

154366

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BİYOPOLİMER FİBRİLER PROTEİNLERDE (YÜN, İPEK)
ve ONUN BENZERLERİNDE (PAMUK) ESR
İNCELEMELERİ**

Fizikçi Zekeriya DOĞRUYOL

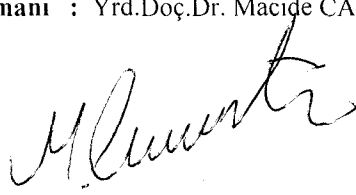
FBE Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

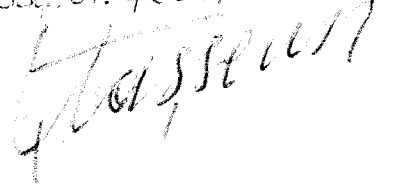
Dr. Nergis ARSLU



Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Macide CANTÜRK



Doç.Dr. Getin TAŞSEVE



İSTANBUL, 2004

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	3
2.1 Temel Kavramlar	3
2.1.1 Polimer	3
2.1.2 Lif (Fibril)	3
2.1.3 Doğal Lifler (Elyaf)	5
2.2 PROTEİNLER	6
2.2.1 Proteinlerin Yapısı ve Özellikleri	6
2.2.2 α -Aminoasitler ve Yapısı	8
2.2.3 Proteinlerin Sınıflandırılması	9
2.2.3.1 Proteinlerin İkincil Yapısı	10
2.2.3.1.a α -sarmal (heliks)	11
2.2.3.1.b β -Pilili Tabaka	12
2.3 Doğal Polimerler ve Yapıları	15
2.3.1 Yün	15
2.3.1.1 Yünün Fiziksel Yapısı	16
2.3.1.1.a Yünün Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) ı Görüntüleri	18
2.3.1.2 Yünün Kimyasal Yapısı	19
2.3.1.2.a Keratin	19
2.3.1.2.b Ter Tuzları	21
2.3.1.2.c Kir ve Pislik	21
2.3.1.2.d Yün Yağı (Vaks)	21
2.3.1.2.e Anorganik Maddeler	21
2.3.2 Pamuk	21
2.3.2.1 Pamuğun Fiziksel Yapısı	22
2.3.2.1.a Pamuğun SEM Görüntüleri	24
2.3.2.2 Pamuğun Kimyasal Yapısı	24
2.3.2.2.a Hemiselüloz	25
2.3.2.2 b Protein	25

2.3.2.2.c	Pektin.....	25
2.3.2.2.d	Anorganik Maddeler.....	25
2.3.2.2.e	Yağ ve Vaksılar (Esterler).....	25
2.3.2.2.f	α -Selüloz.....	26
2.3.3	İpek.....	28
2.3.3.1	İpeğin Fiziksel Yapısı.....	29
2.3.3.1.a	İpeğin SEM Görüntüleri.....	31
2.3.3.2	İpeğin Kimyasal Yapısı.....	32
2.3.3.3.a	Fibroin.....	32
2.3.3.3.b	Serisin.....	33
2.4	Spektroskopi.....	34
2.4.1	Elektron Spin Rezonans (ESR).....	35
2.4.1.1	ESR Teorisi.....	36
2.4.1.1.a	Serbest Radikaller.....	36
2.4.1.1.b	ESR’de Enerji Yarılmaları.....	40
2.4.1.1.c	ESR Parametreleri.....	48
2.4.1.1.d	ESR Cihazı ve Sinyalizasyonu.....	49
2.4.1.1.e	ESR Kullanım Alanları.....	50
3.	DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	52
3.1	Win-EPR Programı ile ESR Deneysel Parametrelerinin Belirlenilmesi.....	52
3.2	g , ΔH_m ve N Değerlerinin Hesaplanması.....	54
3.2.1	g faktörünün hesaplanması.....	54
3.2.2	ΔH_m Değerinin Bulunması.....	56
3.2.3	N Değerinin Bulunması.....	57
3.3	Örneklerin Hazırlanması.....	59
4.	DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR.....	63
4.1	Sonuçlar.....	78
	KAYNAKLAR.....	79
	EKLER.....	81
	Ek 1 Farklı zamanlarda alınmış kavite kirlilik spektrumları arasındaki farkın değişim miktarı ve kirliliğin çıkarılması.....	82
	Ek 2 Çalışmamızda kullanılan Win-EPR MP değerlerinin değişimi ile birlikte piklerde gözlenen değişim miktarı.....	84
	Ek 3 Normal şartlar altında oda ve tavlama sıcaklıklarında ESR’de ölçülen yün, ipek ve pamuğun spektrumlarının CP analizinde hesaplanan g -faktör, ΔH_m , ve N değerleri.....	85
	Ek 4 Ölçümler sırasında atanan ESR Cihaz parametreleri ve bunlara karşılık çekilen örneklerimizin kodları.....	86
	ÖZGEÇMİŞ.....	87

SİMGE LİSTESİ

β	Bohr magnetonu
g	Spektroskopik yarıлма faktörü
G	Gauss
h	Planck sabiti
H	Manyetik alan şiddeti
I	Pikin şiddeti
N	Spin konsantrasyonu veya sayısı
ΔH_m	Yarı-genlik bant genişliği



