaklık aralığında geçerlidir (Şekil 3.4). Sıcaklık düştükçe doğrunun eğimi artmaya başlar; yani A ve α daha büyük değerlere ulaşır. Şekil 3.4'den görüldüğü gibi, $\log \tau = f(\sigma)$ bağlılığı çok küçük sıcaklıklarda kesin olarak bir doğru ile ifade edilir. Yani, σ 'nın çok küçük değişimleri $\log \tau$ 'yu çok büyük değerlere getirir. Kırılmanın ani olarak oluştuğu varsayılır; bundan dolayı kararlılık sınırı ve kritik parçalanma düşünceleri meydana çıkmıştır.



Şekil 3.4 Farklı sıcaklıklarda kapron için $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı (Tager, 1978)

Çok sayıda deneysel incelemelerinin sonucunda Zhourkov, yıpranma ve parçalanma sürecinin kinetik (yani sıcaklığa ve zamana bağlı) bir süreç olduğunu söylemiş ve parçalanma gerilimi (σ_p), yük altında olan malzemenin dayanıklılığı (τ -yaşama süresi) ve mutlak sıcaklık (T) arasındaki ilişkiyi gösteren aşağıdaki denkleme ulaşmıştır:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{k T}} \quad (3.6)$$

Burada U_0 -kimyasal bağın kırılma aktivasyon enerjisi, τ_0 -atomların denge durumu etrafındaki titreşim periyodu ve γ -yapıya bağlı olan parametredir. (3.6) denklemi Zhourkov denklemi olarak adlandırılır. Bu denklem sadece deneysel ilişkiyi göstermez, aynı zamanda derin bir fiziksel anlama da sahiptir. Gerçekten de bu denklemi,

$$\tau_{\text{efektif}} \approx \frac{1}{\nu_0} e^{\Delta U / k T} \quad (3.7)$$

Boltzmann-Frenkel denklemi ile karşılaştırdığımızda bu anlam tam olarak açıklanmaktadır. (3.7) denkleminde τ_{efektif} -keyfi aktivasyon süreçlerinin efektif süresi, yani atomların aktivasyon engelini aşması için gerekli olan süredir, ν_0 -katı cisimlerde atomların denge durumu etrafında sıcaklık titreşimlerinin frekansıdır ve 10^{13} s^{-1} 'e eşittir, kT -bu tür sıcaklık titreşimlerinin ortalama enerjisidir ve ΔU -atomlar arasındaki karşılıklı etkilere bağlı olan potansiyel kuyusudur.

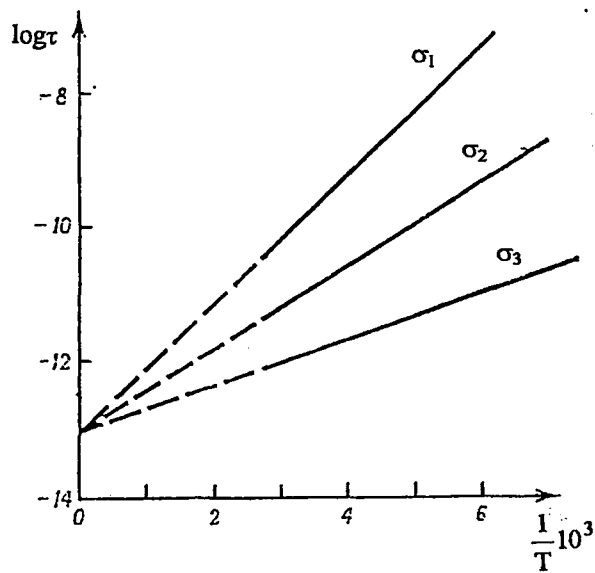
Aktivasyon engellerini bütün atomlar değil, yalnız $kT \gg \Delta U$ koşulunu sağlayan atomlar, yani fazla kinetik enerjiye veya ısı enerjisinin atomlarda homojen dağılmaması nedeniyle varolan "fluktasyon enerjisine" sahip atomlar aşabilir.

$\tau_0 = 1/\nu_0$, katı cisimlerde atomların ısısal titreşimlerinin süresidir ve birçok katı cisim için, özellikle polimerler için, $\tau_0 = 10^{-12} - 10^{-13} \text{ s}$ 'dir. Bunları göz önüne alarak, $U_0 - \gamma \sigma = \Delta U$ 'nun efektif potansiyel engeli olduğunu ve katı cismin parçalanma hızını tayin ettiğini, ayrıca parçalanma sürecinin zamana bağlı olan tipik aktivasyon süreci olduğunu belirtir.

Sonuçta, Aleksandrov ve Zhourkov'un teorisi genelde termofluktasyon teorisi olup, yıpranma ve parçalanma süreci bu teoriye göre kinetik bir süreç olarak gözükmemektedir; yani zamana ve

sıcaklığa bağlı bir süreçtir. Bu teoriden önce ve sonra bazı teoriler öne sürülmüştür. Örneğin, Eyring'in sel teorisinde de moleküllerin bir durumdan diğer duruma sıçrayışla geçebilecekleri ve yalnız sıcaklığa bağlı "uyarılmış" durumlardan geçmenin mümkün olabileceği gösterilmiştir (Glasstone vd., 1941). Tobolsky, Eyring'in teorisini geliştirmiş ve gerilimin bir eksen boyunca etki ettiği hali incelemiştir (Till, 1957). Bu iki teori yukarıda söylenilen Griffith-Aleksandrov-Zhourkov teorisinin temeli olmuştur. Zhourkov ve diğerleri ile aynı zamanda Bueche, polimerlerin ve metallerin parçalanmasında ana kimyasal bağların kırılmasının en önemli rolü üstlendiğini göstermiş ve camsı geçiş sıcaklığından düşük sıcaklıklarda bazı maddeler için yukarıdaki denklemin geçerliliğini kanıtlamıştır (Bueche, 1957a; 1957b, 1958). Bir kaç yıl sonra Hsiao ve Kausch (Kausch, 1987), yönlenmiş polimerler için bu teoriyi yeniden geliştirmişler ve Zhourkov ve Bueche'nin kinetik kavramı ile ve Hsiao'nun (Hsiao 1959; Kausch ve Hsiao, 1968; Kausch, 1970) anizotrop katı cisimlerin deformasyon teorisini birleştirmişlerdir. Fakat bu teoride moleküller arası karşılıklı etkiler göz önüne alınmamış ve yalnız mekaniksel özelliklerin yönelim ve bir eksenli esnek elementlerin özelliklerine bağlı olduğu kabul edilmiştir.

Polimerlerin yıpranma ve parçalanma süreçlerini açıklamaya çalışan teorilerin bir kaçını kısaca gözden geçirdik. Fakat, çağdaş polimer fiziğinde yine de Zhourkov'un yukarıda açıklanmış termofluktasyon kinetik teorisi daha çok geçerlidir. Bu sebepten biz (3.6) denklemini kullanacağız. Bu denklemdeki parametrelerin fiziksel anlamlarını aşağıda geniş olarak inceleyelim: Genelde polimerlerin kararlılık parametrelerinin bulunması için polimer örneklerinin farklı gerilim ve sıcaklıklardaki dayanıklılığı incelenir.



Şekil 3.5 Farklı σ değerleri için ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$), $\log \tau$ 'nin sıcaklığın tersi ile değişimi (Tager, 1978)

Aynı zamanda, $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağılılığı da araştırılır (Şekil 3.4). $\log \tau$ 'nın $1/T$ 'ye bağılılığında doğrular elde edilir ve extrapole edildiklerinde, ordinat ekseninde, "kutup" denilen noktada kesişirler (Şekil 3.5).

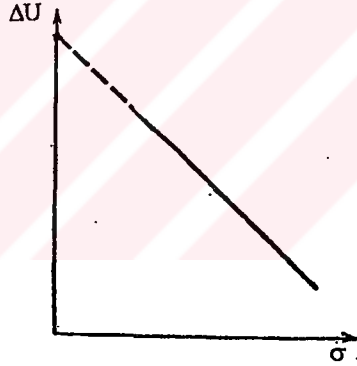
Gerçekten de bu doğru çizgilerin denklemi (3.6) denkleminin logaritması alınarak bulunabilir,

$$\log \tau = \log \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma \sigma}{2.303 k T} \quad (3.8)$$

$\log \tau_0$ -bu doğruların ordinat eksenini kestiği değerdir ve gerçekten yukarıda söylenilen değeri verir ($\log \tau_0 = -13$; $\tau_0 = 10^{-13} \text{ s}$ ve $U_0 = 10^{13} \text{ s}^{-1}$). Bu doğru çizgilerin eğiminden ΔU 'yu bulabiliriz (bunun değeri σ küçük oldukça, daha büyük olur).

$$\Delta U = U_0 - \gamma \sigma \quad (3.9)$$

denklemden anlaşılacağı gibi, ΔU 'nun σ 'ya bağılılığı da bir doğru olacaktır (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 Kırılmanın ilk aktivasyon enerjisi için kullanılan ΔU 'nun σ 'ya bağılılığı (Tager, 1978)

Bu doğru, ordinat ekseninden U_0 'a eşit olan bir değer ayırır ve onun apsis eksenini ile oluşturduğu açının tanjantı γ 'yı verir. Sonuçta, $\log \tau$ 'nin σ 'ya ve $1/T$ 'ye bağılılığını gösteren grafiklerden polimerin kararlılık özelliklerinin tüm parametrelerini- yaşama süresi τ ve τ_0 , ilk kırılma aktivasyon engeli U_0 -ve yapı parametresi γ 'yı tayin ederek polimerin yıpranma ve parçalanma mekanizması incelenebilir.

Kararlılık parametrelerinden olan γ 'nın fiziksel anlamı aşağıdaki gibi açıklanabilir: $\gamma \sigma$ cismin kırılması sırasında dış kuvvetlerin yaptığı iştir. Eğer, atomlar arasındaki bağın

kırılması, onların merkezleri arasındaki mesafe iki kat olduğunda (yani atomlar onların çapları mesafesine (ℓ) ayrıldığında) meydana gelirse, bu sırada kırılmaya harcanan iş

$$\gamma \sigma = f_a \ell \quad (3.10)$$

olur; burada f_a - her bir atomu etkileyen kuvvettir. Eğer yük kesit alanında olan bütün atomlar arasında homojen dağılmışsa, o zaman her atomu etkileyen kuvvet $\sim \sigma \ell^2$ olur. Bu sırada

$$\gamma \approx \ell^3 \approx V_a \quad (3.11)$$

Burada V_a - atomun hacmidir.

Gerçekten de γ 'nın birimi hacim birimidir, çünkü U_0 (N.m) ile, σ ise Pa ile ölçülür. γ 'nın farklı malzemeler için değeri V_a 'dan 10-100 defa büyük olabilir. Bu, yükün maddede homojen olmayan dağılımını gösterir. Kırılma yerlerinde etkili olan yük, cisimdeki ortalama yükten önemli derecede büyüktür. Bunun sonucunda γ/V_a "yüksek gerilimler parametresi" olarak adlandırılır. Bu tür yüksek gerilimler gerçek katı cisimlerde her zaman mevcut olan homojensizliğe bağlıdır. Bu homojensizlikler atom ve atomlar arası mesafelerden önemli ölçüde büyük olabilir ve bundan dolayı buna, aşırı atom veya aşırı molekül kategorisine ait parametre denilir.

Sonuçta γ parametresi cismin yapısı ile ilişkilidir ve değeri, örneğin ısı işlemi, yönelim (oryantasyon), plastifikasyon vs. süresinde malzeme yapısının değişmesi ile değişir. Buna göre γ yapıya bağlı parametre olarak adlandırılır. Eğer (3.6) denklemini σ_p 'ya göre çözersek aşağıdaki sonucu buluruz:

$$\sigma_p = \frac{U_0}{\gamma} \left(1 - \frac{RT}{U_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0} \right) \quad (3.12)$$

bu bağıntıdan, U_0 ve γ 'nın kırılma gerilimine etkisi açıklanır: U_0 , bağ kırılma aktivasyon enerjisi büyük oldukça σ_p daha büyük olur; cismin yapısı mükemmel olduğunda ve bu yapıda yük homojen dağıldığında γ daha küçük ve σ_p daha büyük olur.

(3.6) denklemi birçok polimer için geçerlidir. Fakat sıcaklık ve gerilim aralığını büyüttüğümüz zaman, özellikle deformasyon sırasında yönelen ve yapısı değişen polimerler

için bu denklemden önemli ölçüde sapmalar meydana gelir. Bu sapmalar, örneğin, kutup noktasının kayması (yani 10^{-12} - 10^{-13} s'den kayması), bazı hallerde ise $\log \tau = f(\sigma_p)$ 'nin doğrusal değil eğrisel olması, bazen de bu çizgilerde kırılma eğim noktalarının olması gibi karakteristiktir. Bu sapmalar hem T_c 'den düşük ve hem de yüksek sıcaklıklarda oluşabilir. Örneğin bu denklem reçineler için geçerli değildir.

Yukarıdaki bilgilerle polimer malzemelerinin kararlılık özelliklerinin zamana bağlılığı açıklanabilir. Bundan dolayı kararlılık sınırı, parçalayıcı gerilim vs. gibi terimler, tam olarak geçerli değildir. Sonuçta, polimer örneğinin hangi süreden sonra parçalanacağını söylemeden, "polimer hangi yüke dayanır?" sorusuna cevap vermek imkansızdır. O halde, parçalayıcı makinalarda polimer testleri yapılırken parçalayıcı gerilim nedir? Testler sırasında polimer örneğinde gerilim yavaş yavaş artar, neticede (3.6) denklemine göre dayanıklılık, exponansiyel olarak azalır. Malzemenin τ dayanıklılığı testin süresi ile eşdeğer olduğunda örnek parçalanır, kırılır. Bu açıklamadan iki sorun ortaya çıkar: 1-parçalanmanın karakteri; 2-kırılan bağların doğası. Kısaca bu iki sorunu inceleyelim: Yapısı ve özellikleri önemli ölçüde farklı olan çok sayıda malzemelerin dayanıklılığının sistematik olarak öğrenilmesi ve kararlılık parametreleri olan U_0 , γ ve τ_0 'ın tayin edilmesi, parçalanmanın kinetik karakterli olmasını ve kararlılığın termofluktasyon teorisinin oluşmasını sağladı. Dayanıklılığın gerilime bağlılığından açıkça görülür ki parçalanma zamana bağlı, yani belli bir hızla oluşan süreçtir ve dayanıklılık parçalanma sürecinin hızının ortalama değeri ile ters orantılıdır. Diğer taraftan (3.6) denkleminde görüldüğü gibi dayanıklılık hem gerilim hem de sıcaklığa aynı şekilde bağlıdır. Yani her iki parametre exponenta üzerinde olan parametredir. Bu, yıpranma ve parçalanma sürecinde sıcaklık enerjisinin, özellikle fluktasyonun önemli olduğunu açıklar. Yani sıcaklık fluktasyonları kırılma bağ enerjisinden büyük olduğu noktada bağ kırılması meydana gelir. Dışarıdan etki eden gerilim ise bu fluktasyonların belli bir yönde toplanmasına ve kırılma aktivasyon enerjisinin azalmasına neden olur.

Bu teoremin genel sorunlarından biri de kırılan bağların doğasıdır. Eğer atom ve iyon kristallerinin kırılması söz konusu ise, o zaman atomlar ve iyonlar arasındaki bağlar kırılır. Polimerlerde ise, bilindiği gibi iki tip bağ vardır: kimyasal ve moleküller arası bağ; bunlar ise bağ uzunluğuna ve enerjilerine göre farklıdır. Bu iki bağdan yükleme sırasında hangisi daha erken kırılır?

Dayanıklılık değerlerinde kullanılarak hesaplanan U_0 , polimerler için 120-220 kJ/mol'dür; yani kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjilerine yakındır. Çoğu durumda bu değerler polimerlerdeki yapı değişmelerine bağlı değildir; fakat moleküller arası karşılıklı etkilerin değişimine bağlıdır. Buradan, önce kimyasal bağların, gerilimlerin etkisi ile gerildiği sonra termik fluktasyon ile bu bağların kırıldığı sonucu ortaya çıkar. Bu sonuç bazı yöntemlerle (IR Spektroskopi, ESR, kütle spektroskopisi vs.) kanıtlanmıştır. Bu deneylerde termoparçalanma için karakteristik olan süreçler, serbest radikallerin oluşması ve bunun sonucunda oksitleşme süreçlerinin şiddetlenmesi olarak gözlenmiştir.

Diğer taraftan, polimerlerin kararlılığı, yalnız atom ve zincirler arasındaki kimyasal bağlara değil, zincirler arası karşılıklı etkilere de bağlıdır, bu da yapıya bağlı parametre olan γ 'yı etkiler. Zincirler arası karşılıklı etki kuvvetleri büyük oldukça γ küçük olur ve yukarıdaki denklemlere göre σ daha büyük olur. Zincirler arası karşılıklı etki kuvvetleri ise zincire ait olan atomların doğasına ve zincirler arası mesafelere, yani bu zincirlerin istiflenmesine bağlıdır. Zincirler arası mesafe arttıkça, zincirler arası karşılıklı etki enerjisi kesin olarak azalır. Bu nedenle, yüksek kararlılığın sağlanabilmesi için makromoleküllerin sık istiflenmesi gerekir. Bu tür istiflenme sırasında zincirler o kadar uzun olurlar ve sık yerleşirler ki, zincirler arası kuvvetler ana zincirdeki bağ kuvvetlerinden çok büyük olabilir ve yönlenmiş polimerlerde ilk önce ana zincirdeki bağlar kırılır. Fakat eğer polimer, deformasyon sürecinde yönlenmemişse, özellikle polimerlerin yüksek esneklik durumunda, aynı zamanda hem deformasyon hem de parçalanma oluşur ve bu durum, örneğin bir kısmının diğer kısmına göre kaymasına neden olur. Sonuçta hem kimyasal hem de moleküller arası bağlar kırılabilir. Bu yüzden, bütün hallerde polimerin yıpranması ve parçalanması sırasında hangi bağların kırılabileceğini net olarak söylemek imkansızdır. Her bir özel durumda yukarıda ifade edilen ölçümleri yapmak ve sonuçları belli teoriler dahilinde incelemek gerekir.

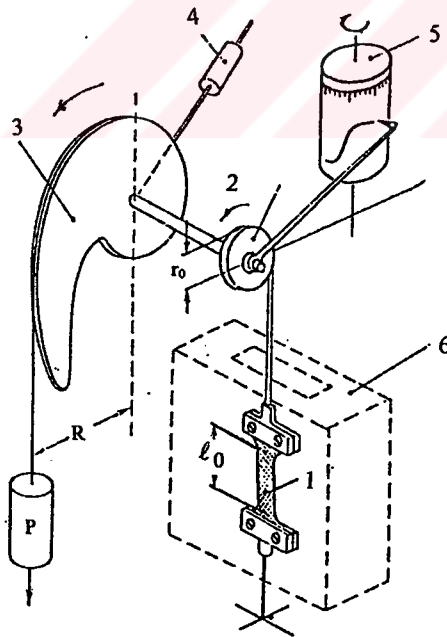
Gerçek katı cisimler için teorik kararlılık değeri, deneysel olarak bulunmuş değerden yüzlerce defa büyüktür. Bundan dolayı Griffith, gerçek cisimlerin kararlılığına, yüzeyde olan çatlakların önemli etkisinin olduğunu söylemiştir. Gerçekten de Ioffe ve diğerlerinin deneylerinde çatlak olan yüzeyin çözülmesi sonucunda kırılma geriliminin 4 MPa 'dan 1500 MPa'a kadar arttığı gözlenmiştir (Tager, 1978).

Polimer malzemelerinde mekanik etkiler sonucunda çatlamlar gözlenir. Bu çatlamlar, genellikle en gerilmiş yerlerde, örneğin birleşme yerlerinde gözlenir. Yüzeyde bu tür çok miktarda küçük çatlaklar oluşursa, o zaman bunlar ışını hem yansıtır hem de saçar. Bu sırada

yüzey bulanıklaşır ve gümüş rengini alır, buna göre de bu çatlaklara "gümüş çatlakları" adı verilir. Bu çatlaklar hem yüzeyde hem de hacimde oluşur. Bunlarda gerilmiş bağların kırılma olasılığı $e^{(U_0 - \gamma\sigma)/kT}$ 'ye eşittir ve amorf kısımlarda daha fazladır (Tager, 1978).

Yukarıda verilen denkleme göre katı cisimlerin dayanıklılığının gerilim ve sıcaklığa şiddetli bir şekilde bağlılığı, dayanıklılık ve yorulma (Creep) testlerinin otomatikliğini ve çekici gerilim ve sıcaklığın sabit değerlerinde test yapılmasını gerektirir. Aynı zamanda, çok küçük dayanıklılık için (saniyenin 1000'de biri kadar) ölçü cihazı yapılmalıdır.

Polimer malzemelerinin yük altında dayanıklılığının ölçülmesi için: hem etkileyen çekici gerilim hem de sıcaklık, ölçümler süresince sabit kalmalıdır. Gerilimin sabitliğini sağlamak önemlidir; çünkü büyük deformasyonlara sahip olan yumuşak malzemeler için çekme sırasında örneğin kesit alanı önemli derecede küçülür, sonuçta sabit yükte gerçek gerilim gittikçe artar. Bu amaç için iki tür mekanizma kullanılır: Archimedes kanununa dayanan yüzen cisim mekanizması ve manivela-tipli mekanizma. İkinci tip mekanizma daha çok kullanılır ve örnek uzarken (otomatik olarak) yük küçülür. Yani manivela mekanizmasında manivelanın kolu örnek uzarken uygun olarak azalır. Böyle mekanizmanın etki prensibi Şekil 3.7'de gösterilen şemaya uygundur.



- 1-Polimer örneği
- 2- r_0 yarıçaplı silindir
- 3-Manivela
- 4-Manivelayı dengeleyen yük
- 5-Esnekliği yazan mekanizma
- 6-İzolasyon ünitesi

Şekil 3.7 Dayanıklılığı ölçen manivela cihazının şeması (Regel, 1974)

Test edilen 1 örneği, sıkıcaçlar vasıtasıyla sıkılır ve esnek tartı vasıtasıyla 2 numaralı bloğa bağlanır. r_0 -yarıçaplı bu blok bir silindirik çubukla manivela mekanizmasına sıkı bir şekilde bağlanır. Kaldıracın profili boyunca esnek tartı gerilir ve P yükü asılır, bu da çekici rolü oynar. Polimer örneğinin uzaması sürecinde 2 bloğu, 3 manivela ile birlikte gösterilmiş eksen etrafında döner. Bu da manivelanın R kolunun küçülmesine, yani örneği etkileyen kuvvetin azalmasına neden olur. Manivelanın şekli, R kolu polimer örneğin kesit alanının değişmesine uygun olarak değişecek şekilde hesaplanarak yapılmalıdır.