KISALTMA LİSTESİ

BBTW	Bursa Merinos İşlenmemiş Beyaz Yün Kılı
CF	Center Field
CM	Menemen Pamuğu
CP	Merkez Pik
CT	Conversion Time
CU	Urfa Pamuğu
DPPH	Diphenly-β-Picrly Hydrazly
EP	Experimental Parameter
ESR	Elektron Spin Rezonans
GP	Genel Pik
GMP	Geçiş Metal Piki
IF	İpek Fibroin
MA	Modulation Amplitude
MB	Microwave Bridge
MF	Microwave Frequency
MP	Microwave Power
P	Pamuk
RG	Recevier Gain
SF	Static Field
SFA	Antalya İşlenmiş İpek (iplik halinde)
SFB	Bursa İşlenmiş İpek (iplik halinde)
SH	Aşılanmış İpek
SNS	Koza İpeği (serisini uzaklaştırılmış)
SP	Standart Parameter
SR	Serbest Radikal
SS	Koza İpeği
ST	İpek Kumaş
STN	Kumaşlık Saf İpek İpliği
SW	Sweep Width
SWT	Sweep Time
TC	Time Constant
WBC	Saf Beyaz Yün Kılı
WMBF	Bursa İşlenmiş Yün Kumaş
YK	Yün Keratin

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.2	Polimerlerin sınıflandırılması.	5
Şekil 2.3	Polipektid zincirinde peptid bağı ve diğer bağların bağ uzunlukları.	6
Şekil 2.4	Aminoasitlerden proteinlerin peptid bağı aracılığıyla oluşma süreci.	7
Şekil 2.5	Aminoasitlerin en temel formülasyonu ve modellenmesi.	8
Şekil 2.7	Proteinlerin yapılarına göre sınıflandırılması.	10
Şekil 2.8	Proteinlerin ikincil yapıları; α -sarmal ve β -pilili tabaka.	11
Şekil 2.9	(a) Aminoasitlerin sarmal formasyonları. (b) Makrofibrillerin oluşumu	12
Şekil 2.10	Yün alfa-keratini (soldaki), beta-keratini (sağdaki) geniş açılı x-ışınları kırınım modeli.	13
Şekil 2.11	β -pilili tabakada bireysel polipeptid kollarını birleştiren hidrojen bağları.	13
Şekil 2.12	β -pilili tabakada radikal gruplarının konumu.	14
Şekil 2.13	β -pilili antiparalel ve paralel tabakalar.	14
Şekil 2.14	Yün lifinin boyuna göre kalınlığının değişimi.	16
Şekil 2.15	Yün lifinin mikro düzeyden makro düzeye şematik gösterimi.	17
Şekil 2.16	(a) Yün lifinin enine mikroskopik görüntüsü, (b) Yün lifinde mikrofibril-makrofibril birimlerinin şematik modellenmesi.	17
Şekil 2.17	(a) Yün (wbc) lifinin SEM'de X150, X350 büyütme görüntüleri.	18
Şekil 2.17	(b) Yün (wbc) lifinin SEM'de X750 büyütme görüntüsü.	18
Şekil 2.18	İkincil iyonik bağ karakterli tuz bağları.	20
Şekil 2.19	Yün keratini polipeptid zincirlerinde sistin bağları.	21
Şekil 2.20	Pamuk.	22
Şekil 2.21	Pamuk lifinin enine kesit görünümü.	22
Şekil 2.22	Pamuk lifinin arakesit alan hesabında yapılan yaklaşımın (dübün modeli) modellenmesi.	23
Şekil 2.23	(a) Menemen pamuk lifinin (solda) SEM'de X750, (b) Urfa pamuk lifinin SEM'de X1500 büyütme görüntüleri.	24
Şekil 2.23	(c) Urfa pamuk lifinin SEM'de X3500 büyütme görüntüsü	24
Şekil 2.24	Yönlenmiş saf selülozun x ışınları dağılımı görüntüsü	26
Şekil 2.25	1,4 D omurgalı polisakkarit polimeri olan selüloz zinciri.	27
Şekil 2.26	Selüloz biyopolimerin soldaki α , sağdaki β -glikoz monomeri ($n \sim 30.000$).	27
Şekil 2.27	Selülozu oluşturan altı karbonlu β -glikoz monomerinin 180° dönerek tekrarı.	28
Şekil 2.28	İpek böceği (bombyx mori silkworm).	29
Şekil 2.29	İpeğin düşey ve enine kesit görüntüleri.	29
Şekil 2.30	İpeğin mikroskopik enine kesit görüntüsü.	30
Şekil 2.31	Aşılınmış (modifiye) ipeğin SEM'de X3500 büyütme görüntüsü.	31
Şekil 2.32	Saf ipeğin SEM'de X3500 büyütme görüntüsü.	31
Şekil 2.33	(a) β -pilili tabakalı ipek fibroini, (b) tabakalar arası uzunlukları.	33
Şekil 2.34	Spektroskopik yöntemlerdeki molekül veya atom içi etkileşimler.	35
Şekil 2.35	Eşleşmemiş elektron ve oluşturduğu manyet.	36
Şekil 2.36	Peptid zincirinde kırılan bağlar.	39
Şekil 2.37	Bir akım çevriminin oluşturduğu manyetik moment.	41
Şekil 2.38	Elektron spinlerinin oluşturduğu manyetik moment	42
Şekil 2.39	(a) Manyetik alanda spin yönlenimi, (b) Yönlenmiş spinlerin enerji seviyelerine yerleşimi.	43
Şekil 2.40	ESR cihazı bobinleri arasında oluşturulan manyetik alanların yönlenimi.	43
Şekil 2.41	Spin kuantum sayısı $S=1/2$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alandaki yönelimine karşı gelen enerji düzeyleri.	45
Şekil 2.42	ESR'de dış manyetik alanın etkisi ile spin $\pm 1/2$ ve $\pm 3/2$ olan çiftleşmemiş elektronların enerji seviyeleri arası geçişleri ve gözlenen pikleri.	48

Şekil 2.43	ESR cihazının görüntüsü ve kısımları.	49
Şekil.2.44	ESR spektrometresinin sinyalizasyon akış şeması.	50
Şekil 3.1	Win-EPR programının ana menüsü.	52
Şekil 3.2	Standart Parameter penceresi görünümü.	53
Şekil 3.3	Win-EPR’de çekilmiş wbc2 kodlu yünün spektrumu.	54
Şekil 3.4	Wbc yün spektrumunun CP’nin Origin programına aktarılmış görüntüsü.....	55
Şekil 3.5	Yünün CP’sinin soğurma ile onun 1. ve 2. türev eğrileri.	57
Şekil 3.6	Diphenly-β-Picrly Hydrazly (DPPH) molekülü.	57
Şekil 3.7	Yün spektrumunun CP’si eğrisi ve bunun integral eğrisi altında kalan alan....	59
Şekil 3.8	Deneysel çalışmada kullanılan fibriler biyopolimer malzemelerin genel olarak sınıflandırılması.	60
Şekil 4.1	Kozadan alınmış (ss) ve serisini uzaklaştırılmış (sns) ipeklerin 0-7000 G spektrumu ve içerdği pikler.	63
Şekil 4.2	Kozadan alınmış (ss) ve serisini uzaklaştırılmış (sns) ipeklerin CP spektrumları.	64
Şekil 4.3	Bursa merinos işlenmemiş (bbtw) ve işlenmiş (wmbf) yünlerinin karşılaştırılması.	65
Şekil 4.4	Dokunmaya hazır ipek ipliğinin (stn) spektrumunda gözlenen farklı iki pik. .	66
Şekil 4.5	st ipek kumaşı ve bu kumaş ipliği (stn) nin piklerinin karşılaştırılması.	67
Şekil 4.6	80 °C’de ipek, yün ve pamuk CP spektrumları.....	68
Şekil 4.7	(a) ss ipeği, (b) sns ipeği, (c) sh ipeği, (d) wbc yünü, (e) cm pamuğunun tavlama sıcaklıklarında gözlenen spektrumlarının şiddetlerindeki artışı.....	69
Şekil 4.8	Tavlama sıcaklıklarında fibriler biyopolimer malzemelerin spektrumlarının CP’lerinin sahip olduğu SR sayıları	70
Şekil 4.9	Oda sıcaklığında ölçülen bütün ipek malzemelerinin merkez pik spektrumları.	71
Şekil 4.10	Oda sıcaklığında pamukta gözlenen SR piki.	72
Şekil 4.11	Pamuk selülozunda özlenen pikten olası sorumlu kırılan bağ.....	72
Şekil 4.11	Pamuk selülozunda gözlenen pikten sorumlu, olası kırılan bağ.....	73
Şekil 4.12	Menemen pamuğunun farklı tavlama sıcaklıklarında alınan spektrumları.....	74
Şekil 4.13	Lifli biyopolimerlerin (yün, ipek ve pamuk) oda sıcaklığında gözlenen merkez piklerinin g faktörü değerleri.	75
Şekil 4.14	İpeğin (sns) ESR spektrumunda metal kompleksi ve merkez piki.	76
Şekil 4.15	Yünün (wbc) ESR spektrumunda metal kompleksi ve merkez piki.	77
Şekil 4.16	Pamuğun (cu) ESR spektrumunda metal kompleksi ve merkez piki.	77
Şekil Ek 1.1	Farklı zamanlarda alınmış, kavite kirliliklerinin değişim miktarı.	82
Şekil Ek 1.2	Kavite spektrumu, kirli çekilen ipeğin spektrumu ve fark spektrumu.....	83
Şekil Ek 2.1	Mikropower değerleri 19,966 ve 20,02 olarak çekilen boş kavitelerin; (a) 0-7000 G arası (b) incelediğimiz aralık olan 3000-4000 G arası fark spektrumları.	84