Örneğin homojen deformasyonu için hacim sabit kaldığında, örneğin kesit alanı S , bağlı deformasyona bağlı olarak aşağıdaki gibi değişir:

$$S = S_0 \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (3.13)$$

Gerçekten de $V_0 = V$, $S_0 \ell_0 = S(\ell_0 + \Delta \ell) = S \ell_0 (1 + \frac{\Delta \ell}{\ell_0}) = S \ell_0 (1 + \varepsilon)$ ise $S = S_0 \frac{1}{1 + \varepsilon}$ 'dir.

Burada S_0 örneğinin ilk kesit alanı, $\Delta \ell$ mutlak uzama, ℓ_0 örneğin ilk uzunluğu, ℓ ise çekme anındaki uzunluğudur. Örneğin uzaması sürecinde sabit F 'nin etkisiyle gerçek gerilim

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} (1 + \varepsilon) \quad (3.14)$$

denklemini ile artar. Bundan dolayı, σ 'nın sabit kalması için kol, ε deformasyonu büyüdükçe

$$R = R_0 \frac{1}{1 + \varepsilon} \quad (3.15)$$

denklemine uygun olarak azalır. Burada R_0 kolun ilk uzunluğudur.

Bu tür mekanizma, çekme sırasında örneğin kesit alanı küçülürken σ 'nın sabit kalmaması durumunu ortadan kaldırır. Sonuçta, hem çekme hem de Zhourkov deneylerini kullanmakla çekmenin farklı hızlarında, gerilimlerinde ve sıcaklıklarda polimerin dinamik-mekanik özelliklerini ölçmek ve sonuçları termofluktasyon teorisi ile incelemek mümkündür. Yukarıda açıkladığımız yöntemin polimerlerin dinamik-mekanik özelliklerinin incelenmesinde en geçerli yöntem olduğunu ve bizim deneysel sonuçlarımızla uyumlu olduğunu bu çalışmada göstereceğiz.

3.1.3 Örneklerin hazırlanması ve ölçüm yöntemleri

Doğal ipek yüksek moleküllü protein olan fibroin ve serisinden oluşur. Serisin ipek elyafında yapıştırıcı madde olup kaynar, suda ve çözeltilerde kolayca çözülür ve ayrılır (Başer, 1992). Bundan dolayı doğal ipekten saf fibroin almak için, bütün fabrikalarda kullanılan çözülme yöntemi kullanıldı. Laboratuvar şartlarında (Na_2CO_3) ve (NaHCO_3) için 0.05 mol eşdeğer miktartlı çözeltilisinde ipek kurdunun kozası açılırken, alınan elyaf 30 dakika süresince kaynatılır ve bu süreçte serisin fibroinden ayrılır. Sonra fibroin, damıtık suda beş kez yıkanır ve kaynaklardan da bilindiği gibi bu süre zarfında serisin kalıntıları tamamen ayrılır. Daha sonra bu fibroin, kurutucu dolaplarda 340 K sıcaklığında cam tabaklarda sabit kütle oluşana kadar kurutulur. Bundan sonra mum ve yağlardan ayırmak için fibroin, 12 saat etilalkolde ve 12 saat petrole eterinde saklanır.

Keratin ise koyun yünlerinden (beyaz ve renkli yünler) alınmıştır. Sonuçların daha iyi karşılaştırılabilmesi amacıyla, aynı tip deneylerde aynı koyun yünleri kullanılmıştır. Sonra (2:1) oranında kloroform-metilalkol karışımında 6 saat sürekli karıştırılarak yıkanmıştır ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. 4-5 mg kütleli ipek fibroini ve yün keratini, iç çapı 2 mm olan kuartz tüplerin dibine yerleştirilmiş ve ESR ölçümleri yapılmıştır. Yün keratini ölçümlerinde fibriller, hem kavitedeki manyetik alana paralel hem de dikey yerleştirilmişlerdir. Paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun (N) sıcaklığa bağlılığının Curie Kanunu'na uygunluğunu kontrol etmek için ESR ölçümlerinin kinetiği, sıvı azot sıcaklığından (77 K) oda sıcaklığına kadar, "Bruker" firmasının ESR cihazıyla yapılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için konsantrasyon her zaman birim kütleyle hesaplanmıştır. Örneklerde nem miktarı kütle kaybına göre bulunmuştur. UV-ışınlanmasında, ışınlama dozu kaynaktan olan mesafe ile karşılaştırılmıştır. Fibroin ve keratin örnekleri su içinde farklı sürelerde (5 dakikadan 150 saate kadar) nemlendirilmiş, ardından absorbe olmamış nemi pamuklu bezle alınarak kütle farkları ölçülmüş ve sonra ise ESR spektrumları ve dinamik-mekanik özellikleri incelenmiştir. Bazı hallerde, nemlendirilmemiş örnekler, 70-100 °C aralığında fırında kurutulduktan sonra kütle farkları ölçülmüştür.

Dinamik-mekanik özelliklerin ölçülmesi için ipek ve yün elyafların çapı ($\approx 25-50 \mu\text{m}$), deformasyon özelliklerine uygun seçilmiştir ve çapın değeri elyafların birkaç yerinden ölçülerek ortalama değer olarak alınmıştır.

Dinamik-mekanik özellikler, yukarıda belirtilen polimer örneğine bir dış kuvvet etki ederken bunun çapının değişmesi sonucunda kuvveti, yani gerilimi (σ) sabit tutan manivela mekanizmasıyla (Şekil 3.7) ölçülmüştür. Deneysel sonuçlar, yukarıda söylenildiği gibi $\log \tau = f(\sigma)$; $\log \tau = f(1/T)$ ve $U = f(\sigma)$ grafikleri çizilerek incelenmiş ve bu mekanizmanın doğruluğunu göstermek için kırılmanın, ya da parçalanmanın aktivasyon enerjisi (U_0), τ_0 , yapıya hassas parametre (γ) hesaplanmıştır.

Deneysel sonuçlarda, dinamik-mekanik özelliklerine ait grafikler üzerindeki her bir nokta 5-10 ölçümün ortalama değeridir. Deneysel sonuçlarda hatalar bulunmuş ve ölçülen parametrenin ortalama değerine hatalar eklenmiştir. Dinamik-mekanik özelliklerde yapılan hata $\pm \% 1$; sıcaklıktaki hata ± 1 K ve spin rezonansı ölçümlerinde konsantrasyondaki hata $\pm \% 0.05$ dir.

3.2 İpek Fibroininin ve Yün Keratininin Dinamik-Mekanik Özelliklerine Farklı Faktörlerin (Nem, UV, Pigment ve Sıcaklık) Etkilerinin Deneysel Sonuçları

Nemlendirme iki metotla gerçekleştirilmiştir. Birinci metotla yapılmış nemlendirme aşağıdaki gibidir: Örnekler iki durumda ele alınarak nemlendirme deneyi yapılmıştır. Birinci durumda örnekler herhangi bir işlem uygulanmamıştır, ikinci durumda ise örneklerin mevcut nemi alınmıştır (80°C 'de 30 dakika kurutma işlemi). Her iki durumdaki örnekler 30 dakika süresince suda bekletilmiş ve ardından farklı süreler boyunca havada tutulmuşlardır. Bu metotla uygulanan nemlendirmenin sonuçları Çizelge 3.1 ve Çizelge 3.2'de verilmiştir. Çizelgelerden görüldüğü gibi, ilk önce her iki malzeme (ipek ve yün) suyu absorblamakta, havada tutulduktan sonra absorbe olmuş su dehidrodasyona uğramaktadır. Biz bu örneklerin bazılarında ESR spektrumlarını bazılarında ise dinamik-mekanik özellikleri inceledik. Fakat örnekler uzun süre havada tutulduklarında, su yeniden örneklerden ayrıldığı için ikinci tür örneklerde (kurutulmuş örnekler), sadece dinamik-mekanik özellikler incelendi. Dinamik-mekanik özellikleri incelemek amacıyla yapılan deneylerde, örnekler farklı sürelerle suda tutulduktan sonra ani kırılma gerilmeleri ölçüldü. Bu tür nemlendirme sonucu oluşan kütle değişimi değerleri Çizelge 3.3 ve Şekil 3.21'de verilmiştir. Bu sonuçlardan, örneklerin suyun içinde ilk 5 dakikaya kadar büyük hızla nemlendikleri, bundan sonra ise suyun absorblanma hızının önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Yukarıdaki bütün hallerde $\log \tau$ 'nın σ 'ya ve $\log \tau$ 'nın $1/T$ 'ye bağlılığını ölçerek, ortaya çıkan grafiklerden U_0 , τ_0 ve γ 'yı hesapladık. Bu sonuçlar aşağıdaki grafiklerde ve çizelgelerde verilmiştir: İpek için Şekil 3.9'dan Şekil 3.14'e

ve Çizelge 3.4’de; yün için ise Şekil 3.15’den Şekil 3.22’ye ve Çizelge 3.5’den Çizelge 3.7’ye kadar.

Şekil 3.10’dan görüldüğü gibi yaşam ömrü $\log t$ ve ani kırılma gerilimi σ , nemlendirilmiş numune için daha küçüktür. Yani nemin etkisiyle, ipek numunelerinde yıpranma önemli ölçüde azalır. UV ışınlarının etkisi altında $\log t$ ve σ ’daki azalmalar daha önemlidir ve UV’nin dozu arttıkça bu etki daha da güçlenir; yani $\log t = f(\sigma)$ eğrilerinin eğimleri daha büyük, ani kırılmadaki σ ise daha küçüktür. Her iki tür numune için $\log t = f(1/T)$ orantılılıkları da lineer çizgilerdir (Şekil 3.9, 3.11).

UV ışınlamasının dozu (ışınlama süresi) arttıkça, yapıya hassas parametre γ artar ve buna uygun olarak σ azalır (Şekil 3.13). Buna bağlı olarak da aktivasyon enerjisi bu süreçte azalmaktadır (Şekil 3.12). Diğer taraftan nemlendirme süresi (absorbe edilen su miktarı) arttıkça ani kırılma gerilimi üstel olarak azalmaktadır (Şekil 3.14). Şekil 3.14’deki grafikten görüldüğü gibi, σ ’nın azalması, nemlenmenin ilk aşamalarında daha büyük hızla oluşur ve yavaş yavaş “doyma” haline geçer.

Şekil 3.15, 3.16, 3.17’de nemi alınmış siyah, kahverengi ve beyaz yünler için, UV ışınlarının farklı dozlarında (bu dozlar UV kaynağından olan mesafenin karesinin ters orantılılığı ile hesaplanmıştır) $\log t = f(\sigma)$ grafikleri verilmiştir. Bu grafiklerden görüldüğü gibi, UV ışınlarının dozu arttıkça tüm yün örnekleri için yıpranma hızı, yani çizgilerin eğimleri artmaktadır. Dikkat edildiğinde bu eğimlerin en büyüğü beyaz yüne, en küçüğü ise siyah yüne aittir. Diğer taraftan hem UV etkisi altında olmayan hem de UV etkisi altında bulunan örnekler için ani kırılma gerilimlerinin değerleri, siyah yün için en büyük (1000MPa) ve beyaz yün için en küçüktür (770 MPa). Bu ilişki, üç tip örneğin sonuçlarının birleştirilmesiyle oluşan Şekil 3.18’de daha iyi gözükmetedir. Yukarıdaki sonucu, σ ’nın sıcaklığa bağlılığını belirten grafiklerde de görmekteyiz (Şekil 3.19). Görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça σ değerleri ve onların azalması, siyah yün keratininden başlayarak beyaza doğru uygun olarak artmakta ve azalmaktadır. Nemin ve UV’nin etkisi altında yaşam ömrünün ve σ değerlerinin azalmasının, biyopolimer yapısındaki önemli değişimlerden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bunların mekanizmasını tartışma kısmında anlatacağız. Şekil 3.20’de, kırılma aktivasyon enerjisinin (U), σ ’yla ilişkisini gösteren deneysel sonuç da bu düşünceyi desteklemektedir. Gerçekten de bu enerji, siyah yün örneği için en büyük, beyaz yün örneği için en küçüktür.

İkinci metotla nemlendirilmiş örneklerde yaşam ömrü $\log t$ 'nin σ 'ya bağıllığını gösteren deneysel sonuçlar Şekil 3.21.a-b-c'de verilmiştir. Bu durum için nemin etkisine ait çok ilginç ölçümler alınmıştır. Şekil 3.21.c'de görüldüğü gibi, beyaz yün örneğinde, yukarıda anlatılan birinci metotla çalışılmış numunelerdeki kanuna uygunluk gözlenir; yani numune suda nemlendirildikten sonra yaşam ömrü $\log t$ ve σ 'lar azalmaktadırlar. Ancak kahverengi ve siyah yün numunelerinde, bunun tersi gözlenmiştir; 5 dakika kadar nemlendirilmiş numunelerin $\log t$ ve σ 'sı daha yüksektir (Şekil 3.21.a-b). Nemlendirme süresi arttıkça beyaz yünde bu düşme üstel olarak azalmaktadır; kahverengi ve siyah yünlerde ise, 5 dakikalık nemlendirme süresi içinde kararlılık özellikleri artmakta ve sonra beyaz yünde olduğu gibi azalma gözlenmektedir. Tekrar belirtelim ki siyah yünde bu azalmanın hızı kahverengi yüne göre daha azdır (Şekil 3.21.c).

Tartışma kısmında bu sonuçları, nemin ve UV'nin hem serbest radikalli süreçlere hem de biyopolimerlerin yapılarına olan etkileri açısından açıklayacağız.

3.3 İpek Fibroinindeki ve Yün Keratinindeki Serbest Radikalli Süreçlere Farklı Faktörlerin (Nem, UV ve Sıcaklık) Etkilerinin Deneysel Sonuçları

Yukarıda söylenildiği gibi, 77 K'de ışının etkisiyle serbest radikaller oluşur ve sonra bunlar kimyasal reaksiyonlara uğrayarak çeşitli radikaller oluşturur. Bütün (beyaz, kahverengi, siyah v.b.) örneklerde UV ışını etkisi olmadan, oda sıcaklığında karmaşık ESR spektrumu gözlenmiştir; düşük manyetik alanlardaki singlet, triplet ve çok güçlü merkezi singlet (Şekil 3.23). 77 K'de UV ışınının etkisinde bırakıldıktan sonra düşük manyetik alandaki singletin yapısı değişmez, fakat triplet yerine dublet gözlenir (Şekil 3.24). İlk iyon radikallerinin ve bazı sekonder radikallerin reaksiyonları ve doğası iyi incelenmiştir. Protein moleküllerinde UV-ışınlama sonucunda oluşan bazı radikallerin doğası araştırılmamıştır. Örneğin, oda sıcaklığında ve daha yüksek sıcaklıklarda son serbest radikalli ürünlerin termokararlılığı, ışığın, sıcaklığın ve nemin etkisi altında meydana gelen dönüşümleri incelenmemiştir. Hiçbir dış etkiye maruz kalmayan, hem fibril hem de globüler proteinlerde ESR sinyalinin gözlenmesi bizim araştırmalarımıza kadar kaynaklarda yer almamaktadır. Yani bu proteinler, esasında olan endüstri malzemelerinin (örneğin, ipek, yün, kemikler, adaleler v.s.) işlem ve kullanılma süreçlerinde, hammaddenin serbest radikallerinin sonraki dönüşümleri açısından çok önemlidirler. Giriş bölümünde söylenildiği gibi, fibril proteinler özel yapıya sahiptirler (amino asit kalıntıları, monomerlerin polipeptid zincirlerinde düzenleri ve miktarları,

zincirlerin enine büyüklükleri, uzunlukları v.s). Diğer taraftan, fibril proteinler içeren malzemeler, bazı endüstri ürünlerinin temelidir. Globüler proteinlerde serbest radikallerin süreçleri çok iyi incelenmiştir (Kayuşin vd., 1970, 1973, 1976; L'vov, 1979; Mamedov vd., 1999). Fibril proteinlerde ise bu süreçlerin incelenmesi Sh.V.Mamedov ve çalışma grubu tarafından 1980'li yıllarda başlamıştır ve hala devam etmektedir. Bu sırada dünyada ilk defa fibril proteinlerde mekaniksel parçalanma, parçalanmadan sonra oluşan serbest radikalli süreçler incelenmiş, bunların ortaya çıkma mekanizması araştırılmış, zincirlerin kırılma yerleri gösterilmiş, farklı dalga boylu ışınların etkisi sonucunda serbest radikallerin dönüşümleri ve bu süreçte sıcaklığın etkisi açıklanmıştır. Mekaniksel parçalanma sürecinde ilk etkinin polipeptid zincirindeki C_{α} -C bağının kırılması ile olduğu kanıtlanmıştır (Aslanov vd., 1989; Gasimov vd., 1989, 1990, 1991, 1992a; 1992b; L'vov vd., 1984a; 1984b; 1985; L'vov, 1979). Sh.V.Mamedov, K.M.L'vov, vd., ipek fibroininde UV-ışınlarının etkisi altında oluşan bazı serbest radikalli süreçleri incelemişlerdir. Fakat hem ipek fibroininde hem de yün keratininde bu serbest radikallere sıcaklığın, nemin etkileri iyi incelenmemiştir. Özellikle bu süreçler yün keratininde çok az incelenmiştir ve pigmentin rolü hiç araştırılmamıştır. Bu olayların incelenmesi YTÜ-Fizik Bölümünde devam ettirilmektedir.

Hem ipekte, hem beyaz hem de pigmentli yün keratininde $\Delta H_m = 65-70$ mT ve $g \approx 2.0218$ olan geniş sinyal (Şekil 3.25(3)) üzerine yerleşmiş $\Delta H_m = 5$ mT ve $g \approx 2.1911$ (2) ve $\Delta H_m = 1,1$ mT ve $g \approx 2.0075$ (1) olan dublet gözlenir. Bunun dışında yün keratinlerinde 'sülfür' sinyali olarak adlandırılan $\Delta H_m = 2,2$ mT ve $g = 2.0218$ olan sinyal gözlenir (Şekil 3.26). Renkli yün keratinlerinde ise pigmente ait (siyah yün için) olan $\Delta H_m = 0.6$ mT ve $g = 2.0065$ olan sinyal gözlenir (Şekil 3.27). Buna ek olarak bütün yün keratinleri, küçük manyetik alanlarda g faktörleri yaklaşık olarak 4,1 ve 3,48 olan iki geniş sinyal vermektedirler (Şekil 3.23.a-b). Bu sinyallerin geçiş elementlerine ait olduğu ve bunların da biyolojik maddelerde savunma rolü oynadıkları düşünülebilir. Gerçekten de yün fibrilleri, rezonatordaki manyetik alana paralel ve dikey olarak koyulduklarında bu sinyallerin hem şekli hem de şiddeti önemli derecede değişir. Yani bu tip paramanyetik merkezler esasen fibril yönünde yerleşmektedirler ve belli bir biyolojik rol oynarlar. Yün keratininden farklı olarak ipek fibroininde 'sülfür' ve pigmentin merkezi singleti gözlenmemiştir (Şekil 3.28.a-b).

77 K'de UV ışınlarının etkisi altında yapılan önceki araştırmalarımızda olduğu gibi tripletin tripleti sinyali gözlenir ve oda sıcaklığına geçtikçe yukarıda söylediğimiz sinyaller oluşur. Fakat bu sinyallerin şiddeti, hiçbir etki olmadığında oluşan sinyallerin şiddetinden çok

büyüktür. Diğer taraftan oda sıcaklığında UV ışınlarının etkisi altında oluşan sinyal, bizim yukarıda söylediğimiz sinyalin aynısıdır ve UV'nin dozu arttıkça sinyallerin şiddeti de artmaktadır.

Nemin etkisiyle sinyallerin şiddeti azalmakta ve daha büyük nem oranında yavaş yavaş artmaktadır (Şekil 3.29, 3.30, 3.31).

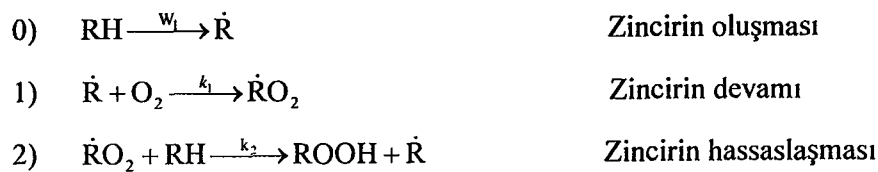
İpek fibroininde bu olay biraz farklıdır: Nemlendirmenin ilk aşamasında sinyallerin şiddetleri kesin olarak azalmakta ve nemlendirmenin sonraki aşamalarında ise gittikçe artmaktadır (Şekil 3.32. a)1 no.lu sinyal b) 2 no.lu sinyal).

3.4 Deneysel Sonuçların Tartışılması

Polimerler için çeşitli faktörlerin etkisi altında yıpranma mekanizmaları 1960'lı yıllardan başlayarak iki açıdan incelenmiştir: 1) Dış faktörlerin etkisi altında polimer sisteminde serbest radikallerin oluşması ve bunları takip eden diğer reaksiyonlar, 2) 1920'li yıllarda Griffith'in önerdiği, sonradan Zhourkov ve arkadaşlarının geliştirdiği mikro çatlakların oluşması. 1970'li yıllarda bu iki teori birleştirilmiş ve onların aynı nedenlerden kaynaklandığı gösterilmiştir.