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1	Yün keratini ve ipek fibroininde bulunan aminoasitlerin yüzde oranları	15
Çizelge 2.2	Yünün kimyasal bileşiminin yüzde oranları	19
Çizelge 2.3	Yün keratinin elementer bileşimi.....	19
Çizelge 2.4	Pamüğün kimyasal bileşiminin yüzde oranları.....	25
Çizelge 2.5	Fibriler biyopolimerlerin bazı fiziksel özelliklerine ait değerleri.....	30
Çizelge 2.6	İpeğin kimyasal bileşiminin yüzde oranları.....	32
Çizelge 2.7	Madde ile etkileşmelerine göre spektroskopi çeşitleri.....	34
Çizelge 2.8	Farklı spin kuantum sayılı sistemler	37
Çizelge 2.9	Peptid zincirinde oluşan SR'lerin spektrum tipleri ve kırılma enerjileri	39
Çizelge 2.10	ESR cihazlarının bant türleri ve bazı değerleri.....	45
Çizelge 3.3	ESR ile analiz edilen malzemeler ve kısaltmaları	60
Çizelge 3.4	Normal şartlar altında ESR'de ölçülen malzemelerin kütlesi.....	62
Çizelge 3.5	Tavlama sıcaklıklarında ESR'de ölçülen malzemelerin kütlesi	62
Çizelge Ek 3.1	Normal şartlarda ve tavlama sıcaklıklarında örneklerin g faktör, ΔH_m , SR sayısı (N) değerleri	85
Çizelge Ek 4.1	Deneyimizde yapılan ölçümlerin yapıldığı ESR cihaz parametreleri.....	86
Çizelge Ek 4.2	Ölçülen malzemelerimizin kodlarına karşılık ESR cihaz parametreleri.....	86



ÖNSÖZ

Bu sevincimi paylaşamadığım rahmetli hocamın aziz hatırasına sonsuz şükran ve minnet duygularıyla,

Sevebilir mi ölüm, hayatı bilgelik olanı

Somunda sarılan toprak “sen” olsan da

Sonsuzluk yankılar bilgelliğini.

Toprak ana kucaklarken tüm sevgini ve düşlerini,

Avuçluyor parmaklarım o kokan toprağın

Sendeki sevgisini...

Yaşamı, mücadelesiyle ve de derin bilgeliliğiyle tezime ışık tutan öncü, rahmetli hocam sayın Prof.Dr. Shaval V. Mamedov’a tüm sevgilerimi gönülden aktarıyorum.

Lisans ve lisansüstü eğitimim boyunca sıcak atmosferiyle beni saran, bilgisi ve tecrübesiyle bizlere her zaman öncülük eden Fizik Bölüm Başkanımız sayın Prof.Dr. Emel Çıngı’ya;

Hayatı içtenliğiyle ve sıcaklığıyla eriten, sevgili tez danışmanım sayın Yrd.Doç.Dr. Macide Cantürk’e;

Tezimi bilimsel fırçaları ile rotüşleyen, yaşamın çılgın bakışlarıyla hayatımı canlandıran saygıdeğer hocam sayın Prof.Dr. Demir Tiryaki’ye;

Deneysel verilerin yorumlanmasındaki katkılarından dolayı sayın Doç.Dr.Vilayet Alekberov’a;

Psikolojik desteğini gülücüklerinde yansıtarak zamanda akıcılık sağlayan sayın Yrd.Doç.Dr. Yeşim Lenger Özcanlı’ya;

Ankara’da ESR laboratuvar imkanlarını sunan ANAEM Başkanı sayın Doç.Dr. İsmail Ercan’a;

G.Y.T.E. Fizik Bölüm Başkanı sayın Prof.Dr. Bekir Aktaş ve grubundaki diğer üyelere;

Deneysel çalışmalarında destek sağlayan sayın Arş.Gör. Baki Aksakal’ a ve Y.T.Ü Fizik Bölümü Polimer Grubundaki diğer tüm sevgili arkadaşlarıma;

Değişik üniversitelerdeki bilimin öncü üyelerine, cömertlik göstererek tezimin bazı bölümlerini tartışmak üzere zaman ayıranlara;

Tezimin yazımı sırasında maddi ve manevi desteğini her zaman yanında hissettiğim arkadaşım sayın Halil Albayrak’a;

Yaşama sevincini benliğime duyumsatan; sevgili Pelin Alcan’a, şu an İngiltere’de bulunan İrem Bilge Kural’a, gizemli e-posta arkadaşım Mehtap Örs’e;

Son olarak, hayatımın her anında olduğu gibi bu çalışmam sırasında da sevgi ve desteklerini sunan, canlarının bir parçası olduğum sevgili anne-babacığım;

en içten teşekkürlerimi bir borç biliyorum.

ÖZET

Polimerlerin kolay şekillendirilebilir, ucuz ve dekoratif, elektriksel olarak yalıtkan, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan vb. mekanik özelliklere sahip olmaları onların daha önceden olduğu gibi günümüzde de önemleri artmıştır. Biyopolimerler de, polimerin tüm özelliklerini içermesiyle birlikte, geridönüşüm, doğaya uygunluk, biyobozunurluk, biyobenzerlik vb. gibi farklı üstün özelliklere de sahip olmalarından dolayı gelecekte tekstil, endüstri, tıp, biyokimya, biyofizik, biyoelektronik gibi alanlarda önemlerini arttıracaklardır. Bu çalışmada, yukarıda belirtilenler doğrultusunda, önemi artan lifli biyopolimerlerin mekaniksel özelliklerinden biri olan yıpranmaları incelenmiştir.

Saf veya katkılı lifli biyopolimer (yün, ipek ve pamuk) lerin değişik koşullar altındaki yıpranmaları ve bu yıpranmaların bir belirtkesi olan serbest radikal (SR) li reaksiyon aşamaları Elektron Spin Rezonans (ESR) aracılığı ile incelenmiştir ve elde edilen spektrumlar bu doğrultuda analiz edilmiştir. Bunun için bir dış faktör olan ısı (tavlama) etkisi seçilmiştir. Böylece diğer dış etkiler altında (UV, γ ışınları, sıcaklık, nem, çözeltiler, mekanik vb. gibi) oluşan değişiklikleri belirlemede bir öngörü sağlanması amaçlanmıştır.

Bu amaca yönelik incelenen tüm örneklerden alınan spektrumların bazı parametreleri; spektroskopik yarıлма (g) faktörü, spin konsantrasyon yoğunluğu (N) ve yarı-genlik bant genişliği (ΔH_m) bazı yöntemlerle belirlenmiştir. Aynı zamanda bu ölçümler yapılırken ESR cihazının kavitesinde kirlilik olsa bile bazı yöntemlerle bu kirliliğin, analitik olarak nasıl izole edilebileceği Ek 1’de gösterilmiştir.

Anahtar kelimeler: Biyopolimer, yün, ipek, pamuk, ESR, g-faktör, ΔH_m , N.

ABSTRACT

The use of polymers has, and has always been, spread out and got importance owing to the reasons which include being easy formable, light in weight, cheap and decorative in terms of mechanical properties of them, and having an inconducive feature, and also being inert and resistant to corrosion due to their chemical characteristics. Furthermore, although biopolymers have similar characteristics and specific features with polymers, they also have some superior properties (recycling, appropriateness to the nature, biodegradableness, biomimeticness etc.) desired. Therefore, these properties enhance the importance of biopolymers in many areas in the future as it is in the present. Textile, industry, medicine, biochemistry, biophysics, bioelectronics and molecular biology are the areas biopolymers are used. As an inevitable result of this increasing importance of biopolymers in the areas mentioned above, in this study, the degradation of fibrous biopolymers which is one of the mechanical characteristics has been studied.

The aim of this thesis can be stated as an analysis of the graphics of Electron Spin Resonance (ESR) spectrums which is essential for examining the stages of free radical reactions observed under normal conditions to indicate more obviously the degradation of some pure and modified fibrous biopolymers (silk, wool) and also cotton similar to them under the effects of different conditions, and also to assert a model for determining the changes resulted from external effects such as UV, γ rays, heat, humidity, solution and mechanic by examining the influences of heat on biopolymers.

In this study, some parameters, spectroscopic split factor (g) and spin concentration intensity (N), taken from spectrums of all the examined samples (silk, wool, and cotton) were determined by various analytical methods. As a result of these observations, the paramagnetic centers (peaks) which are the signs of degradation are found for the first time. In addition to this, a close relationship between heat causing degradation of fibrous biopolymer patterns and N is clarified. That is to say, as heat increases N also increases. At the same time, during the process of measurement, the contamination of ESR device's cavity and how the analytical isolation of this contamination is provided is shown Appendix 1.

Keywords: Biopolymer, wool, silk, cotton, ESR, split (g) factor, half-amplitude linewidth (ΔH_m), free radical concentration (N).

1. GİRİŞ

Polimerlerin mekanik özellikleri açısından yeterliliği, kolay şekillendirilebilmeleri, hafif ve ucuz, elektriksel açıdan yalıtkan, kimyasal açıdan inert, korozyona uğramamaları gibi üstün özelliklere sahip olmaları, bu malzemelerin son yıllarda kullanımını ve önemini arttırmıştır. Biyopolimerler de sahip oldukları birçok işlevsel özellikleri ile önemlerini korumakta ve makro düzeyde geri dönüşüm, doğaya uygunluk, biyobozunurluk, biyomimetik (Gisela, 2002) vb. gibi istenen özellikleri doğalarında barındırıyor olmaları onların günümüzde olduğu gibi gelecekte de tekstilde, endüstride, tıpta, biyokimyada, biyofizikte, biyoelektronikte (Tsuboi, 2001) ve moleküler biyolojide önemlerini oldukça arttıracaktır.

Başlıca biyopolimerler; proteinler (örneğin; keratin, fibroin, kollajen, jelatin, elastin, aktin, vb. gibi), polisakkaritler (selüloz, nişasta, dekstran, kitin, vb. gibi) ve polinükleotid (DNA ve RNA) lerdir. Keratin proteininden oluşan yün, fibroin proteininden oluşan ipek ve selüloz polisakkaritlerinden oluşan pamuk gibi lifli biyopolimerler tekstil endüstrisinde büyük öneme sahiptirler. Ayrıca ipekte fibroin (İF), yünde keratin (YK) ve bunlarla ilişkili serbest radikallerin sağlık sektöründe örneğin, yapay organlar (göz lensleri, yapay deri (Kaplan, 2002) vb.) ın üretiminde çığır açarken, bozunurken oluşturdukları serbest radikal (SR) lerin pek çok patolojik olaya (kanser, katarakt oluşumu, deri yaşlanması, melanin hastalığı (Banulescu, 2001), vb.) da yol açtığı bilinmektedir.