3.4.1 Fibrilyar biyopolimerlerde UV ışınları, sıcaklık ve mekanik etkilerle parçalanmanın serbest radikalli yıpranma mekanizmaları

Serbest radikalli süreçleri göz önüne alalım: Teoriye göre, farklı faktörlerin (mekanik parçalanma, sıcaklık parçalanması, fotoliz vs.) bu reaksiyonlara etkisi hakkındaki ayrıntılı bilgilere, tezin genel bilgiler bölümünde değinmiştik. Aşağıda bütün bu etkilerin toplam mekanizmalarının genel reaksiyonlarını vermeye çalıştık. Polimer yapısının önemli kısımları C ve H atomlarından oluştuğu için bunlardaki serbest radikalli yıpranma mekanizması, organik birleşmelerin sıvı halindeki yanma reaksiyonlarına uygundur. Hidrokarbonların yanma reaksiyonlarının genel denklemleri, Semiyonov'un 1934 yılında önerdiği zincire benzer reaksiyonların aşağıdaki temel aşamaları mevcuttur:



- | | |
|--|-------------------------------------|
| 3) $\text{ROOH} \xrightarrow{k_3} \dot{\text{R}}\text{O} + \dot{\text{O}}\text{H}$ | Dallanma reaksiyonları |
| 4) $\dot{\text{R}} + \dot{\text{R}} \xrightarrow{k_4} \rightarrow$ | Zincirin kırılması sonucunda oluşan |
| 5) $\dot{\text{R}}\text{O}_2 + \dot{\text{R}} \xrightarrow{k_5} \rightarrow$ | aktif olmayan ürünler (serbest |
| 6) $\dot{\text{R}}\text{O}_2 + \dot{\text{R}}\text{O}_2 \xrightarrow{k_6} \rightarrow$ | valansı olmayan ürünler) |
| 7) $\dot{\text{R}}\text{O}_2 + \text{InH} \xrightarrow{k_7} \text{ROOH} + \text{In}$ | İnhibitörlerin etkileri |
| 8) $\text{In} + \dot{\text{R}}\text{O}_2 \xrightarrow{k_8} \rightarrow$ | Aktif olmayan ürünler |
| 9) $\text{In} + \text{In} \xrightarrow{k_9} \rightarrow$ | |
| 10) $\text{In} + \text{RH} \xrightarrow{k_{10}} \text{InH} + \dot{\text{R}}$ | Zincirin devamı |

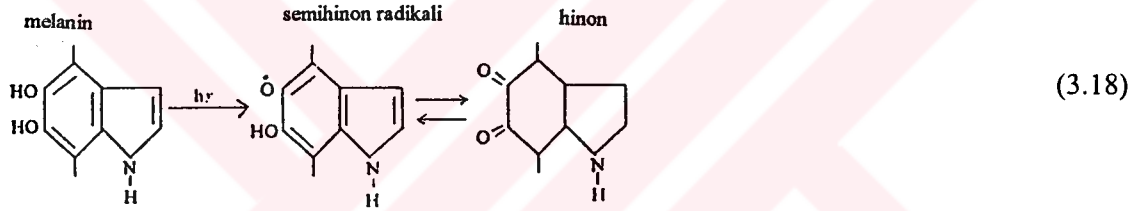
Burada R-kimyasal gruplar ya da atomlar, $\dot{\text{R}}$, $\dot{\text{R}}\text{O}_2$, In serbest radikaller, In reaksiyon inhibitörleri (örneğin antioksidantlar), k 'lar ise uygun reaksiyon sabitleridir. Bu reaksiyonlar, polimerlerde zincirlerin kırılma reaksiyonlarını (0.reaksiyon), oksitleşme reaksiyonlarını (1.,2.,3. reaksiyonlar), rekombinasyon reaksiyonlarını (4., 5., 6. reaksiyonlar) ve inhibitörlerin etkisi ile yok olma reaksiyonlarını (7.,8.,9.,10. reaksiyonlar) kapsarlar.

Polimerlerin ve biyopolimerlerin yıpranma ve parçalanma mekanizmaları iki şekilde açıklanabilir. Bunlardan birincisi, hidrokarbonların yanma reaksiyonlarına benzeyen serbest radikalli (SR) zincire benzer reaksiyonları vasıtasıyla, ikincisi ise sıcaklık fluktasyonu (termofluktasyon-TF) sonucunda polimer zincirlerinin bazı kısımlarında toplanan yeterli enerjiyle zincir ve zincirler arası bağ kırılmaları ve mikroçatlaklar ve de parçalanmanın oluşma süreçleriyle. Yani, biyopolimerlerin dış faktörlerin etkilerine dayanıklılığını incelemek için deneysel olarak her iki mekanizmayla ilgili süreçler incelenmeli ve mekanizmalar açıklanmalıdır. Bu tezde, hiçbir etki altında olmayan ipek fibroininde ve yün keratininde oda sıcaklığında gözlenen karmaşık spektrumun oluşma mekanizması ilk kez verilmiştir.

Bu çalışmaya kadar K.M.Lvov, L.P.Kayuşin ve çalışma grupları globüler proteinlerde (Kayuşin vd., 1970, 1973, 1976; L'vov, 1979) ve Sh.V.Mamedov ve çalışma grubu fibrilyar proteinlerde (Aslanov vd., 1995; Gasimov vd., 1989, 1990, 1991, 1992a; 1992b; 1994, 1995; L'vov vd., 1984a; 1984b; 1984c, 1985a; 1985b; 1985c; 1985d, 1986) UV ışınlarının ve mekaniksel gerilim altında parçalanmanın SR'li süreçlerini ayrıntılı olarak incelemişlerdir. Oysa şimdiye kadar hiçbir etki yokken, bu süreçler incelenmemiştir. İlk kez Sh.V.Mamedov ve diğerleri, çalışmalarında (Abdullayev vd., 1978; Bakirov vd., 1981; Kerimov vd., 1984) hiçbir etki yokken zayıf singlet ESR sinyali gözlemişler ve bunun doğal SR'lere ait olduğunu

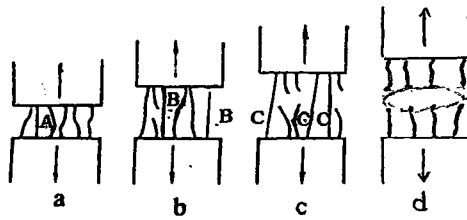
söylemişlerdir. Bu olay, hem dış faktörlerin etkisi altındaki SR'li süreçlerin başlaması ve gelişmesi açısından hem de dinamik-mekanik foto ve diğer parçalanmanın oluşması açısından çok önemlidir. Bu tezde bu süreçler incelenmektedir. Bölüm 2.3'de, proteinlerde dış faktörlerin etkisi altında oluşan SR'li süreçlerin incelenmesi ile ilgili mekanizmaları kısaca açıklamıştık.

Proteinlerin sıcaklıkla parçalanma sürecinde de $C_{\alpha}-C$ bağları kırılarak alkil ve alkanil radikalleri, sonradan ise asil radikalleri meydana gelmektedir. Biyolojik sistemlerde Sh. V. Mamedov ve çalışma arkadaşları pigmente ait (yün keratinindeki şiddetli dar merkezi sinyal) sinyal hakkında iki mekanizma önermişlerdir: 1) Pigmentlere amorf yarı iletkenler için geliştirilmiş bant teorisi uygulanabilir. Çiftlenmemiş elektronlar valans ve iletkenlik bantlarının yasak bölgeye yakın olan yerde bant-bant geçitleriyle bağlı olabilirler; 2) Işın kuantum absorpsiyonu pigmentin monomer biçiminde aşağıdaki reaksiyon ile Semiyonov radikallerini oluşturabilir. Bu radikaller de oda sıcaklığında dayanıklıdır.



3.4.2 Fibrilyar biyopolimerlerin mekanik gerilimin etkisi altında yıpranma mekanizmaları

Polimer yapısında sentez ve işlem süreçlerinde kusurlar (iç gerilimler, mikro çatlaklar, zayıf bağlar, vs.) oluşur ve sonraki işlem ve malzemelerin kullanılma süreçlerinde bunların sayısı ve boyutları artar. Sonuçta makro çatlaklar meydana gelir ve polimer parçalanır. İşlem süreçlerinde makro çatlakların oluşmasında serbest radikalli reaksiyonların önemli rolü olduğunu yukarıda söylemiştik. Bu tür parçalanmanın şeması Şekil 3.8'de gösterilmiştir.



Şekil 3.8 Polimer zincirlerinin parçalanma şeması

Şekilde görüldüğü gibi ilk önce yapısı sağlam polimerde (a) etki altında belli bir zincir kırılır (b) zincirin kırılan uçlarında iki serbest radikal oluşur. Bu radikaller çok aktif parçacıklar oldukları için yanlarındaki zincirleri etkileyerek, o zincirlerin kırılma aktivasyon enerjilerini düşürürler ve zincir, termofluktasyon sonucunda kırılır.

Zamana ve sıcaklığa bağlı olarak, bu olay hızlanır ve mikro çatlaklar, ardından da makro çatlaklar oluşur. Yukarıda görüldüğü gibi, iki mekanizma birleşerek Zhourkov'un termofluktasyon teorisini oluşturur. Bu teori hakkında ayrıntılı bilgileri deneysel metotlar kısmında ele aldık.

1920 ve 1924 yıllarında Griffith, polimerlerdeki mikro çatlakların ve çatlakların mevcut olduğunu, bunlardan dolayı parçalanmanın meydana geldiğini ileri sürdü. Teorisine göre, yaşam ömrünün (dış faktörün etkisinin başladığı andan polimerin parçalanmasına kadar geçen süre), örneğin mekanik gerilim σ 'ya bağlılığı

$$\tau = e^{-\alpha\sigma} \quad (3.19)$$

ile verildi. Burada α , polimer yapısına bağlı olan ve deneysel olarak bulunan bir parametredir. Fakat sonradan deneysel sonuçlar bu teorik denklemle uyumlu olmadı ve böylece A.Aleksandrov ve S.Zhourkov katı cisimlerin parçalanmasının kinetik konsepsiyonunu ortaya attılar. Onlara göre, yıpranma ve parçalanma, zamana ve sıcaklığa bağlı olup kinetik bir süreçtir. Sistemde enerji fluktasyonu sonucunda en zayıf yerlerde iç gerilimler ve kırılmalar oluşur ve bunun sonucunda parçalanma gerçekleşir. Sonradan bu teori Zhourkov tarafından polimerler için daha detaylı deneylerle kanıtlandı ve yukarıda belirtilmiş olan genel denklem (3.6) verildi. Sonraki birkaç teori bu teorinin farklı türleridir ve bu teoriyi farklı şartlar için geliştirmektedirler.

Zhourkov teorisi ve denklemi, belli bir σ ve τ aralığında geçerlidir. Fakat küçük σ 'larda ve büyük τ 'larda bu teoriden sapmalar meydana gelir. Bundan dolayı, bu kısımlar endüstri ve kullanıma süreçlerinde daha önemli olduğundan, teknik için yapılan uzun süreli testlerde ASTM ve ISO standartlarında MINER kurallarına uygun denklemler kullanılır (Leijström ve Ifwarson, 2000) ve $\log\tau=f(\log\sigma)$ bağılıkları dikkate alınır. Fakat bazı matematiksel düzeltmelerle, bu denklemler de Zhourkov denklemine dönüşür. Ancak bu denklemlerin içerdiği katsayıların fiziksel anlamları yoktur; deneylerde τ ve σ aralıklarında Zhourkov

teorisini ve denklemini kullanmak daha kolay olur. Bu yüzden biz, polimerler için kanıtlanmış olan bu teoremi kullandık.

Gerçekten de bu bölümdeki tüm şekillerden ve çizelgelerden görüldüğü gibi, tüm etkiler için (UV, sıcaklık ve nem) $\tau_0=10^{-12}-10^{-13}$, $U_0 \cong$ 'dır ve sabittirler. Değişen yalnız yapıya bağlı γ parametresidir. Diğer taraftan hem $\log \tau=f(\sigma)$ hem de $\log \tau=f(1/T)$ orantılılıkları doğrusal çizgilerdir ve belli noktalarda kesişirler. Bu veriler termofluktasyon teorisinin bizim için geçerli olduğunu doğrular; yani yukarıdaki 3.4.1 kısmında oluşan serbest radikalli reaksiyonlar sonucunda ipek fibroininde ve yün keratininde mikro çatlaklar oluşur ve ardından bunun ve termofluktasyonun etkisiyle makro çatlaklar meydana gelerek biyopolimer parçalanır. Değişen sadece yapıya hassas parametre γ olduğundan dış faktörlerin etkisi altında polimerin yapısında önemli değişiklikler meydana gelir (Çizelge 3.4-3.6).

3.4.3 Farklı doğal ipek fibroininde ve yün keratininde mekanik gerilimin, UV-ışınlarının ve nemin etkilerinin deneysel sonuçlarının tartışılması

Bu bölümdeki tüm şekillerden ve çizelgelerden görüldüğü gibi, mekanik gerilimin artmasıyla yaşam ömrü τ azalmaktadır. Genelde hem mekanik gerilimin, hem UV-ışınlamanın, hem de nemin, dinamik-mekanik özelliklere etkilerini, termofluktasyon teorisine uygun (3.6) denklemi ile açıklayabiliriz. Çünkü bu denklemde etki olmadan var olan kırılmanın aktivasyon enerjisi, etki altında iken azalmaktadır. Örneğin, mekanik gerilim için bu azalma $\gamma\sigma$ kadardır, yani yukarıdaki denklemde üstel fonksiyondaki $U_0 - \gamma\sigma = \Delta U$, mekanik gerilimin etkisiyle azalmalıdır; dolayısıyla kırılmanın aktivasyon enerji bariyerinin değeri azalmalıdır. Mekanik gerilim σ yerine UV, nem ve diğer etkilerle ya da bunların aynı anda etkimeleriyle $\gamma\sigma$ 'ya uygun kısım kadar ΔU azalmalıdır. Gerçekten de hem σ hem de UV ve nemin etkisiyle yaşam ömrü ve kırılma gerilimleri azalır; böylece yukarıdaki düşüncemizi bu deneysel sonuçlarla kanıtlamış oluruz. Mekanik parçalanma ve UV ışınlarının etkisi altında yıpranmanın mikro mekanizmaları (serbest radikalli reaksiyonlar) yukarıdaki kısımlarda verilmiş ve bundan önceki çalışmalarımızda incelenmiştir.

Bu tezin genel amacı ve önceden yapmış olduğumuz araştırmalarımızdan farklı olan yönü, nemin yukarıda belirtilen özelliklere etki mekanizmasının incelenmiş olmasıdır. Bu sebeple, bu konuyu biraz geniş olarak açıklayalım. Ayrıca bu konuyla ilgili bizden farklı deneysel sonuçların da var olduğunu belirtelim (Aksyonov vd., 2001; Shvaleva ve Aksyonov, 2001;

Yesipova ve Çirgadze, 1967). Biz bu tezin bazında olan düşüncelerle kendi deneysel sonuçlarımızı inceleyeceğiz. Bu düşünceleri aşağıda açıklamaya çalışalım:

Çizelge 3.4 ve U'nun tablosundan görüldüğü gibi, UV-ışınlamasının etkisi altında ipek fibroininin yaşam ömrü $\log t$ ve kırılma gerilimi σ azalmaktadır. Tezin 2.3.2 kısmında gösterdiğimiz reaksiyonlardan dolayı UV-ışınlamanın etkisiyle bir dizi serbest radikaller oluşmaktadır ve zincire benzer oksitleşme olayları meydana gelmektedir. Dinamik-mekanik özelliklerin değişmesi de, görüldüğü gibi serbest radikalli yıpranma mekanizmasına tabidir. U_0 ve τ_0 değişmediğinden, genelde yıpranma mekanizması termofluktasyon teorisine uygundur. Serbest radikalli reaksiyonlar ise kırılmanın aktivasyon enerjisini azaltmaktadır.

Proteinlerle suyun karşılıklı etkileri, “çözültü- makromolekül” probleminin bir kısmını oluşturur ve bu da suyun, makromolekül yapısına etkisi ve bu yapı etrafında suyun kendisinin durumu olmak üzere ikiye ayrılır.

Birinci kısımdaki problemten anlaşılıyor ki belli bir miktar polar grup çözültü ile etkileşimde olabilir. Fakat hidrofob çekirdek, çevresindeki ortamlarla etkileşimleyebilir. Eğer polar grupların sayısı düzlemde çok fazla ise, bu durumda çekirdek de çözültü ile etkileşebilir. Bundan dolayı, çözültünün hidrofob bölgeler etrafında düzenli bir sistem gibi yerleştiği düşünülür.

İkinci düşünceden ise biyolojik sistemlerde suyun gerçekten yapılaşmaya maruz kaldığını anlıyoruz. Bu da X-ışınları ile yapılan deneylerin sonuçlarından yararlanılarak söylenebilir.

Bütün fibrilyar proteinler iki gruba ayrılabilirler: Polipeptid zinciriyle belirlenen konfigürasyonlu proteinler ve belli amino asit kalıntılarının düzenli yer değiştirmesi ile belirlenen, özel konfigürasyonlara sahip olan proteinler. En kararlı konfigürasyon α -sarmal konfigürasyonudur. Bu konfigürasyonda CO-NH hidrojen bağ sistemi, sarmalın eksenine, sarmal dışından paralel olarak yerleşmiştir ve bu yüzden polar çözültülerde ve ayrıca suda α -sarmal, kararlı değildir. α -sarmal konfigürasyonunun, bu sarmala çok miktarda amino asitin ve ayrıca polar ve hidrofob amino asitlerin içermesinin bir özellik olduğu düşünülür.

İkinci tip proteinler ise ipek fibroini ve kollajendir. İpek fibroininde yukarıda söylediğimiz gibi polipeptid zincirinin özel konfigürasyonu, çok miktarda glisin ve alaninden ya da yalnız alaninden oluşmuştur. Bütün bu polipeptidlerin izomorfizmi, X-ışınları deneyleriyle bulunmuştur. Bu polipeptidler hidrofobik amino asit kalıntılarında meydana geldikleri için, bu tip sistemlerde su, hidrofob gruplar etrafında yapılaşabilir. Fakat ipek fibroini suda

çözünmez ancak farklı çözeltilerde gerilmiş yapısını değiştirerek α -sarmala dönüşür. Bundan dolayı β -konfigürasyonunda suyun nasıl bir rol üstlendiği sorusu anlamını kaybeder ve bunun için de α -sarmala sahip olan kollajen örneğinde fibrilyar proteinlerde suyun üstlendiği rol incelenmiştir. Deneysel sonuçları aşağıdaki gibi toparlayabiliriz.

Fibrilyar proteinlerde ikincil yapı oluştuğunda hidrofobik gruplar etrafında yapılaşmış suyun çoklu katlarının oluşması ihtimali azdır. Diğer taraftan farklı fibrilyar proteinler için makromolekül yapısının oluşmasında suyun gerekliliği farklı biçimde ele alınmalıdır. α -sarmal yapıya sahip proteinlerde, β -yapısına sahip ipek fibroininde ve yün keratininde su, olumsuz etkiye sahiptir. α -sarmal su ortamında kararlı değildir. Bundan dolayı protein molekülleri başka şekillere dönmek zorundadırlar ve sarmal-sarmal yapısını oluştururlar. Kollajen tipli konfigürasyona sahip olan proteinler ise başka tür kararlılık şekline sahiptirler. Örneğin güçlü dehidrodasyon (suyun desorbsiyonu), tipik yapının bozulmasına ve makromoleküllerin düzenli istiflenmesinin kötüleşmesine neden olur. Yani böyle yapılarda su, bir yapı elementi gibi davranır.

Diğer taraftan, serbest radikallerin termostabilliğine suyun etkisini incelemiştik (L'vov vd., 1987a; 1987b; Nuriyev vd., 1988, 1989). Fibroin ve keratin, suyun yüksek oranlarında α -yapısına geçtiğinden suyun etkisi bu referanslarda α -yapıya sahip olan kollajen ve adaleler örneğinde gösterilmiştir. Çünkü bu proteinler suyu absorbe ederler; desorbe ederlerken α -yapıları ve aşırı molekül yapıları değişmez. Yani deneyler, bu halde değişmeyen yapı ve farklı oranlı nemlendirme hali için iyi bir örnektir. Önceden yapmış olduğumuz bu araştırmalar UV-ışınlarının etkisi altında meydana gelen serbest radikallerin kinetiği ve nem oranlarının etkisine aittir. Fakat bu tezde biz, hiçbir etki olmadan gözlenen serbest radikallere suyun etkisini inceliyoruz. Yukarıda söylediğimiz gibi bu radikallerde UV-ışınlarının etkisi altındaki radikallerin aynısı ya da onların sıcaklık arttıkça dönüştüğü türevleridir. Bundan dolayı aynı etki mekanizmasını, bunlar için de önerebiliriz. Yukarıdaki referanslarda su absorpsiyonunun üç farklı oranı için deneyler yapılmıştır: $>80\%$, $\approx 30\%$, $<15\%$. Serbest radikallerin iki tür olduğunu biliyoruz: Hızlı rekombinasyona uğrayan ve yavaş rekombinasyona uğrayan radikaller. Bu araştırmalarda gösterilmiştir ki nemin büyük oranlarında bütün radikallerin toplam değerlerinin 40% 'ı, kurutulmuş numunelerden farklı olarak 193 K 'e yaklaşırken yok olmaktadır (rekombinasyona uğrarlar) ve 268 K 'de bütün radikaller rekombinasyona uğramaktadırlar, böylece ESR sinyali kaybolmaktadır. Fakat nemlendirmenin küçük oranlarında ($<15\%$) serbest radikallerin rekombinasyonu yalnız 273 K 'den başlar ve 413 K 'de

biter. Ama kinetik çizgilerin eğimleri aynı karakterli olur. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi, absorbe edilen suyun etkisi altında serbest radikallerin rekombinasyon hızları önemli derecede artmaktadır. Kinetik eğrilerin %30 su oranına kadar karakterlerinin değişmemesi, serbest radikallerin rekombinasyon kinetiğinde iki tür suyun katılımı olduğunu gösterir: Yapıya bağlı olmayan su ki bu da yavaş rekombinasyona uğrayan radikallerin kinetiğinde önemli rol oynar ve bunun küçük miktarları, bu kinetiği zayıf etkiler. Bu serbest suyun, protein moleküllerinin ve onların kısımlarının mobilitelerini çok güçlü olarak değiştirdiği düşünülür. Proteinin sarmal yapısını parçalar ve serbest radikallerin yok olma kinetiğinin hızını artırır.