Biyopolimerlerin bozulma ve kırılmayla başlayan yıpranma süreçleri; serbest radikallerin zincir reaksiyonları ve ısı akışıyla biyopolimer zincirlerinde enerjinin yoğunlaşarak çatlakların oluşumuyla açıklanabilir.

Yukarıdaki kullanımlar göz önüne alınarak analiz edilen konuda fibriler (lifli) proteinlerin ve onlarla aynı bazlı olan materyallerin farklı dış faktörlerin (UV, γ -ışınları, sıcaklık, nem, çözeltiler, mekanik vb.) etkisi altında yıpranma olaylarının deneysel olarak incelenmesi ve bu bilgiler doğrultusunda yıpranmanın azaltılmasında gerekli optimal şartların sağlanması, yeni savunma yöntemlerinin (özellikle; kurşun geçirmez yelek, dayanımı oldukça yüksek halat ve benzeri endüstriyel kumaşlar, ameliyat ipliği (Antonella ve Giuliano, 1998) vb.) bulunması ve bunun gibi olguların endüstriyel alanlarda uygulamalara sokulması çok önemlidir. Dış etkilere karşı biyopolimerlerin karakteristik özelliklerini test ederken, yukarıdaki mekanizmaların teorik ışığı altında deneysel olarak çözümlenebilmesi için tüm analiz teknikleri arasından Elektron Spin Rezonansı (ESR) diğer tekniklere oranla adı geçen mekanizmaları açıklamada en etkin yöntemdir. Bu tekniği kullanarak doğal biyopolimerlerdeki yıpranmanın bir işareti

olan kopma süreçlerinde oluşan SR'nin serbest elektronlarının durumunu tespit ederek mekanizmaları hakkında bilgi edinilebilir.

Bu belirtilen çerçevelerden bakıldığında fibriler biyopolimerlerin normal koşullar altında gösterdiği özelliklerinin iyi bilinmesi, diğer etkiler (UV, γ ışınları, sıcaklık, nem, çözeltiler, mekanik vb. gibi) altında oluşturacağı tepkilere referans olması açısından oldukça önemlidir.

Aynı zamanda fibriler biyopolimerlerde (yün, ipek, pamuk) normal koşullarda (20 °C, %65 nem, örneklerin saf hali) ve dış etkiler altında meydana gelen ESR spektrumlarının birbirleriyle karşılaştırılmaları ve farklılıkları içerisinde eklemlmeleri gerekiyor; böylelikle ikisinin arasındaki farklılıklar yeni düşünme tarzlarını doğurabilir. Bu bağlamda yeni deneysel ve teorik çalışmalar oluşturulabilir. Bu çalışmada bu doğrultuda gerçekleştirilmiş ve karşılaştırma için her malzemenin spektrumlarından sadece merkez pikleri (CP) seçilmiştir.

Buradan kısaca tezin amacı aşağıdaki gibi gösterilebilir:

Saf veya modifiye edilmiş bazı fibriler biyopolimerde (İF, YK) ve bunların benzeri olan pamukta farklı faktörlerin etkisi altında oluşan yıpranma olaylarının daha açık bir şekilde anlaşılabilmesi için bunların normal koşullar altında (hiçbir dış etki olmaksızın) gözlenen SR'li reaksiyon aşamalarını çözümlemek. Bunun için bir dış faktör olan ısı (tavlama) nın etkisiyle gözlenen değişiklikleri saptayarak diğer dış etkilerin oluşturacağı değişiklikleri belirlemede ESR spektrumlarını analiz ederek bir öngörü sağlamaktır.

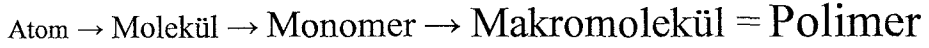
Bu amaca yönelik incelenen tüm örneklerden alınan spektrumların bazı parametreleri; spektroskopik yarıлма faktörü (g-faktörü), yarı pik genişliği (ΔH_m) ve spin konsantrasyon yoğunluğu (N) bazı yöntemlerle belirlenmiştir. Bununla ilgili incelenen tüm spektrumlar verilmese de bu spektrumların tüm parametreleri hesaplanmış, sonuçları Ek 3'te verilmiştir. Ölçümler sırasında ESR cihazının gücü sabit olmadığından değişen bu değerlerin analiz edilen pikleri ne oranda değiştirebileceği Ek 2'de gösterilmiştir. Aynı zamanda bu ölçümler yapılırken ESR cihazının kavitesinde kirlilik olsa bile bazı yöntemlerle bu kirliliğin, analitik olarak nasıl izole edilebileceği Ek 1'de gösterilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Temel Kavramlar

2.1.1 Polimer

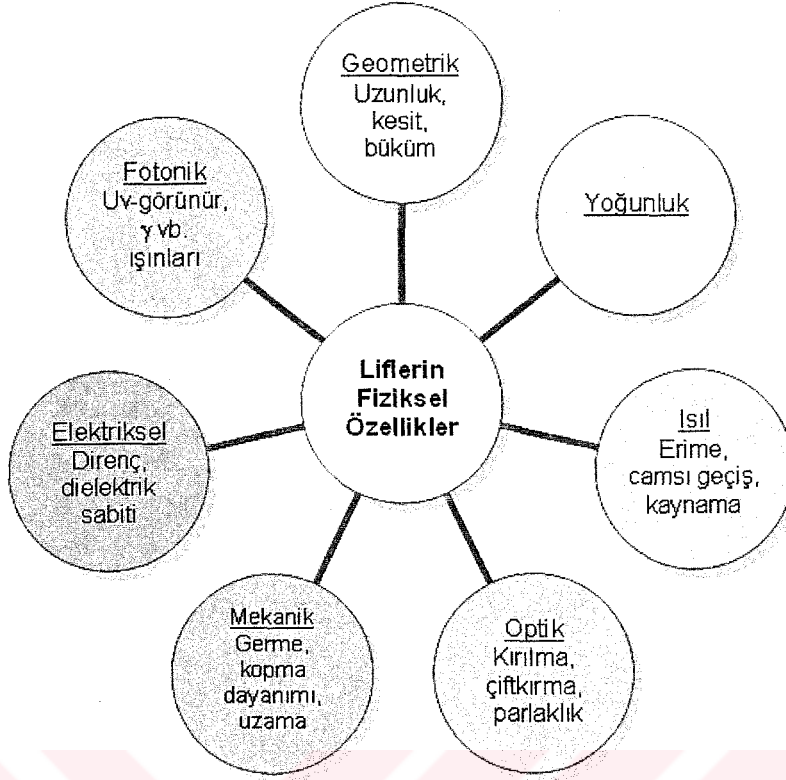
Polimer; çok sayıda küçük molekülü birleşmelerin (monomerlerin) tekrar edilerek, ana zincirde kovalent bağlarla, zincirler arası Van der Waals bağlarıyla birbirine tutunarak oluşturdukları makromoleküllerdir. Uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlarla birbirlerine bağlanarak polimeri oluşturan en basit moleküllere monomer denir. Temel birim olan atomdan polimere evrilme süreci aşağıdaki gibidir.



Temel olarak polimerler, doğal ve yapay olmak üzere iki grupta ele alınır (Şekil 2.2).

2.1.2 Lif (Fibril)

Makroskopik açıdan homojen yapıda, esnek, uzunluk/çap oranı oldukça büyük olan materyallere lif denir. Hem sentetik hem de doğal polimerler lifli yapıda olabilirler. Yün, ipek ve pamuk gibi liflerin yapılarından dolayı (örneğin; İF, YK ve selüloz) fibriler biyopolimerler olarak da isimlendirilebilirler. Liflerin fiziksel (Şekil 2.1) ve kimyasal özellikleri onları karakterize etmektedir.



Şekil 2.1 Liflerin fiziksel özellikleri.

Elyaf biyopolimerlerin tüm polimerlerde olduğu gibi fiziksel ve kimyasal özellikleri, bunların molekül ve makromolekül yapısına (moleküller arası Van der Waals, hidrojen bağları, tuz bağları, bazısında terminaller arası peptid, sistin bağları, kristalizasyon derecesiyle vb. ile anlaşılan konformasyon ve konfigürasyon yapısı) bağlıdır.

İF, YK ve selülozik elyaf polimerlerin (ipek, yün, pamuk) fiziksel ve kimyasal özelliklerini karakterize eden kullanılma parametrelerinin sentetik polimerden özelliklerle; geri-dönüşüm açısından daha iyi olması ile ilginçtir. Bununla birlikte pamuk, bitkisel lifler arasında doğada en fazla selüloz molekülü içermesiyle ve de üretiminin kolay, fazla miktarda elde edilebilmesiyle bağlantılı olarak tekstilde başat lif olmasıyla dikkate değerdir.

Lif grubuna bir malzemeyi sokmak için, liflerin birincil karakteristiği olan uzunluk /çap oranına bakmak yeterlidir. Lifler içerdikleri lif sayısına göre monofil (bir mikrofibril), multifil (birden fazla mikrofibril) olarak sınıflandırılırlar. Endüstriyel alanda ise uzunluklarına göre yapılan sınıflandırma (staple, filament) daha yaygındır. Staple lif; kesikli lifler olup kontrollü uzunluklardadır. Yün, pamuk ve istenildiğinde sentetik lifler akrilik, polyester, vb. bu gruba girerler. Filament lif; sonsuz uzunlukta (sürekli) varsayılan uzun liflerdir. Yaklaşık olarak ipek en güzel örnektir. Hiç koparılmaksızın 1,3 km'ye kadar açılabilen ipek, yün ve pamuk