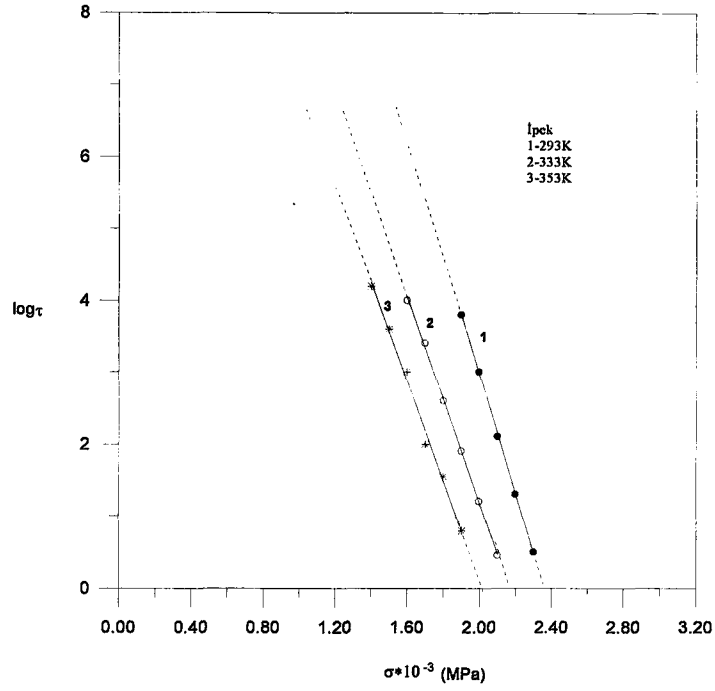
Deneylerimizden alınan sonuçlar içinde, bu mekanizmanın geçerliliği daha iyi anlaşılmaktadır. Çünkü kurutulmuş fibrilyar proteinlerin yapılaşmış kısımlarındaki radikallerin yok olma kinetiği daha yavaştır. Yapılaşmayan kısımlarda ise daha hızlıdır. Fakat yok olma kinetiğinin başlangıç sıcaklığı her ikisi için de aynıdır. Periyodik (düzenli) uzay yapısı iyi olmayan kısımlarda bu rekombinasyon, çok düşük sıcaklıklarda (193 K) ve hızlı oluşur. Yani sarmallaşmış yapıya sahip olmayan peptid zincirleri daha iyi nem alırlar. Daha önceki çalışmalarda bir başka açıdan gösterilmiştir ki, nemlendirme oranı arttıkça serbest radikallerin rekombinasyon kinetikleri sürekli değil birden bire sıçrayışla olur. Yani su absorpsiyonunun ilk aşamalarında serbest radikaller çok büyük hızla rekombinasyona uğramaktadırlar Bu olay da bizim deneylerimizde açık olarak gözlenmiştir. Tersine, nemlenmenin ilk aşamasında (%10-15), dinamik-mekanik özelliklerin bir miktar iyileşmesi gözlenir ve sonra ise (%30-40 oranına kadar) sert bir düşüşle karşılaşılır (Şekil 3.21). Nemin daha büyük oranlarında ise serbest radikallerin rekombinasyon hızı daha yavaştır ve nemin oranı arttıkça uzun süreli nemlendirmede bu serbest radikallerin yok olma kinetiği çok yavaş olur. Gözlemlediğimiz bu kinetiği yukarıdaki referanslara göre aşağıdaki gibi açıklayabiliriz: Nemin küçük oranlarında suyun biyopolimerde düzenli bir yapı oluşturduğu ve yüzeyde bir dolgu maddesi gibi davrandığı düşünülür. Suyun miktarı arttıkça, su, biyopolimer yapısındaki düzensiz kısımlara dolarak buradaki makromoleküllerin mobilitelerini artırır ve sonuçta serbest radikallerin rekombinasyonu bu kısımlarda hızlanır. Suyun daha büyük oranlarında, su düzenli kısımlarda da difüzyona uğrar ve bu kısımlara dağılmış serbest radikallerin rekombinasyonunu hızlandırır. Fakat bu rekombinasyon hızı daha küçük olur.

Bu araştırmalar, kurutulmuş ve nemlendirilmiş fibroin numunelerinde fibroinin özel lüminesansının ve fosforesansının araştırılmasıyla da yapılmıştır (L'vov vd., 1987a; 1987b; Nuriyev vd., 1988, 1989). Bu sonuçları kısa olarak aşağıdaki gibi belirtebiliriz: Fluoresans pikinin şiddetinin farklı nem oranlarında değişmediği gösterilmiştir. Fakat fosforesans pikinin

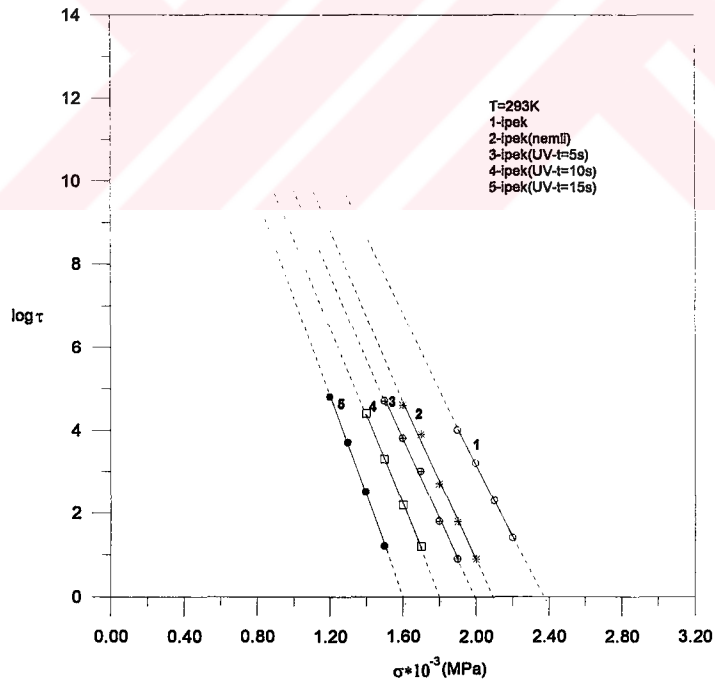
şiddeti nem oranı arttıkça azalır. Bu ise fibroin proteininin kromofor grupları etrafındaki makromoleküllerin molekül mobilitelerinin saniyeler mertebesindeki frekanslarının meydana gelmesi demektir. Yukarıda deneysel olarak gözlenmiş sonuç bu açıdan iki şekilde açıklanabilir: Birincisi, proteinde konformasyon mobilitesinin meydana gelmesi, moleküler oksijenin kromoforlara daha kolay geçebilmesini sağlar ve gerçekten de sonradan bu olay incelenmiş, oksijen molekülünün özel fosforesansını güçlü olarak etkilediği anlaşılmıştır. Paramanyetik olan oksijen molekülü biradikaldır, yani çiftlenmemiş elektronlara sahiptir ve uyarılmış lüminesans molekülüyle çarpıştığında, onu uyarılmış triplet seviyesinden temel singlet seviyesine geçirir. Böylece triplet-singlet, multiplet geçidi yasağını kaldırır. Bu sürecin sonucunda oksijen molekülü uyarılmış protein molekülü ile kuazi (tahmini)-kimyasal birleşme gerçekleştirir. Sonra ise bu karmaşık birleşme, titreşim enerjilerini kaybederek disaktif olur ve parçalanır; yani $M^* + O_2 \rightarrow MO_2^* \rightarrow \tilde{M} + \tilde{O}_2$. Görüldüğü gibi oksijen, lüminesansın söndürücüsü gibi rol oynayarak $\tau_{\text{fosforesans}}$ 'ı azaltır ($\tau_{\text{fosforesans}}$ - uyarılmış seviyenin yaşam ömrü). Gerçekten de oksijenin numuneden soğurulması, fosforesans şiddetini önemli derecede artırır ve tersine, 1 atm oksijen basıncı altında $I_{\text{fosforesans}}$ azalır. Bu, ipek fibroininin özel fosforesansının söndürülmesinin genel mekanizması olarak düşünülebilir.

Lüminesans spektrumlarının ikinci en önemli parametresi, protein dinamiğinin konformasyonuna bağlı olan floresans spektrumunun maksimum değeridir. Yukarıdaki referanslarda (L'vov vd., 1987a; 1987b; Nuriyev vd., 1988, 1989), numunenin nemlendirilmesi sonucunda bu maksimumda kayma gözlenmiştir ve bu kayma, suyun belli bir limit miktarına kadar gözlenilir, limiti geçtikten sonra olay gözlenmez. Bunun sonucunu, proteinin doğal yapısının dengeli konformasyonunun oluşması için belli bir miktar su gereklidir şeklinde yorumlayabiliriz.

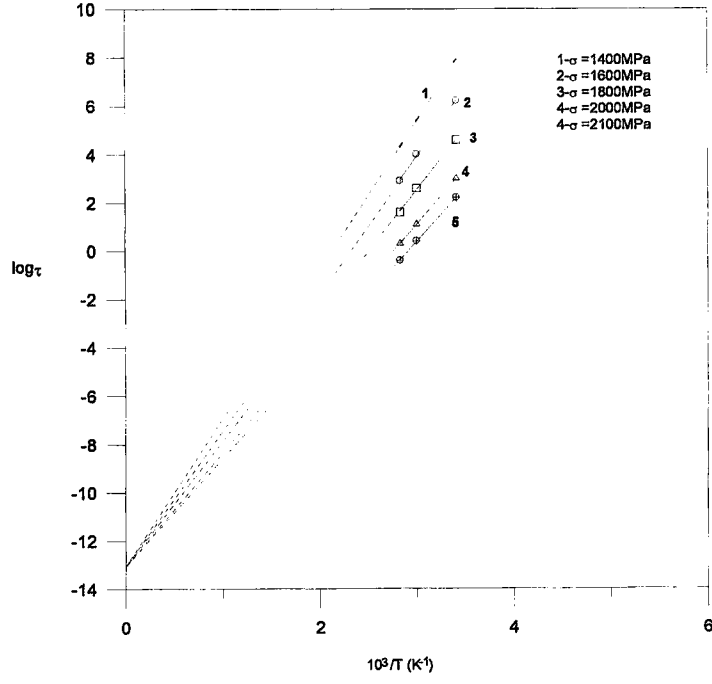
Gerçekten de vardığımız bu sonuç, yukarıda verdiğimiz deney sonuçlarıyla tutarlıdır. Dinamik-mekanik özellikler, önce suyun düşük miktarlarında biraz iyileşir; yani proteinin doğal konformasyonunun dengeli durumu oluşur ve suyun daha büyük miktarlarında bu doğal konformasyon bozulur. Böylece, su absorpsiyonunun fibrilyar proteinlerin özelliklerine etkisinin genel mekanizması, suyun bazı oranlarının üstündeki nemlendirmede protein moleküllerinin ve bu moleküllerin kısımlarının konformasyon dinamiğinin değişmesi, bunun sonucunda serbest radikallerin rekombinasyonunun hızlanması ile fibrilyar protein bazlı ipek ve yün malzemelerinin kararlılık özelliklerinin kötüleşmesidir.



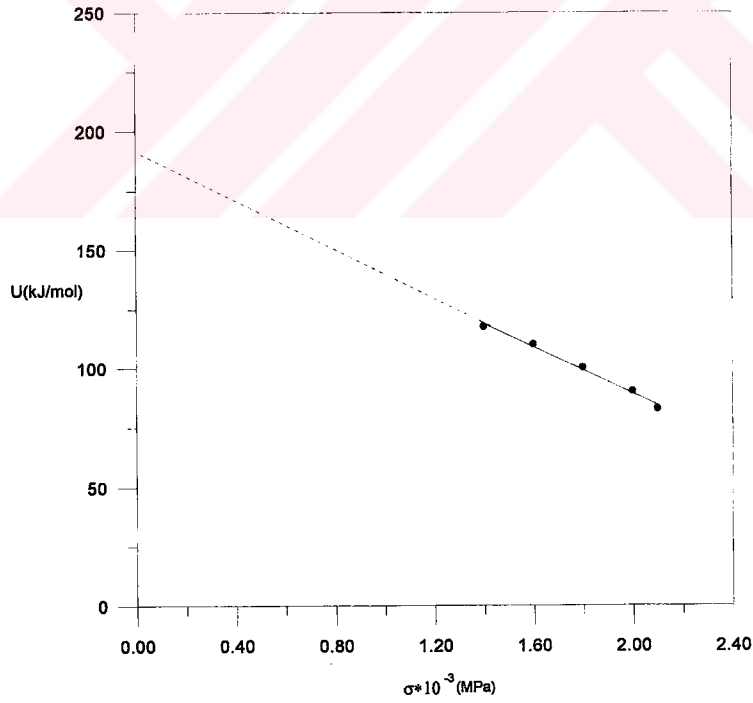
Şekil 3.9 Farklı sıcaklıklarda Log τ 'nun σ 'ya bağılılığı



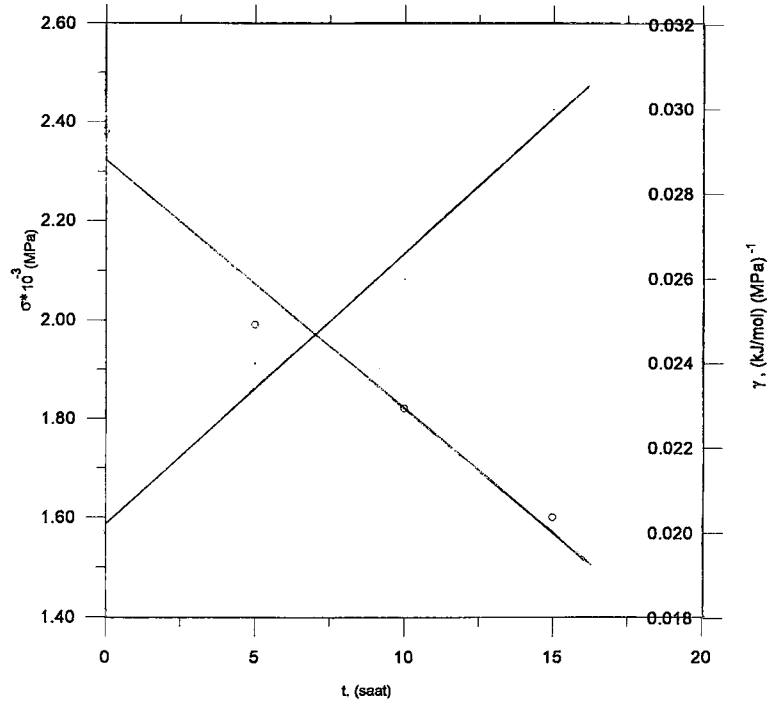
Şekil 3.10 Log τ 'nun σ 'ya bağılılığına nemin ve UV ışınlarının etkileri



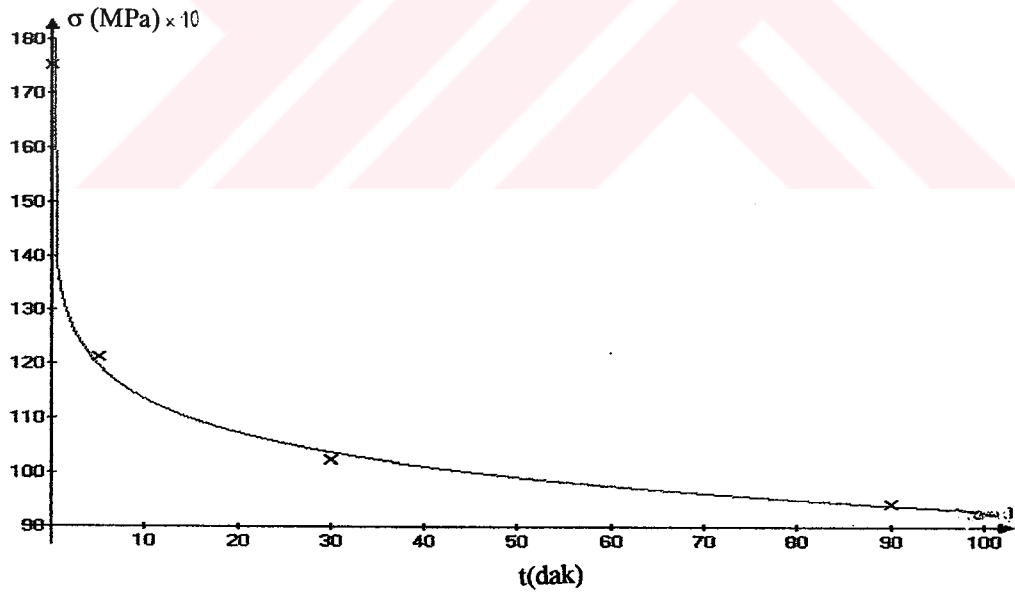
Şekil 3.11 İpek örneği için $\log \tau$ 'nin $1/T$ 'ye bağılılığı



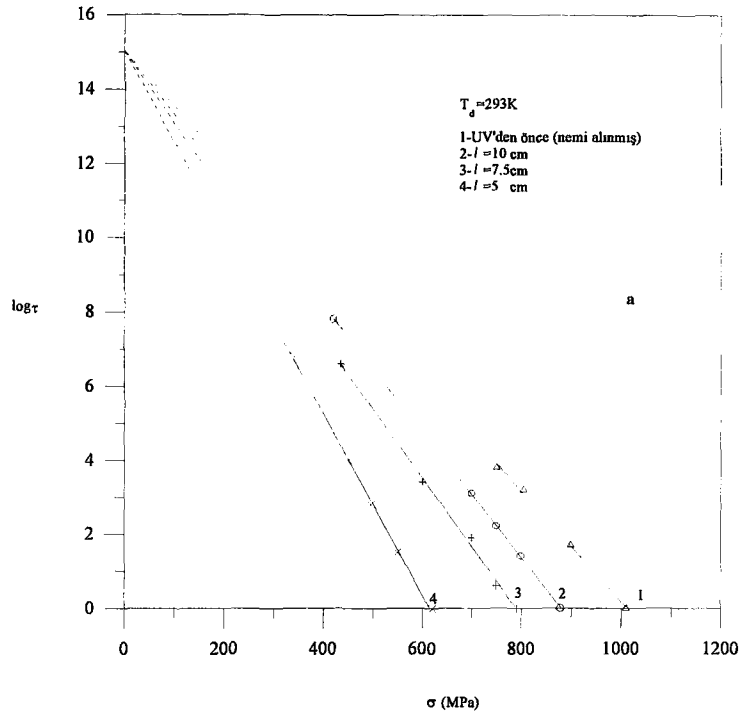
Şekil 3.12 İpek örneği için U 'nun σ 'ya bağılılığı



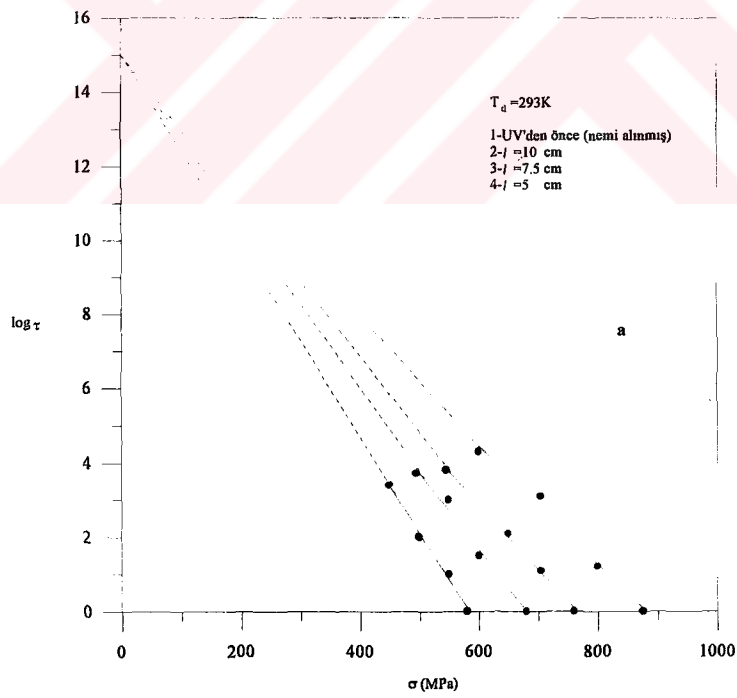
Şekil 3.13 İpek örneği için σ ve γ 'nın t 'ye bağılılığı



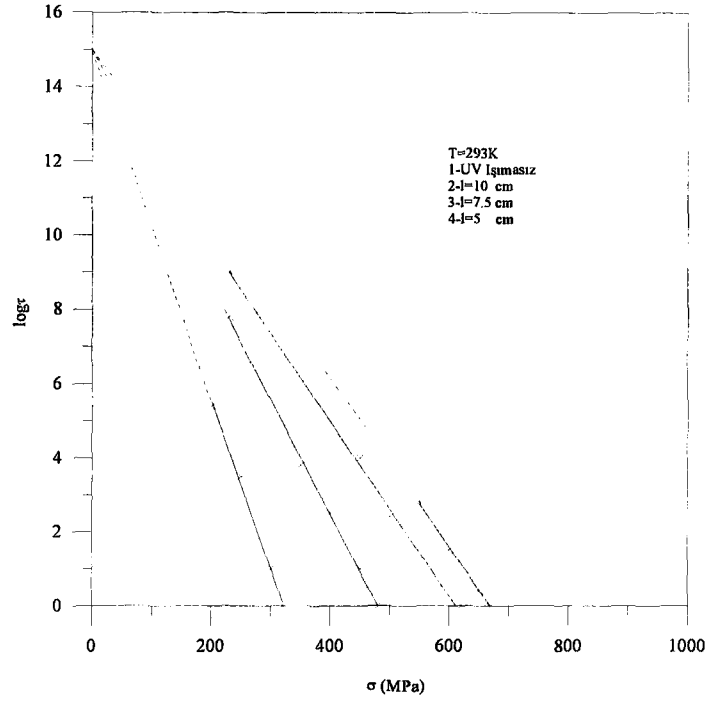
Şekil 3.14 İpek örneği için σ 'nın t 'ye bağılılığı



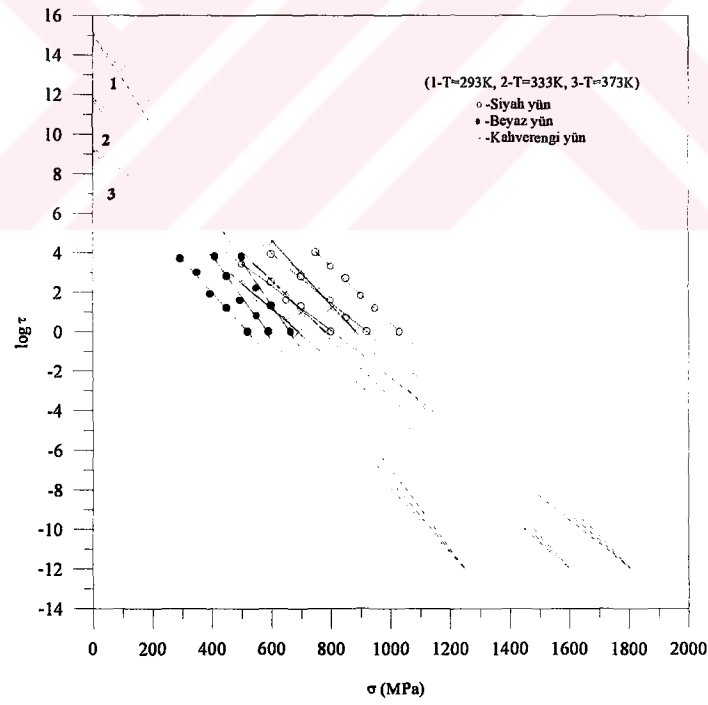
Şekil 3.15 UV'den önce nemi alınmış siyah yün örneği için $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağılılığı



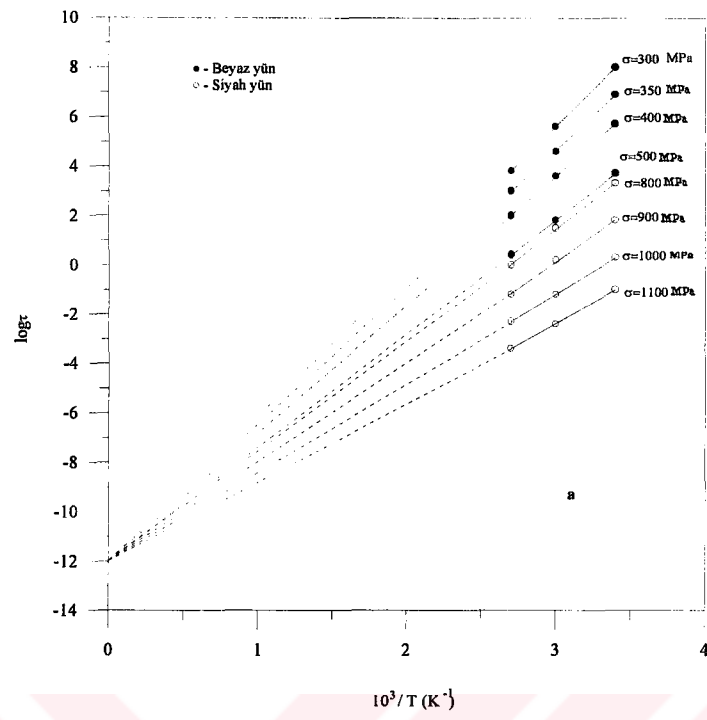
Şekil 3.16 UV'den önce nemi alınmış kahverengi yün örneği için $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağılılığı

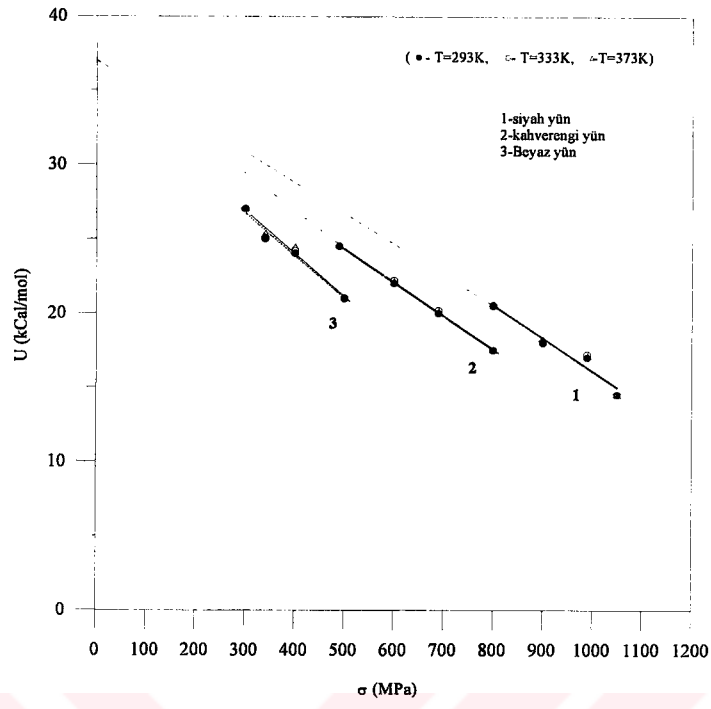


Şekil 3.17 UV'den önce nemi alınmış beyaz yün örneği için $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağılılığı

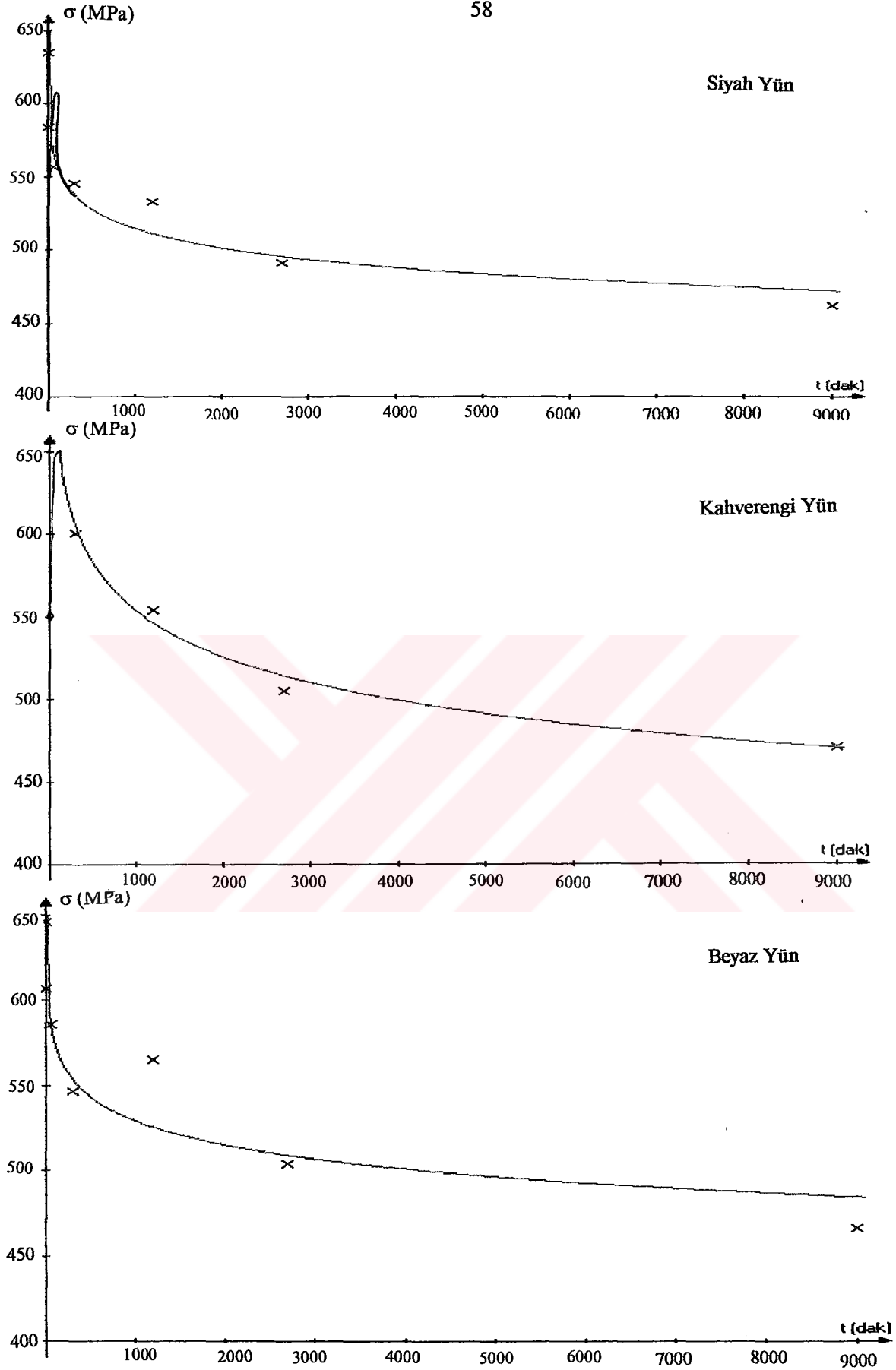


Şekil 3.18 Farklı pigmentli yünler için farklı sıcaklıklarda $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağılılığı

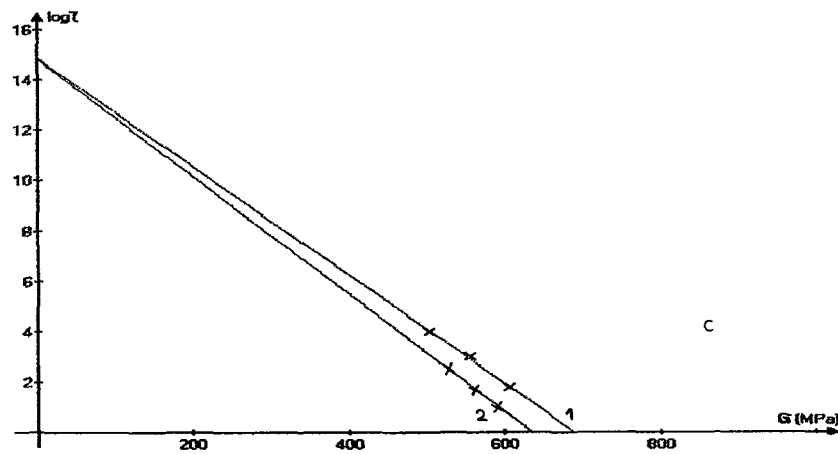
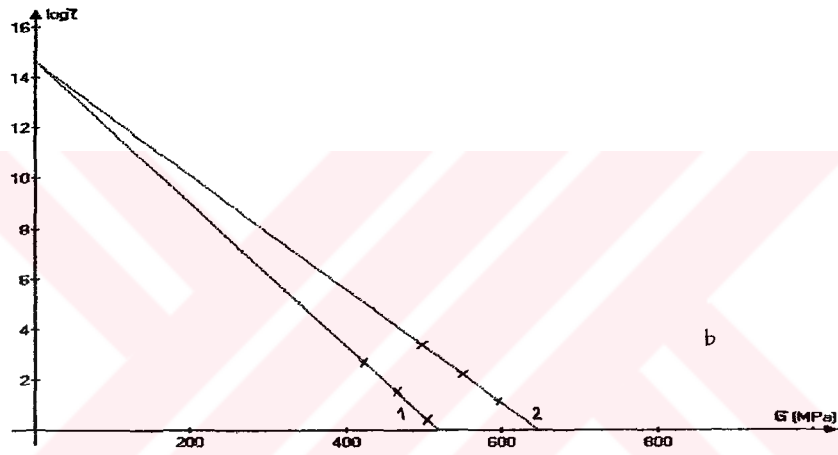
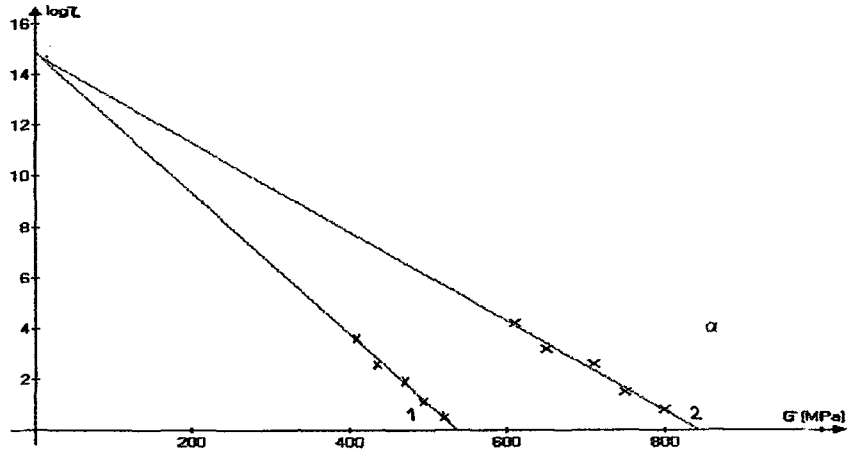




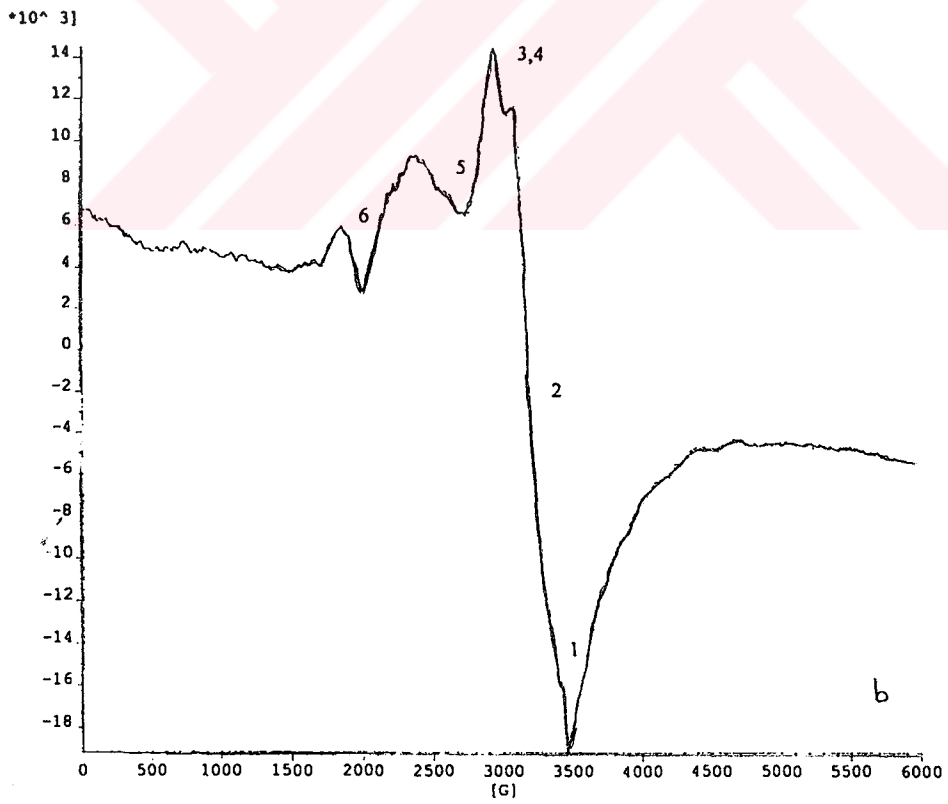
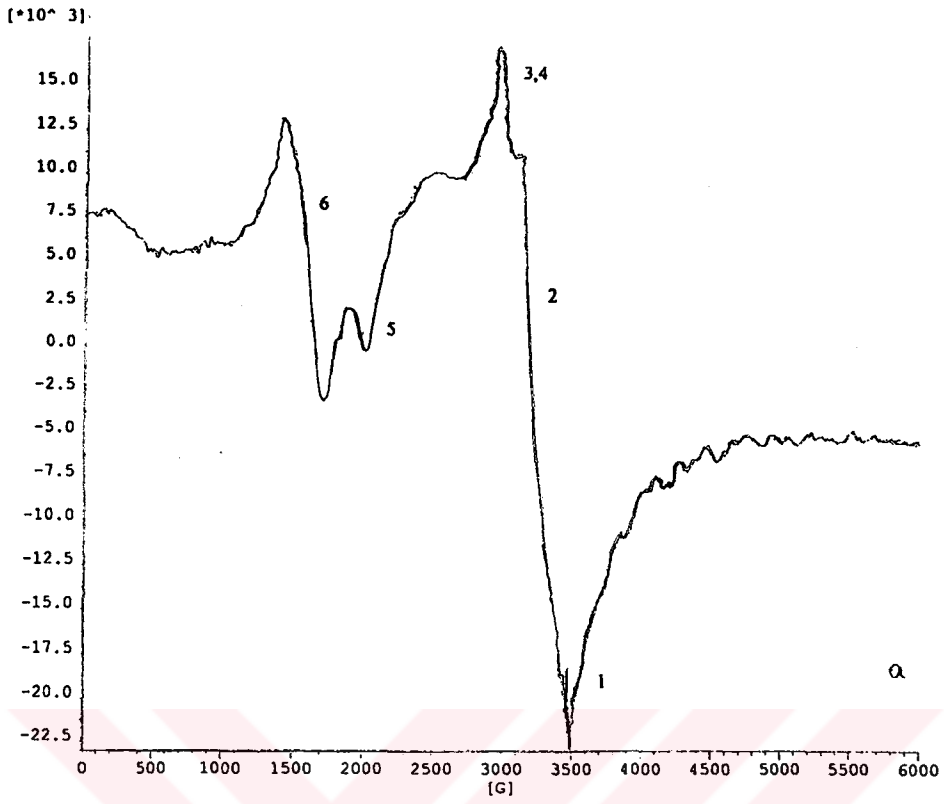
Şekil 3.20 Nemi alınmış farklı pigmentli yün örnekleri için kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı



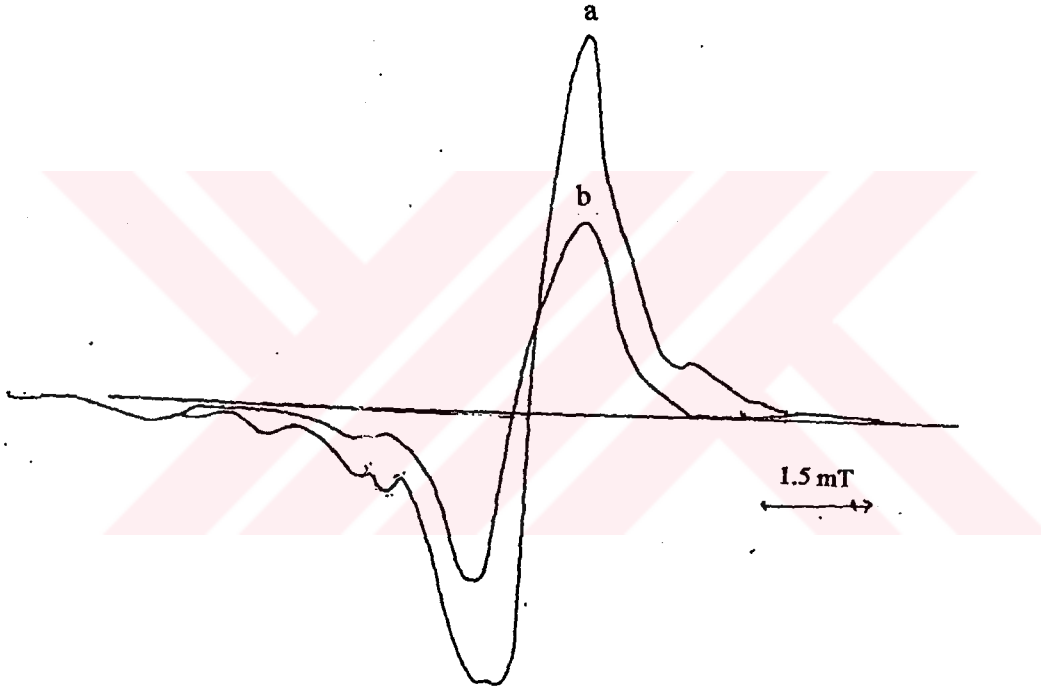
Şekil 3.21 Farklı pigmentli yünler için ani kırılma geriliminin nem oranına bağlılığı



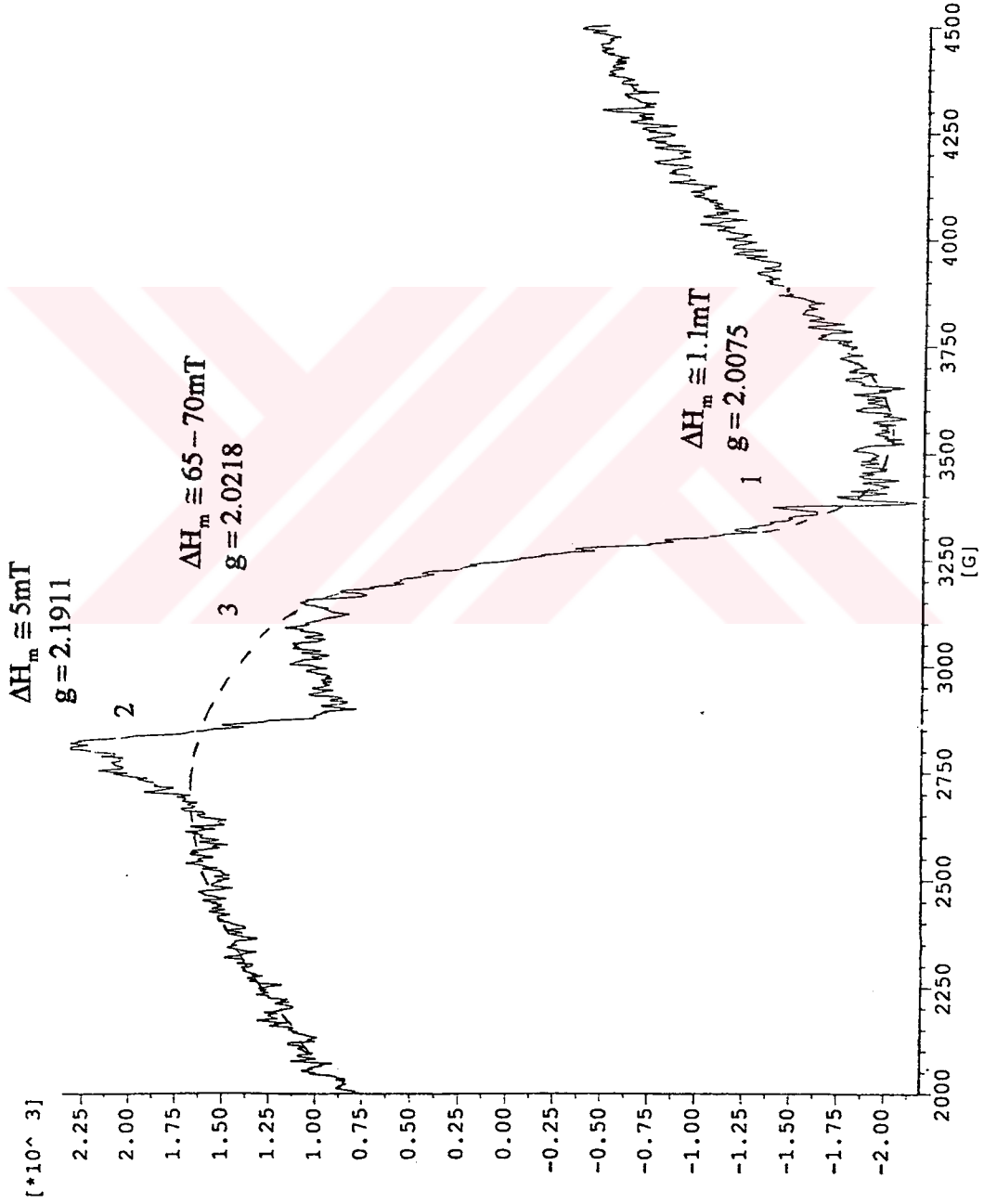
Şekil 3.22 293 K'de (1) nemlendirilmemiş (havada) ve (2) nemlendirilmiş (suda 5 dakika) farklı pigmentli yünler için yaşam ömrü $\log T$ 'nin σ 'ya bağlılığı: a) kahverengi yün; b) siyah yün; c) beyaz yün



Şekil 3.23 Yün keratininde, oda sıcaklığında ESR spektrumu: a) yün fibrillerinin manyetik alana paralel durumu; b) fibrillerin manyetik alana dik durumu



Şekil 3.24 a) 77 K’de UV ile ışınlanmış yün keratininde ESR spektrumu; b) sıcaklık 333 K’e doğru yükseldikçe 20 dakika içerisinde ESR spektrumunun değişmesi



Şekil 3.25 293 K'de ipek fibroininin ESR spektrumu

Parameter List

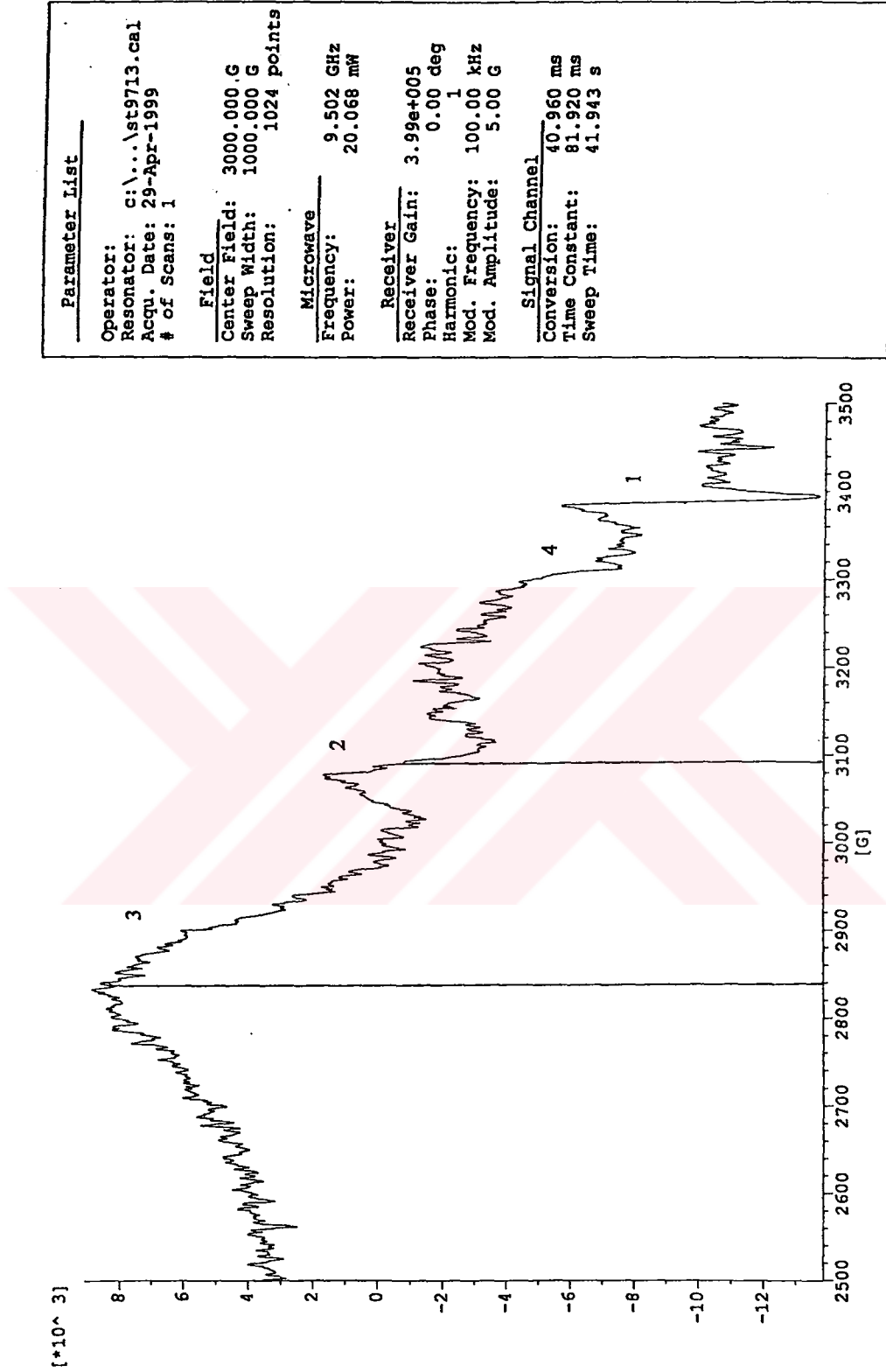
Operator: Resul Yilgin
 Resonator: c:\...\st9713.cal
 Acqu. Date: 10.Nov.1999
 # of Scans: 1

Field
 Center Field: 3250.000 G
 Sweep Width: 2500.000 G
 Resolution: 1024 points

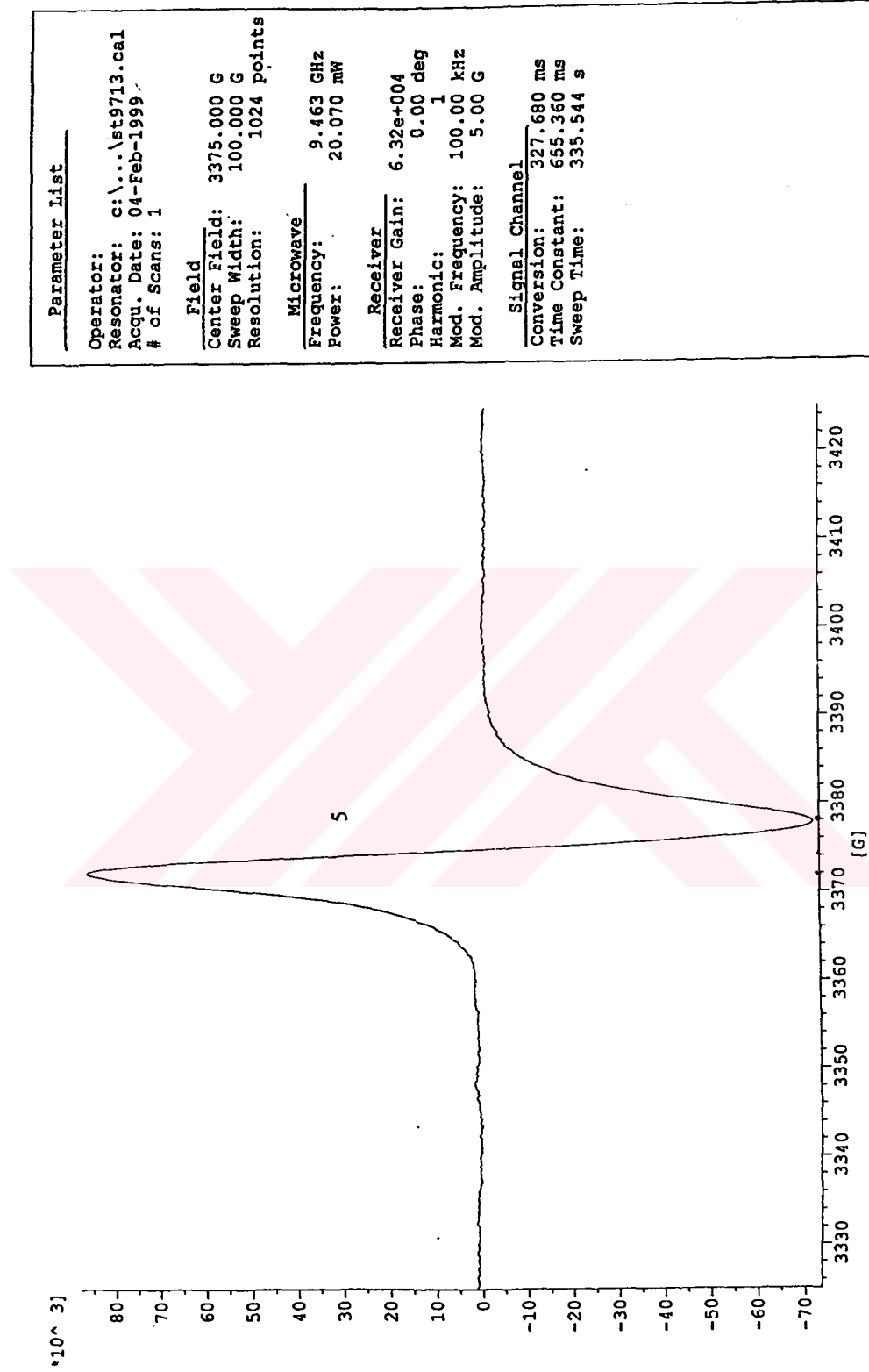
Microwave
 Frequency: 9.473 GHz
 Power: 20.070 mW

Receiver
 Receiver Gain: 5.02e+004
 Phase: 0.00 deg
 Harmonic: 1
 Mod. Frequency: 100.00 kHz
 Mod. Amplitude: 10.00 G

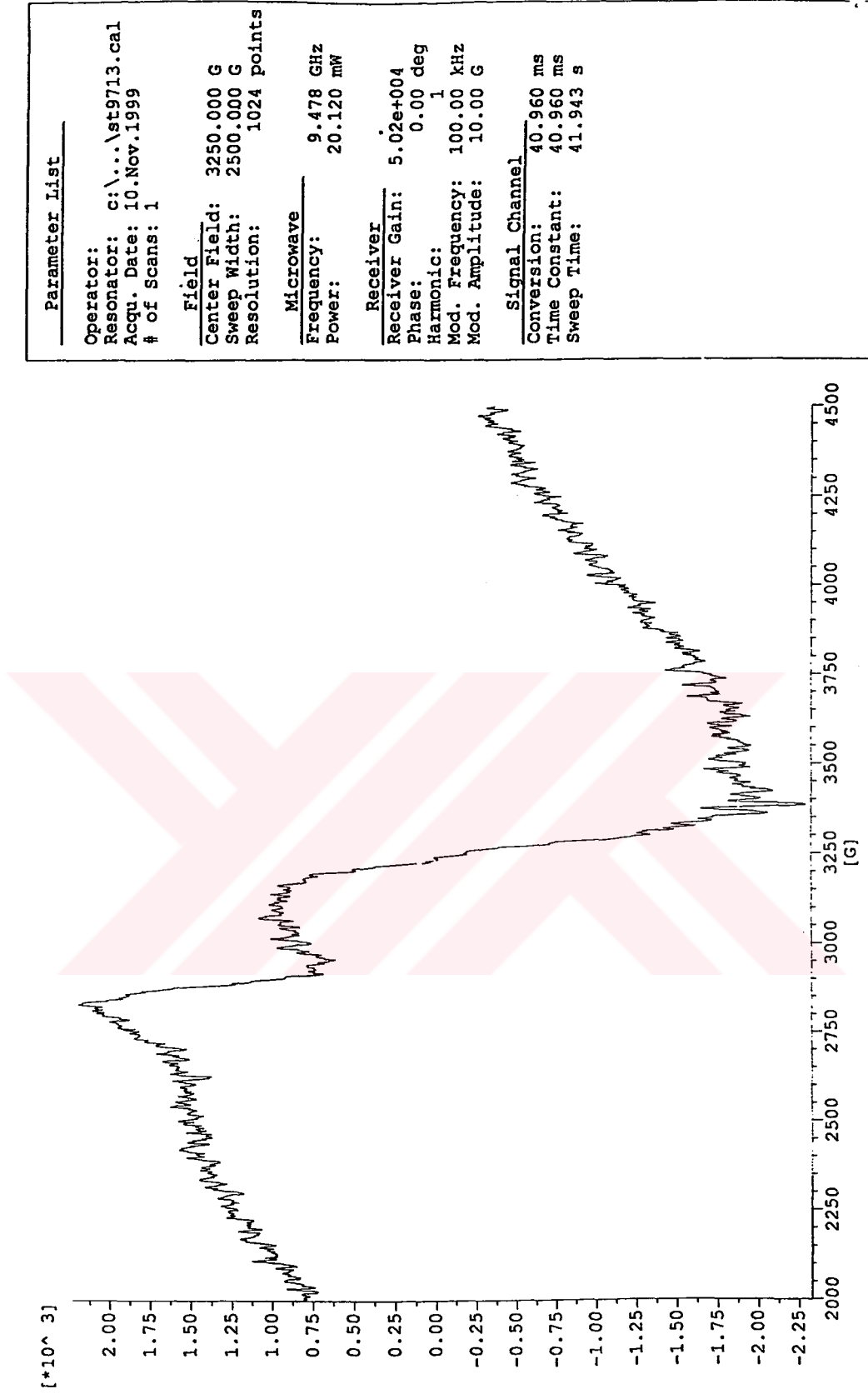
Signal Channel
 Conversion: 40.960 ms
 Time Constant: 40.960 ms
 Sweep Time: 41.943 s



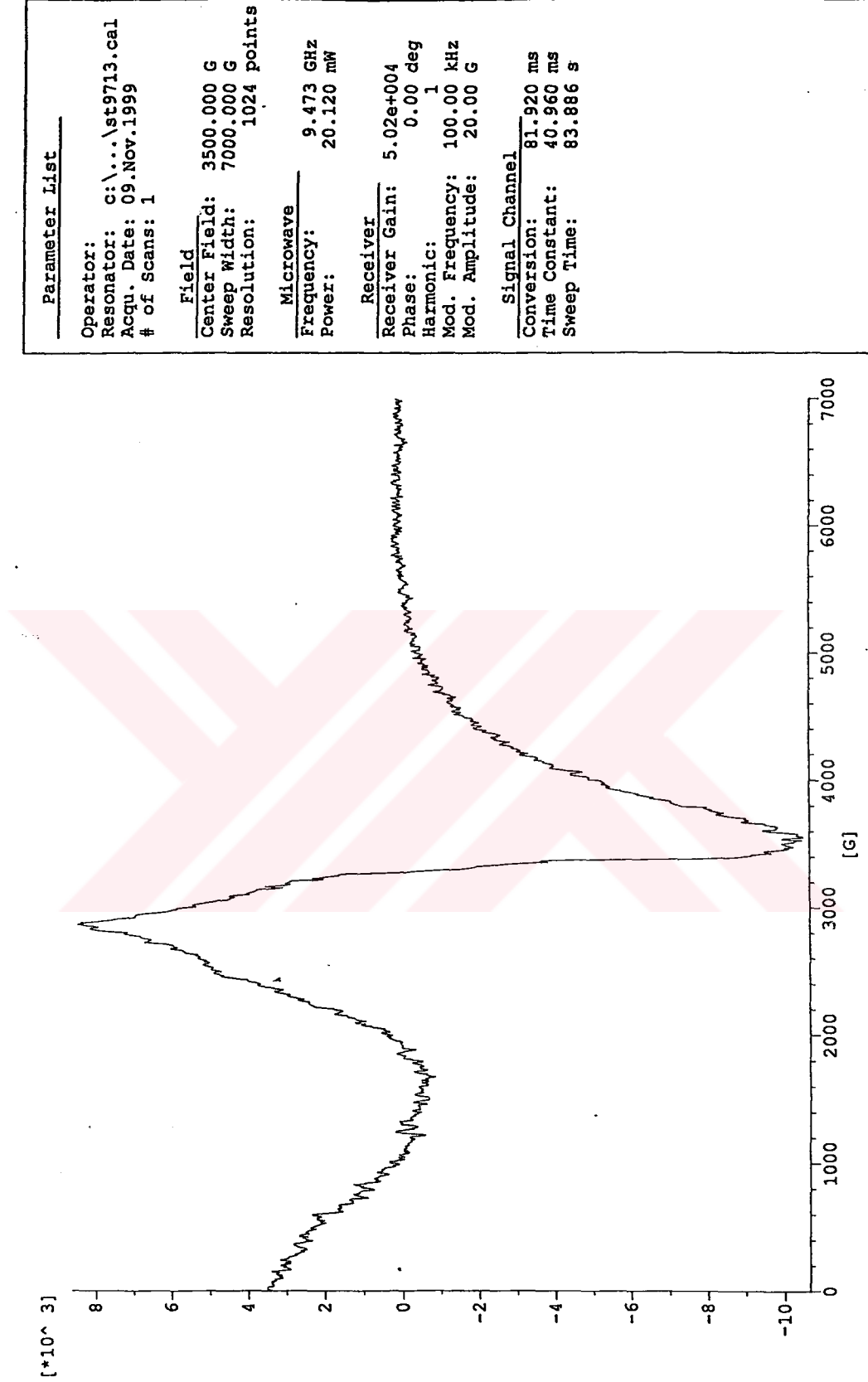
Şekil 3.26 Daha geniş bir manyetik alan aralığında beyaz yün keratininde merkezi sinyalinoluşumu



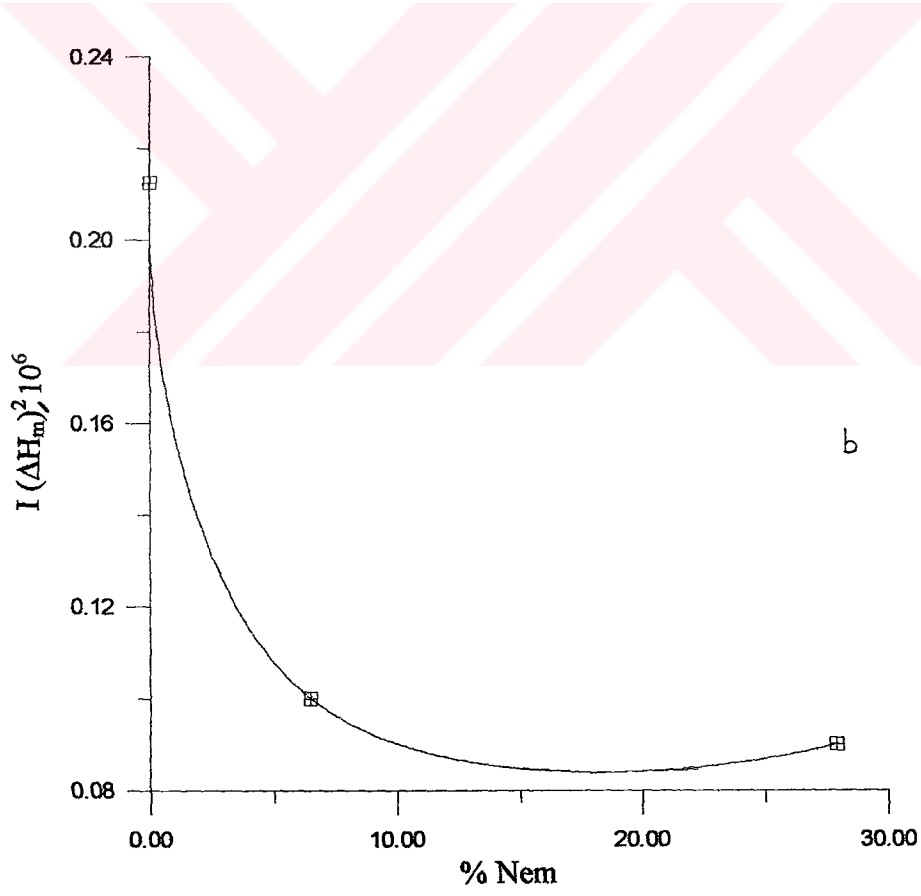
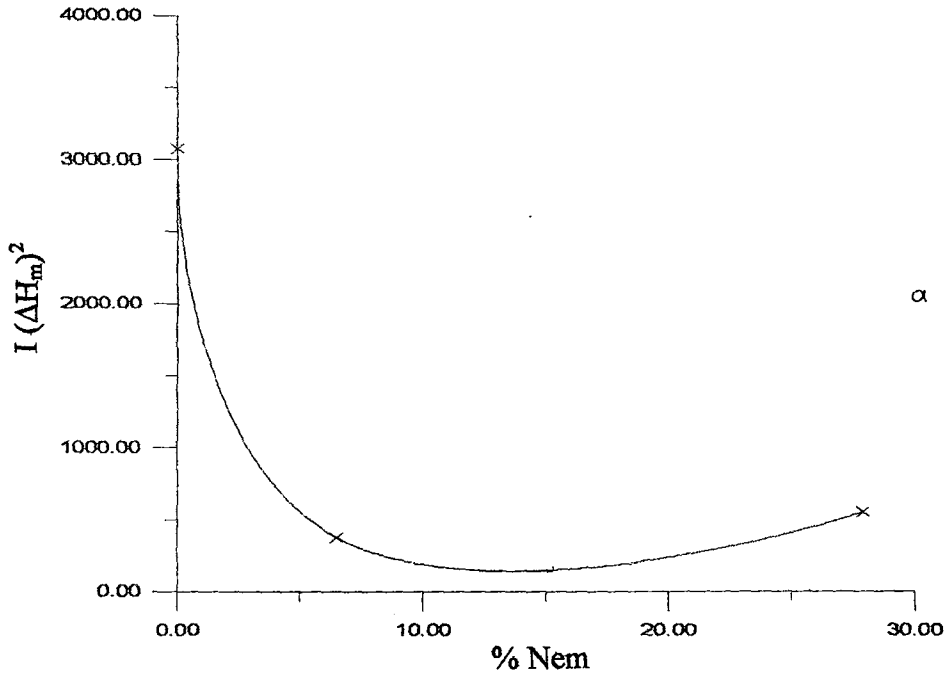
Şekil 3.27 Siyah yün keratininde, $\Delta H_m = 0.6$ mT ve $g = 2.0065$ olan çok şiddetli sinyal



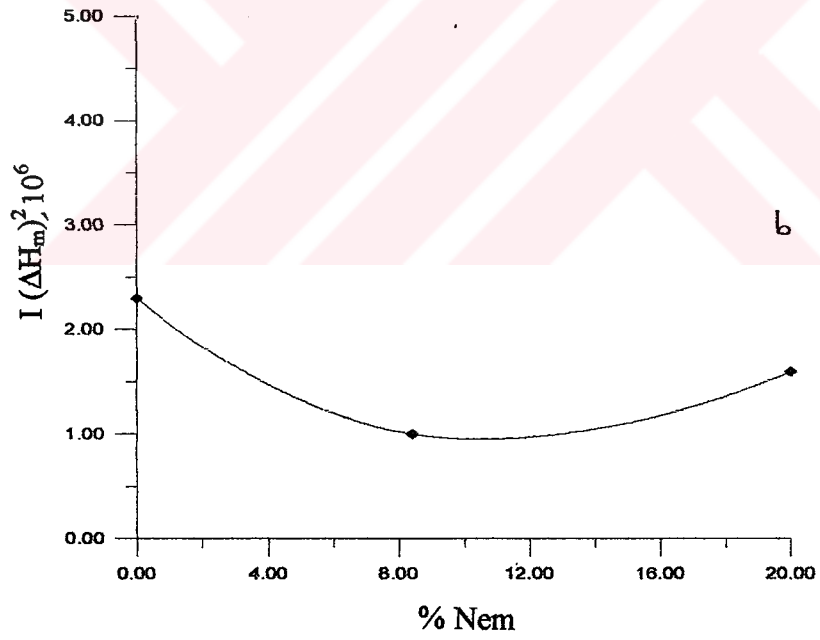
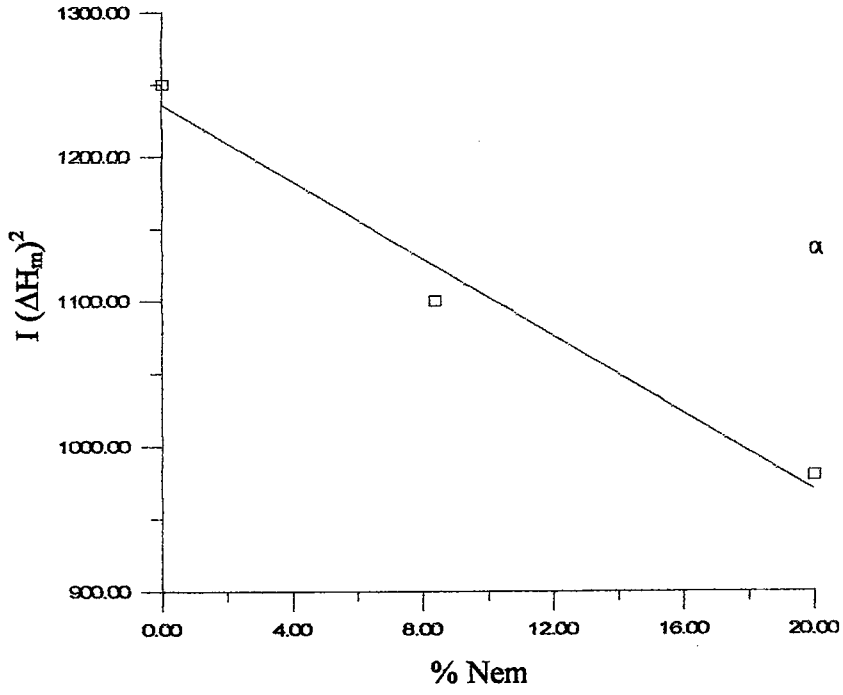
Şekil 3.28 a) İpek fibroininin 130 K'deki ESR spektrumu



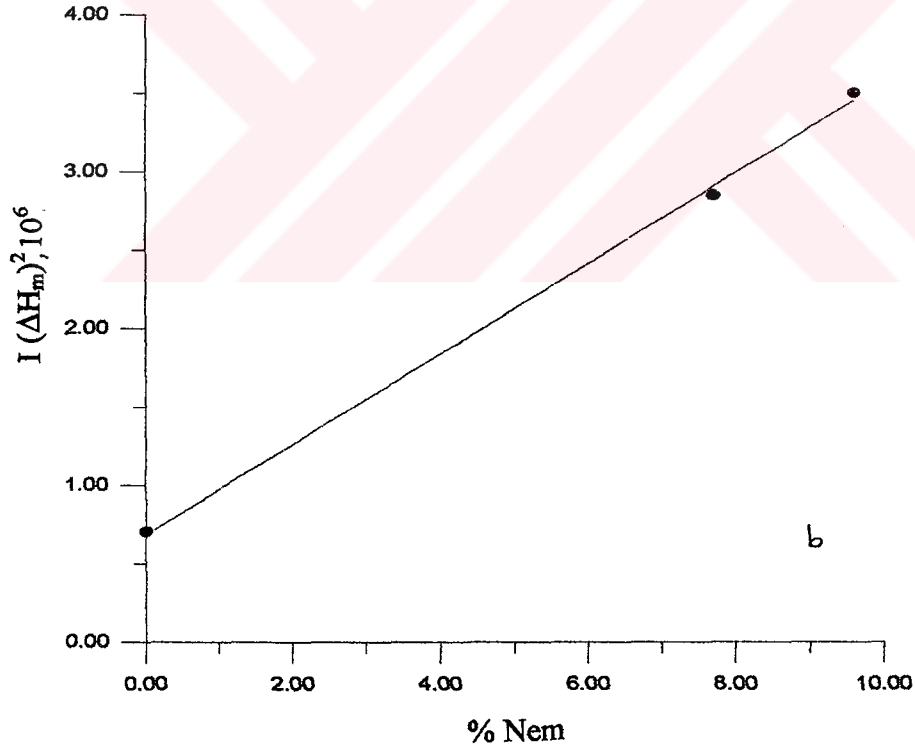
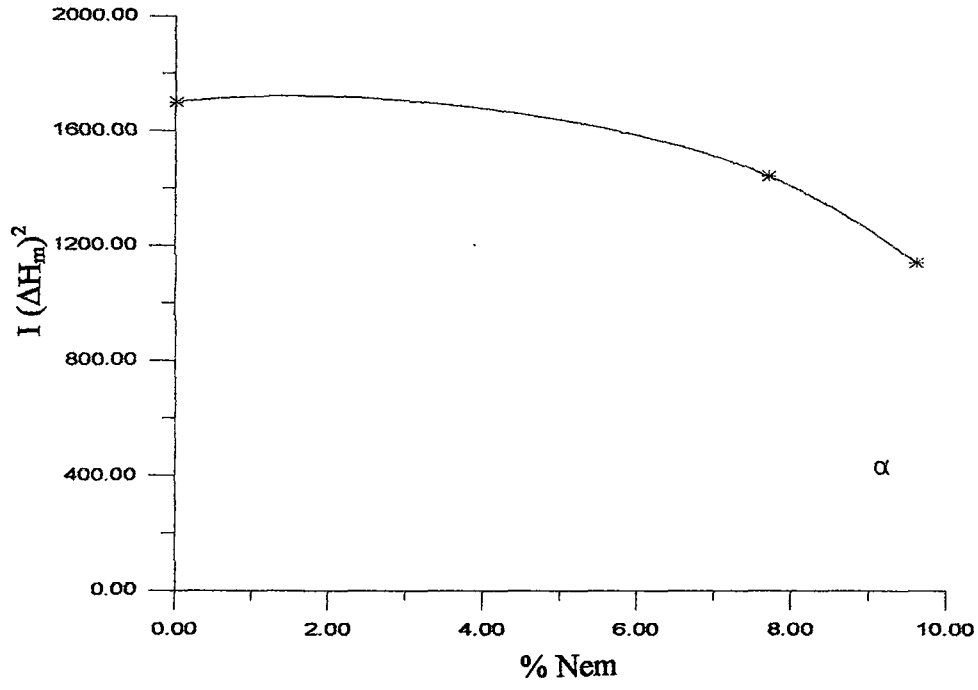
Şekil 3.28 b)İpek fibroininin 293 K'deki ESR spektrumu



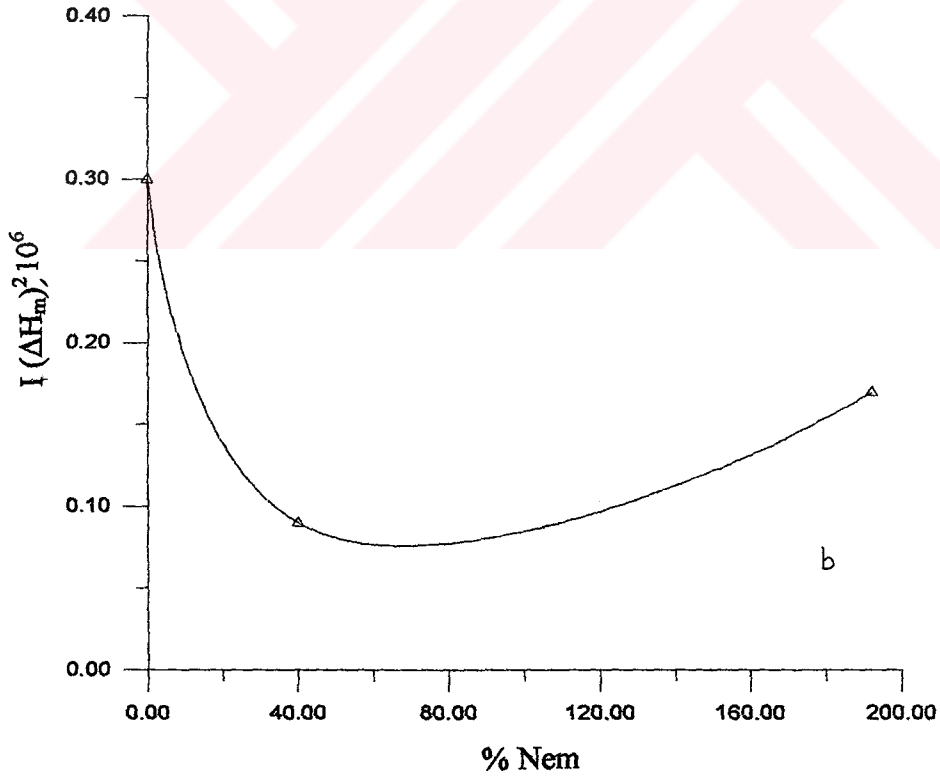
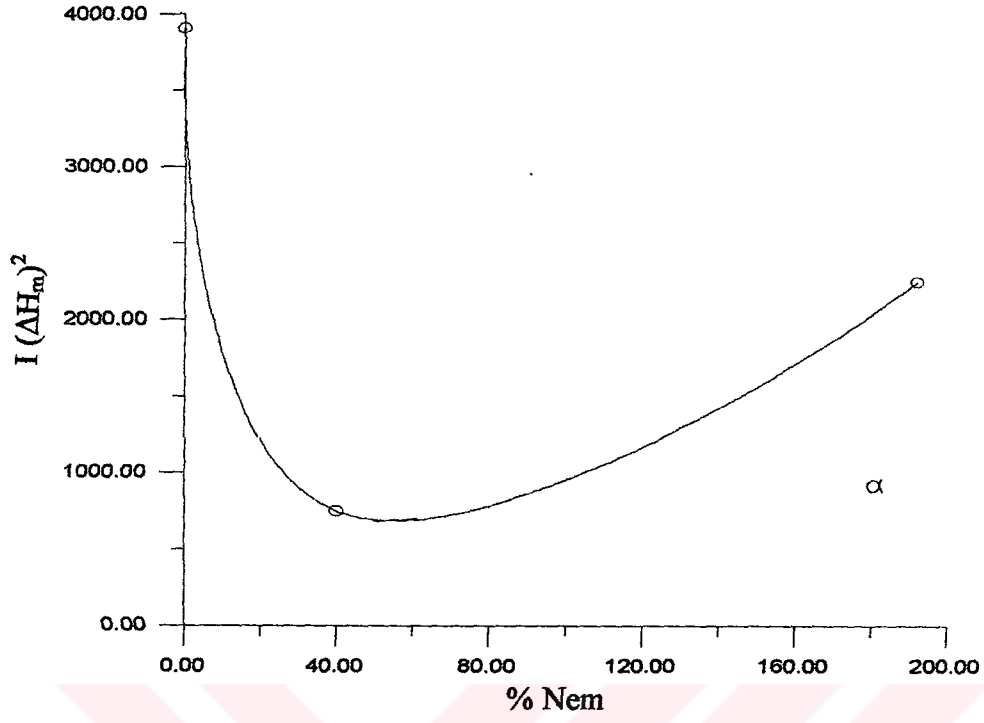
Şekil 3.29 Beyaz yün örneğinde spinlerin konsantrasyonunun nem oranına bağlılığı: a) $\Delta H_m \approx 60 \text{ mT}$, $g \approx 2.1575$; b) $\Delta H_m \approx 1.1 \text{ mT}$, $g \approx 2.0075$



Şekil 3.30 Kahverengi yün örneğinde spinlerin konsantrasyonunun nem oranına bağlılığı: a) geniş sinyal; b) dar sinyal



Şekil 3.31 Siyah yün örneğinde spinlerin konsantrasyonunun nem oranına bağlılığı: a) geniş sinyal; b) dar sinyal



Şekil 3.32 İpek örneğinde spinlerin konsantrasyonunun nem oranına bağlılığı: a) $\Delta H_m \approx 65-75\text{mT}$, $g \approx 2.0218$; b) $\Delta H_m \approx 1.1\text{mT}$, $g \approx 2.0075$

Çizelge 3.1 İpek örneklerinin nemlendirme sonucu oluşan kütle değişim değerleri

İpek	t (0.dak)	t (5.dak)	t (10.dak)	t (15.dak)	t (20.dak)	t (25.dak)	t (30.dak)
nemi alınmamış $m_0(\text{mg})$	107						
[80°C,30 dak] nemi alınmış $m(\text{mg})$	100	107					
suda (30 dak) nemlendirilmiş $m_n(\text{mg})$	222	141	111	107			

İpek	t (0.dak)	t (5.dak)	t (10.dak)	t (15.dak)	t (20.dak)	t (25.dak)	t (30.dak)
nemi alınmamış $m_0(\text{mg})$	154						
[80°C,30 dak] nemi alınmış $m(\text{mg})$	152	153	154				
suda (30 dak) nemlendirilmiş $m_n(\text{mg})$	326	240	187	160	157	155	154

İpek	t (0.dak)	t (5.dak)	t (10.dak)	t (15.dak)	t (20.dak)	t (25.dak)	t (30.dak)
nemi alınmamış $m_0(\text{mg})$	76						
[80°C,30 dak] nemi alınmış $m(\text{mg})$	75	76					
suda (30 dak) nemlendirilmiş $m_n(\text{mg})$	148	84	77	77			

Çizelge 3.2 Siyah, kahverengi ve beyaz yün örneklerinin nemlendirme sonucu oluşan kütle değişim değerleri

Siyah Yün	t (0.dak)	t (5.dak)	t (10.dak)	t (15.dak)	t (20.dak)	t (25.dak)	t (30.dak)
nemi alınmamış $m_0(\text{mg})$	90						
[80°C,30 dak] nemi alınmış $m(\text{mg})$	78	83	84	85	86	87	90
suda (30 dak) nemlendirilmiş $m_n(\text{mg})$	111	90					

Kahverengi Yün	t (0.dak)	t (5.dak)	t (10.dak)	t (15.dak)	t (20.dak)	t (25.dak)	t (30.dak)
nemi alınmamış $m_0(\text{mg})$	62						
[80°C,30 dak] nemi alınmış $m(\text{mg})$	57	59	60	62			
suda (30 dak) nemlendirilmiş $m_n(\text{mg})$	75	63	63				

Beyaz Yün	t (0.dak)	t (5.dak)	t (10.dak)	t (15.dak)	t (20.dak)	t (25.dak)	t (30.dak)
nemi alınmamış $m_0(\text{mg})$	78						
[80°C,30 dak] nemi alınmış $m(\text{mg})$	71	75	77	78			
suda (30 dak) nemlendirilmiş $m_n(\text{mg})$	108	79	78				

Çizelge 3.3 Siyah yün örneklerinin nemlendirme değerleri

SIYAH YÜN Nemi alınmamış $m_0(\text{mg})$	254	% Kütle değişimi
Suda nemlendirilmiş $m_{5\text{dakika}}(\text{mg})$	449	76
Suda nemlendirilmiş $m_{10\text{dakika}}(\text{mg})$	488	92
Suda nemlendirilmiş $m_{1\text{saat}}(\text{mg})$	624	146
Suda nemlendirilmiş $m_{5\text{saat}}(\text{mg})$	499	96
Suda nemlendirilmiş $m_{20\text{saat}}(\text{mg})$	462	81
Suda nemlendirilmiş $m_{45\text{saat}}(\text{mg})$	578	127
Suda nemlendirilmiş $m_{150\text{saat}}(\text{mg})$	926	265

Çizelge 3.4 Kahverengi yün örneklerinin nemlendirme değerleri

KAHVERENGİ YÜN Nemi alınmamış $m_0(\text{mg})$	190	% Kütle değişimi
Suda nemlendirilmiş $m_{5\text{dakika}}(\text{mg})$	342	80
Suda nemlendirilmiş $m_{10\text{dakika}}(\text{mg})$	312	64
Suda nemlendirilmiş $m_{1\text{saat}}(\text{mg})$	496	161
Suda nemlendirilmiş $m_{5\text{saat}}(\text{mg})$	391	105
Suda nemlendirilmiş $m_{20\text{saat}}(\text{mg})$	503	165
Suda nemlendirilmiş $m_{45\text{saat}}(\text{mg})$	512	169
Suda nemlendirilmiş $m_{150\text{saat}}(\text{mg})$	738	288

Çizelge 3.5 Beyaz yün örneklerinin nemlendirme değerleri

BEYAZ YÜN Nemi alınmamış $m_0(\text{mg})$	410	% Kütle değişimi
Suda nemlendirilmiş $m_{5\text{dakika}}(\text{mg})$	664	61
Suda nemlendirilmiş $m_{10\text{dakika}}(\text{mg})$	718	75
Suda nemlendirilmiş $m_{1\text{saat}}(\text{mg})$	762	86
Suda nemlendirilmiş $m_{5\text{saat}}(\text{mg})$	1342	227
Suda nemlendirilmiş $m_{20\text{saat}}(\text{mg})$	819	100
Suda nemlendirilmiş $m_{45\text{saat}}(\text{mg})$	1417	246
Suda nemlendirilmiş $m_{150\text{saat}}(\text{mg})$	2714	562

Çizelge 3.6 İpek örneklerinin nemlendirme ve UV ışınlama deneysel verileri

Örnek	$\sigma \cdot 10^{-3}(\text{MPa})$ ($T=293\text{K}$, $\tau=1\text{s}$)	τ_0, s	$U_0, (\text{kJ/mol})$	$\gamma,$ ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{MPa}^{-1}$)	τ, s ($\sigma=1600 \text{MPa}$)
İpek	2.380	10^{-13}	183.4	0.0200	$3 \cdot 10^6$
İpek(nemli)	2.120	10^{-13}	183.4	0.0225	$5 \cdot 10^4$
İpek(UV, $t=5\text{s}$)	1.990	10^{-13}	183.4	0.0239	$8.2 \cdot 10^3$
İpek(UV, $t=10\text{s}$)	1.820	10^{-13}	183.4	0.0262	10^2
İpek(UV, $t=15\text{s}$)	1.600	10^{-13}	183.4	0.0298	0

Çizelge 3.7 UV ışınlaması yapılmış yün örneklerine ait deneysel veriler

Örnekler	Nemi Alınmış, UV'siz					Nemi Alınmış, UV ile				
	$\sigma, (\text{MPa})$ ($\tau=1\text{s}$, $T=293\text{K}$)	U_0 , $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$	τ_0 , s	γ , $\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{MPa}^{-1}$	τ , s ($\sigma=650 \text{ MPa}$)	I_1	I_2	I_3	I_2 'de oranı (%)	ε , %
Siyah	1030	156,74	10^{-12}	0,856	$3,4 \cdot 10^3$	850	800	640	22	77
Kahverengi	870	156,74	10^{-12}	1,065	$8 \cdot 10^3$	770	680	580	21	58
Beyaz	670	156,74	10^{-12}	1,404	20	630	480	380	28	63

Çizelge 3.8 Nemlendirilmiş ve nemlendirilmemiş yün örneklerine ait deneysel veriler

Örnekler	Başlangıç Aktivasyon Enerjisi U_0 , (kJ/mol)		Yapıya Hassas Parametre γ , ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}} \text{MPa}^{-1}$)	
	Nemsiz	Nemli	Nemsiz	Nemli
Kahverengi Yün	157,74	157,74	0,66	0,43
Siyah Yün	157,74	157,74	0,70	0,57
Beyaz Yün	157,74	157,74	0,54	0,56

Çizelge 3.9 Yün örneklerinin bağıl uzama miktarları

Örnekler	Havada ($t = 20 \text{ dak}$), ε , %	Suda Nemlendirilmiş ($t = 20 \text{ dak}$), ε , %
Siyah Yün $\sigma = 450 \text{ MPa}$	53	96,9
Kahverengi Yün $\sigma = 500 \text{ MPa}$	22	43,5
Beyaz Yün $\sigma = 500 \text{ MPa}$	46,05	66,6

4 SONUÇLAR

1) Tezde, fibrilyar proteinler olan ipek fibroininde ve yün keratininde ilk defa, nemin, sıcaklığın ve UV ışınlarının dinamik-mekanik özelliklere ve serbest radikalli reaksiyonlara etkileri araştırılmış, karşılaştırılmış ve etki mekanizmaları incelenmiştir.

2) UV ışınlarının etkisi altında ipek fibroininin ve yün keratininin yaşam ömrü τ ve kırılma gerilimi σ azalmaktadır. UV ışınlarının dozuna bağlı olarak kararlılığının bozulması artmaktadır. Literatürde belirtildiği gibi, UV ışınlarının etki mekanizması, biyopolimer molekülünde ana zincirdeki C_{α} -C bağının kırılması sonucunda önce alkil ve alkenil radikallerinin meydana gelmesi ve sonra zincire benzer oksitleşme reaksiyonlarının oluşması şeklinde kabul edilmektedir.

3) İpek fibroininde ve yün keratininde nemin, dinamik-mekanik özelliklere etkisi, suyun, protein moleküllerinin ve onların kısımlarının konformasyon dinamiğini değiştirmesinin (artırması) sonucudur. Bu durumda, hem oksijen difüzyonu ve oksitleşme reaksiyonları hızlanır hem de serbest radikaller birbirleriyle çarpışarak daha hızlı rekombinasyona uğrarlar. Bu olaylar, ipek fibroininin ve yün keratininin dinamik-mekanik özelliklerinin kötüleşmesine yol açar.

4) Literatürde, bizim önceki araştırmalarımıza uygun olarak dinamik-mekanik özelliklerin araştırılması sonucunda, fibrilyar proteinlerin yapısında iki tür suyun olabileceği gösterilmiştir. Suyun küçük miktarları, yünün ve ipeğin yüzeylerinde bir yapılaşma oluşturur, bu da bu malzemelerin dinamik-mekanik özelliklerini iyileştirmektedir; suyun daha büyük miktarları ise (%15-30'dan fazla), sonuç 3'de açıklanan mekanizma ile, biyopolimerlerin konformasyon dinamiğini değiştirir. Bu durumda suyun belli miktarlarına bağlı olan serbest radikallerin bir kısmı (%40) çok büyük hızla (düzensiz kısımlarda lokalleşmiş), diğer kısmı ise (%20) daha düşük hızla (düzenli kısımlarda lokalleşmiş) rekombinasyona uğrarlar.

5) Su absorpsiyonunun yüzdesi ve bunun sonucunda dinamik-mekanik özelliklerin değişmesi önemli farklılıklar gösterir. Uzun süreli nemlendirmede (150 saate kadar) en yüksek nemlilik derecesi beyaz yün, en düşük nemlilik derecesi ise siyah yün örneklerinde gözlenmiştir. Dinamik-mekanik özellikler de aynı değişimi gösterir; yani beyaz yün örnekleri daha az, siyah yün örnekleri daha çok kararlıdır. Bu olay, daha önce yaptığımız ve bu tezde devam

ettirdiğimiz araştırmalar sonucunda bulunmuş ve pigmentin, elektronların kapıcısı rolünü oynaması prensibine bağlanmıştır.

6) Genelde bütün uzun süreli etkiler (sıcaklık, UV ışınları ve nem), fibrilyar proteinlerin dinamik-mekanik özelliklerini kötüleştirir. Deneylerimizde bu olay bütün hallerde gözlenmiştir. Ancak bu faktörler aynı anda etki ettiklerinde basit süperpozisyon prensibi gözlenmemiştir ki bu da ayrı ayrı faktörlerin etki mekanizmalarının farklı yollarla oluştuğu sonucunu ortaya çıkarır.



KAYNAKLAR

Abdullayev, G.B., Bakirov, M.Ya., Mamedov, Sh.V., Halilov, Z.M., Şükürov, Yu.H., (1978), "Selenin Fibroinde SR'ın Toplanma Kinetiğine Etkisinin Araştırılması", Dokl.AN, 11:20-24.

Abdullayev, G.B., Bakirov, M.Ya., Mamedov, Sh.V., Abasov, S.A., Şükürov, Yu.H., (1980), "İpek Sapının İstikrarının Zaman Ve Sıcaklık Orantılılıklarına Selenin Etkileri", İzv.AN, FTMN 2:86-90.

Aksakal, B., (2000), Fibril Biyopolimerlerin Dinamik-Mekanik ve Spektroskopik Özelliklerinin Karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü

Aksyonov, S.I., Shvaleva, A.L., Grunina, T.Yu., Veselova, T.V., Veselovsky, V.A., (2001), "State Of Water And Membranes In Wheat Seeds During Their Development, Storage And Germination", XI. International Conference, Magnetic Resonance in Chemistry and Biology, 20-27 April 2001, Zvenigorod (Russia).

Aleksandrov, A.D., Zhourkov, S.N. (1993), Brittle Fracture, Gosteortekhnizdat, Moscow.

Aslanov, R.B., Mamedov, Sh.V., Gasimov, O.K., Nuriyev, S.R., L'vov K.M. (1989), "UV Işınlanmış Yün Keratininde SR'lerin Yokolma Kinetiği", VII.Uluslararası Konferans, Biyoloji ve Tıpta Magnetik Rezonans, Çernoğolovna (Rusya).

Aslanov, R.B., Gasimov, O.K., Nuriyev, S.R., Mamedov, Sh.V. (1995), "UV-Işınlandırılmış Yün Keratininde Meydana Gelen SR'lerin Yokolma Kinetiği", Fizika, 1(3):5-9.

Bakirov, M.Ya., Mamedov, Sh.V., Şükürov, Yu.H. (1981), "Boşalmanın Etkisi Altında İpek Sapının Yıpranmasına Selenin Etkileri", İpek, 3:16-17.

Bakirov, M.Ya, Şükürov, Yu.H., İsmailova, R.S., Mamedov, Sh.V. (1985), "Rutubet Kayıdı Cihazı", Patent (Rusya), No.3733379/24-25(051899).

Başer, İ. (1992), Elyaf Bilgisi , Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

Blyümenfeld, L.A., Vayevodskiy, V.V., Senyonov, A.G. (1962), Application of EPR in Chemistry, Novosibirsk, AN SSSR.

Bueche, F. (1957), "Tensile Strength of Plastics Above the Glass Temperature", J.Appl.Phys., 26(9):1133-1140.

Bueche, F. (1957), "Tensile Strength of Plastics Below the Glass Temperature", J.Appl.Phys., 28(7):784-787.

Bueche, F. (1958), "Tensile strength of Plastics: Effects of Flows and Chain Relaxation", J.Appl.Phys., 29(8):1231-1234.

Casale, A., Porter, R.S. (1979), Polymer Stress Reactions, New York.

Church, J.S., Millington, K.R. (1996), "Photodegradation Of Wool Keratin 1.Vibrational Spektroskopik Studies", Biospectroscopy, 2(4):249-258.

- Cooper J. (1995), Principles of Protein Structure, Birkbeck College, London
- Davidson, R.S. (1996), "The Photodegradation Of Some Naturally Occurring Polymers", Journal of Photochemistry And Photobiology, B-Biology, 33(1):3-25.
- Dubinskaya, A.M., Segalova, N.E., Belavtseva, Y.M. (1980), "Mekanik Disperleme Zamanı Kollajen Yapısının Değişimleri", Biofizika, 25(4):610-614.
- Earley C. (2000), Biochemistry, Kent State University, USA
- Edenbaum, Y. (1992), Plastics And Additives And Modifiers, New York.
- Emanuel, N.M., Buçaçenko, A.L. (1982), Polimerlerin Yıpranması ve Stabilizasyonunun Kimyasal Fiziği, M.:Nauka, Rusya.
- Freeman, W.H. (2000), Online Biology Book, Maricopa Community Colleges, USA
- Gasimov, O.K., Mamedov, Sh.V., Aslanov, R.B., Nuriyev, S.R., L'vov K.M. (1989), "Kollojenin Mekanik Parçalanmasındaki Meydana Gelen İlk SR'li Süreçler", VII.Uluslararası Konferans, Biyoloji ve Tıpta Magnetik Rezonans, Çernoğolovna (Rusya).
- Gasimov, O.K., Aslanov, R.B., Nuriyev, S.R., Mamedov, Sh.V., L'vov K.M. (1990), "Keratin ve Kollojenin Mekanik Parçalanmasında Meydana Gelen SR'li Süreçler", Visokomol.Soyed., 31-B(8):597-599.
- Gasimov, O.K., Aslanov, R.B., Nuriyev, S.R., Mamedov, Sh.V. (1991), "Jelatinin Parçalanması Sonucunda Meydana Gelmiş İlk SR'lerin Fotoreaksiyonları", Dokl.AN, FMB Serisi.
- Gasimov, O.K., L'vov, K.M., Mamedov, Sh.V. (1992), "Fibrillar Proteinlerin Mekanik Parçalanması Sürecindeki SR'li Reaksiyonlar", Visokomol.Soyed., 34-A(3):3-16.
- Gasimov, O.K., Mamedov, Sh.V., L'vov K.M. (1992), "Protein ve Peptitler Mekanik Parçalanması Zamanı Oluşan SR'li Süreçler", 2.Türk-Azerbaycan Polimer Sempozyumu, Ankara.
- Gasimov, O.K., Nuriyev, S.R., Aslanov, R.B., Mamedov, Sh.V. (1994), "The Change of Secondary Structure of Silk Fibroin Under Mechanical Destruction", XVI.International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, Veldhoven (Hollanda).
- Gasimov, O.K., Aslanov, R.B., Nuriyev, S.R., Mamedov, Sh.V., (1995), "Jelatinin Mekanik Parçalanması Sürecinde Meydana Gelen İlk SR'lerin Reaksiyonları", Fizika, 1(3):50-55.
- Glasstone, S., Laidler, K.J., Eyring, H. (1941), The Theory of Rate Processes, Mc Graw Hill, New York.
- Grassie, N., Gerald, S. (1988), Polymer Degradation and Stabilisation, Cambridge University Press, London, New York.
- Hart H.C. (1995), Organic Chemistry, Houghton Mifflin Company, Boston.

Hsiao, C.C. (1959), J.Appl.Phys., (1942), Polymer Fracture, H.H.Kausch, (Der), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

Ingram, D.J.E. (1969), Biological and Biochemical Applications of Electron Spin Resonance, Plenum Press, New York.

Ingram, V. (2001), MIT's Biology Hypertextbook, Massachussetts.

Kausch H.H., Hsiao, C.C. (1968), "Behaviour of Elastic Networks of Various Degrees of Orientation in the Kinetic Theory of Fracture", J.Appl.Phys., 39(11):4915-4919.

Kausch, H.H. (1970), Kolloid-Z.Z.Polymere, 236:48-58, Polymer Fracture, H.H., Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

Kausch, H.H. (1987), Polymer Fracture, Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg.

Kayuşin, L.P., Lvov, K.M., Pulatova, M.K. (1970), "İşinlendirilmiş Proteinlerdeki Paramagnetik Merkezlerin Araştırılması", Nauka, 263.

Kayuşin, L.P., Gribova, Z.P., Azizova, O.A. (1973), "Biyoloji Birleşmelerin Fotosüreçlerinin Elektron Paramagnetik Rezonansı", Nauka, 304.

Kayuşin, L.P., Pulatova, M.K., Krivenka, V.G. (1976), "İşinlendirilmiş Proteinlerde SR'ler ve Onların Dönüşümleri", Atomizdat, 269.

Kerimov, T.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V. (1982), "Proteinlerde Sülfhidril Gruplarının Tayini Usulu", Patent (Rusya), No.951119.

Kerimov, T.M., Mamedov., Sh.V., Nuriyev, E.Ş. (1984), "Doğal İpekte SR'ın Derişimi İle Onun Dinamik- Mekanik Özellikleri Arasındaki Orantılık", Kondense Olunmuş Sistemlerde Uluslararası Magnetik Rezonansı Konferansı, Kazan (Rusya).

Kerimov, T.M., Mamedov, Sh.V., Gasimov, O.K., Hümbetov, İ.M., Bilallı, D.B., Eminbeyli, T.G., Aliyeva, S.M., Hasanova E.M. (1985), "Doğal İpekte SR'ler ve İpeğin Mekanik Özellikleri", İpek, 6(123):20-21.

Leijström, H., Ifwarson, M. (2000), "Results and Experiences Obtained By Studsvik From Long-Term Pressure Tests on Plastic Pipes For Validation Of Miner's Rule", Studsvik Polymer AB, Nyköping, Sweden.

Leninger, A.L. (1970), Biochemistry, Worth Publishers Inc., New York.

L'vov, K.M., Aslanov, R.B., Mamedov Sh.V. (1984), "UV-İşinlanmış İpek Fibroininde SR'ın Yokolma Kinetiğinin Araştırılması", Biofizika, 29(4):537-541.

L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V. (1984), "İpek Fibroininin 77 K'de Mekanik Parçalanması", Visokomol.Soyed., A-26(9):1903-1907.

L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V. (1984), "İpek Fibroininin Mekanik Parçalanması Zamanı Oluşan İlk Radikallerin Fotoreaksiyonları", Visakomol.Soyed., A-26(10):2155-2158.

L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V. (1985), "Peptitlerdeki 77 K'de Fotoindüklenmiş Radikallere Karbon Oksitinin Birleşmesi", Biofizika, 30(4):553-558.

L'vov, K.M., Aslanov, R.B., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V. (1985), "77 K'de UV-Işınlanmış Proteinlerde $\dot{N} = CH_2$ ve $H\dot{C}O$ Radikallerinin Fotooluşumu", Biofizika, 30(5):763-767.

L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V. (1985), "77 K'de Mekanik Parçalanma Sonucunda Meydana Gelen $\dot{N} = CH_2$ ve $H\dot{C}O$ Radikallerinin Fotooluşumu", Biofizika, 30(5):758-762.

L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V. (1985), "77 K'de Peptitlerde $\dot{N} = CH_2$ Radikallerinin Fotooluşumu", Biofizika, 30(4):559-563.

L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V., Aslanov, R.B. (1986), "Ferrosianitik İştiraki ile Peptitlerin Sulu Çözeltilerinde Fotoindüklenmiş SR'lerin Reaksiyonları", Biyofizika, 31(2):191-194.

L'vov, K.M. (1979), "UV-Proteinlerin Işınlandırılması Sürecinde SR'lerin Oluşması, Toplanması ve Mahvolmasının Genel Kanuna Uygunlukları", Biyoloji Bilimleri İkinci Doktora Tezinin Kısa Özeti.

L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V., Aslanov, R.B. (1987), "Peptidlerin Sulu Çözeltilerinde Kalium Ferrosianidin Katılımı İle Fotouyarlanmış Serbest Radikalli Reaksiyonlar", Biofizika, 31(2):191-194.

L'vov, K.M., Aslanov, R.B., Yesipova, N.G. (1987), "Adale Kollagenindeki Serbest Radikallerin Termostabilliğine Suyun Etkisi", Biofizika, 32(2):229-231.

Mamedov, Sh.V. (1982), "İpek Fibroinin Aşırı Molekül Yapısının Bazı Özellikleri", 1.Uluslararası Biyofizik Kongresi.

Mamedov, Sh.V., Nuriyev, E.Ş., Kerimov, T.M., Abasov, S.A., Rahimov Y.H. (1985), "İpek Sapının Fiziği, Mekanığı ve Teknoloji Parametrelerinin Fibroinin Selenle Modifize Etmekle İyileştirilmesi", İzvan , 5:82-87.

Mamedov, Sh.V., Nuriyev, E.Ş., Rahimov, Ya.H., Alekperov, V.A., Abasov S.A. (1986), "Elektrik Boşalmasının İpek Saplarının Mekanik İstikrarına Etkileri", Dokl.AN, 42(1):26-29.

Mamedov, Sh.V., Mamedov, E.Ş., Nuriyev, E.Ş., Hümbetov, E.M., Eminbeyli, T.G., Mişiyev, R.D., Rzayeva, Z.İ. (1986), "Dut İpek Kurdunun İpek Yapmasının Stimuleçisi", Patent (Rusya), No.3863617/30-15(005775).

Mamedov, Sh.V. (1986), "SR'lerin ve Diğer Paramagnetik Parçacıkların Polimer Yarıiletkenler ve Dielektriklerin Yapı Değişmelerindeki Rolü", Fizik-Matematik Bölümleri Üzere Doktora Tezinin Özeti, Bakü.

Mamedov, Sh.V., Gasimov, O.K. (1992), "Free-radical Processes in Solid Proteins' Under Mechanical Pressure", International Conference of Dense Materials And Chemical Transformations Under Pressure, Bakü.

Mamedov, Sh.V., Nuriyev, E.Ş., Abasov, S.A. (1986), "Fibroinde SR Süreçleri ve Aşırı Molekül Yapısını Etkileme Yolu İle İpek Sapının Fiziksel ve Mekaniksel Özelliklerinin ve Kullanılma Parametrelerinin İyileştirilmesi", Polimerlerin İstikrarı ve Plastikliği Meselelerine Ait Müassiselerarası Konferansı, Duşanbe.

Mamedov, Sh.V., Mamedov, E.Ş., Nuriyev, E.Ş., vd. (1987), "Dut Kurdunun Sap Yapmasında Stimulyatör", Patent (SSSR), No.1302458.

Mamedov, Sh.V., Lihtenstein, G.İ., Fogel, V.R., Kotelnikov, A.İ., Nuriyev, E.Ş. (1987), "Biyoloji Doğalı Sapların Rutubetinin Tayini Usulu ve Bunun İçin Cihaz", Patent(SSSR),No.42392/25.

Mamedov, Sh.V., Nuriyev, E.Ş. (1988), "Termik İşlenmiş İpek Fibroininde EŞR ve Moleküler Mobiliti", VI.Uluslararası Dielektrikler Fiziği Konferansı, Rusya.

Mamedov, E.Ş., Fogel, V.R., Kotelnikov, A.İ., Mamedov, Sh.V. (1989), "Farklı Nemliğe Sahip Doğal İpek Fibroininin Özel Lüminesansı", Biyofizika, 34(1):147-149.

Mamedov, Sh.V., Gasimov, O.K., Nuriyev, S.R., vd. (1992), "Jelatinin Mekanik Parçalanmasındaki SR'ın Fotokimyasal Reaksiyonları", XI.Uluslararası Katı Cisimlerde Kimyasal Reaksiyonların Mekanizması ve Kinetiği Hakkındaki XI.Uluslararası Konferansı, Minsk (Beyaz Rusya).

Mamedov, Sh.V., Aslanov, R.B., Bayramova, R.L., Cantürk, M. (1997), "The Effect of Ultraviolet on Pigmented Biological Systems And The Role of Pigment", 3rd General Conference of the Balkan Physical Union, Romanya.

Mamedov, Sh.V., Gasimov, O.K., Alcan, E., Aslanov, R.B., Lenger, Y., Cantürk, M. (1998), Thermal Reactions of the Free Radicals in the Mechanically Destruction Collagen And Keratin", ICMRBS (XVIII.International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japonya.

Mamedov, Sh.V., Cantürk, M., Alekperov, V.A., Bülbül, F., Lenger, Y. (1998), "Comparison of Destruction Properties in Differently Pigmented Keratins By Free-radical Processes", ICMRBS (XVIII.International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, Tokyo, Japonya.

Mamedov, Sh.V., Yalçinyuva, T., Alekperov, V.A., Cantürk, M., Bülbül, F., Kaşgöz, A., Pozan G. (1998), "Yün Keratininde Yıpranma ve Parçalanma Olayları", II.Ulusal Atom ve Molekül Fiziği Sempozyumu, Gazi Üniversitesi, Ankara.

Mamedov, Sh.V., Aktaş, B., Alekperov, V.A., Cantürk, M., Lenger, Y., Bülbül F. (1998), "Yün Keratininde SR'lı Süreçlerde Yıpranma Olaylarının Karşılıklı İlişkisi", Türk Fizik Derneği 17.Fizik Kongresi, Alanya,Türkiye.

Mamedov, Sh.V., Aktaş, B., Cantürk, M., Aksakal, B., Yilgin R. (1999), "The Electron Spin Resonance Properties In Wool Keratin And The Effect Of Pigment And γ And UV-Irradiation On These Properties", XIII International Biophysics Congress, New Delhi, India.

Mamedov, Sh.V., Aslanov, R.B., Bayramova, R.L., Cantürk, M. (1999), "The Effect of UV- and Pigment Biological Systems And The Role Of Pigment", Balkan Physics Letters, 7(3):220-224.

Millington, K.R., Church, J.S. (1997), "The Photodegradation Of Wool Keratin 2. proposed Mechanism Involving Cystine", Journal of Photochemistry And Photobiology, B-Biology, 39(3):204-212.

Nicholson, L. (2000), "Proteins: Structure, Function And Dynamics", Cornell University, NY, USA

Nuriyev, E.Ş., Fogel, V.R., Kotelnikov, A.I., Mamedov, Sh.V. (1988), "İpek Fibroininin Özel Fosforesansına Hidratasyonun Etkisi", Biyopolimerlerin Spektroskopisine Ait Uluslararası VII.Konferans, Harkov (Ukrayna).

Nuriyev, E.Ş., Fogel, V.R., Kotelnikov, A.I., Mamedov, Sh.V. (1989), "Farklı Miktarlarda Nemlendirilmiş İpek Fibroininin Özel Lüminesansı", Biofizika, 34(1):147-149.

Petrucchi, R.H., Harwood, W.S. (1989), General Chemistry, MacMillan Publishing Company, NY, USA.

Ratnapandian, S., Warner, S.B., Kamath, Y.K. (1998), "Photodegradation Of Human Hair", Journal Of Cosmetic-Science, 49(5):309-320.

Regel, V.R., Slutsker, A.I., Tomaşevskiy, E.E. (1974), Kinetic Nature of the Strength of Solids, Moscow, Nauka (in Russia).

Shvaleva, A.L., Aksyonov, S.I. (2001), "State Of Membranes At Different Humidity Of Seeds Of Triticum aestivum L. And During Their Hydration", XI. International Conference, Magnetic Resonance in Chemistry and Biology, Zvenigorod (Russia).

Stevens, M.P. (1990), Polymer Chemistry And Introduction Second Edition, Oxford Univ. Press, New York.

Şükürov, Yu.H., Bakirov, M.Ya., Mamedov, Sh.V. (1980), "Doğal İpeğin TM Eğrilerinin Gözlenilmesi İçin Cihaz", İpek, 6:21.

Tager, A. (1978), Physical Chemistry Of Polymers", English Translation, Mir Publishers, New York, London.

Till, P.H. (1957), J.Polymer Sci.,24,301, Polymer fracture, H.H.Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.

Tsukada, M., Freddi, G., Kasai, N., Monti, P. (1998), "Structure And Molecular Conformation Of Tussah Silks Fibroin Films Treated With Water-Methanol Solutions: Dynamical Mechanical And Thermomechanical Behaviour", Journal Of Polymer Science: Part B, 36:2717-2724.

Yesipova, N.G., Çirgadze, Yu.N. (1967) “Fibrilyar Proteinlerde Ve Polipeptidlerin Yapısında Suyun Rolü”, Biyolojik Maddelerde Suyun Rolü Ve Durumu Kitabından, Nauka, Moskova.

Zakzevskiy, V.A., Baptizmanskiy, V.V., Tomaşevskiy, E.Y. (1968), “Katı Polimerlerin Mekanik Parçalanmasında Oluşan İkinci SR Süreçler”, FTT,10(6):1699-1704.

Zhourkov, S.N., Narsulaev, D.N. (1953), J.Tech.Phys., USSR, 23, 10, 1677, Polymer Fracture, Kausch H.H., (Der.), 1987, Springer- Verlay, Berlin, Heidelberg.

Zhourkov, S.N., Sanfirova, T.P. (1955), Dokl.AN SSSR, 101-237, Bartanev G.M., İzv.AN SSSR, OTN, 3, 1955: 53-64, Polymer Fracture, Kausch H.H., (Der.), 1987, Springer- Verlay, Berlin, Heidelberg.



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	08.01.1977	
Doğum yeri	İstanbul	
Lise	1990-1993	Haydarpaşa Lisesi
Lisans	1993-1997	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	1999-2001	Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı

Çalıştığı kurumlar

1997-1999	Hava Harp Okulu
1999-Devam ediyor	YTÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Araştırma Görevlisi