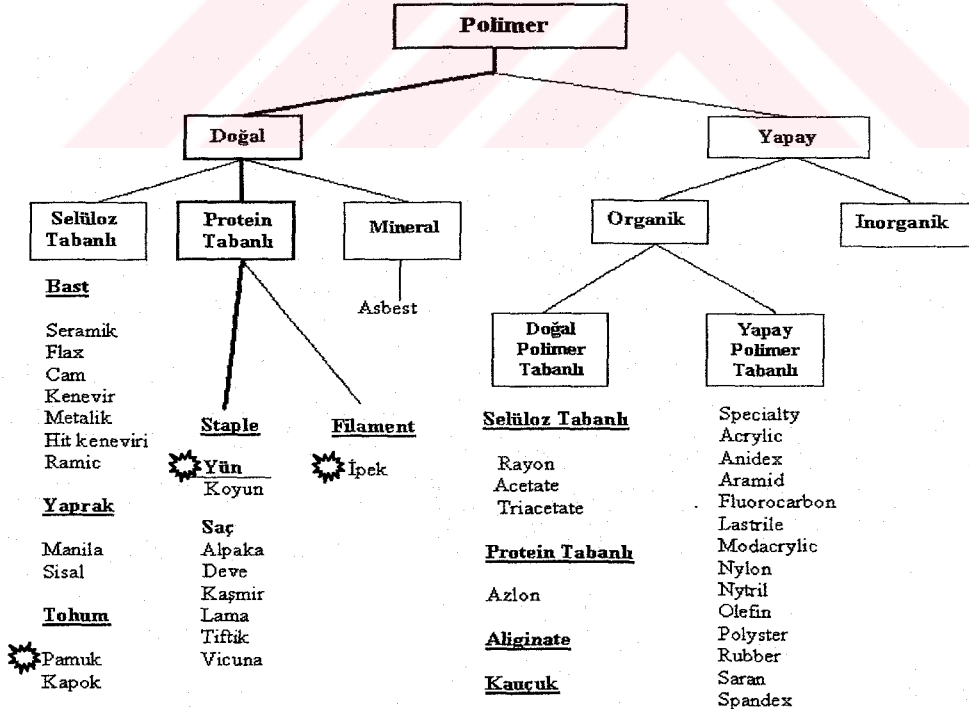
gibi liflerin uzunluklarına oranlandığında bu değer sonsuza yakın denilebilir. Sentetik lifler bütünüyle bu gruba dahildir ve bunlar extruder'dan kullanımlarına göre alınır.

2.1.3 Doğal Lifler (Elyaf)

Doğada lif geometrisinde bulunan biyopolimerlerdir. Yapılarını oluşturan kimyasal maddenin sentezinde ve bu maddenin lif şekline getirilmesinde insan emeği yoktur ve böylece sentetik liflerden ayrılırlar. Bunların bazıları staple (kesikli) bazıları ise filament olabilir.

Kaynaklara göre doğal lifler kendi içlerinde hayvansal lifler, bitkisel lifler ve anorganik (mineral) lifler olarak üç grup altında toplanabilir (Şekil 2.2). İnsanlar, liflere olan gereksinimlerini sentetik liflerin üretimine başlamadan önce doğal liflerden karşılamışlardır. Sentetik lifler; ekonomik olmaları, amaca yönelik üretim yapılabilmesi, ürün çeşitliliği ve benzeri yönlerden dolayı doğal liflere üstünlük sağlamıştır. Bunun nedeni sentetik liflerin polimer malzemelerinde taşıyıcı rol oynayabilmesidir.

Günümüzde ise teknolojik gelişmelere bağlı olarak biyopolimerlerin (özellikle; liflerin tekstil ve proteinlerin tıp alanında) sentetiklerin açıklarını (geri dönüşüm, biyolojik uygunluk vb.) kapatması ve onları tamamlaması yönünden bakıldığında biyopolimerlerin yapısında



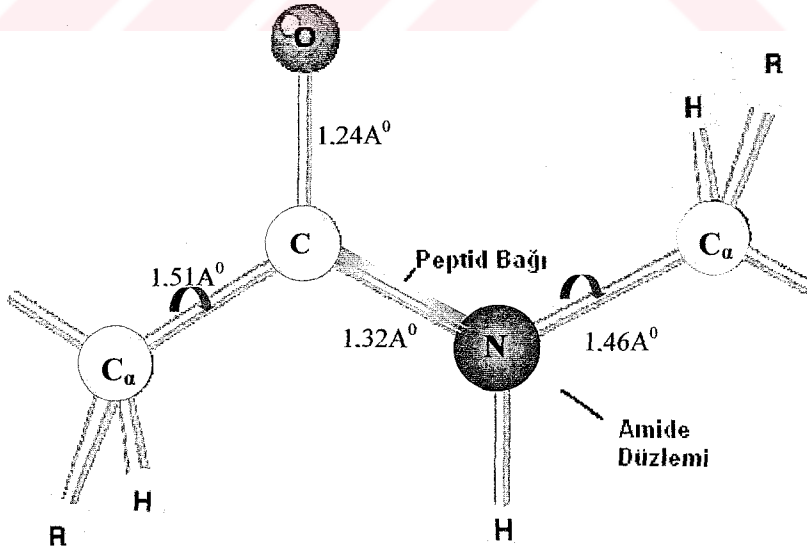
Şekil 2.2 Polimerlerin sınıflandırılması.

bulunan yeni özelliklerin keşfi ve varolan karakteristik özelliklerin daha iyi koyutlanabilmesi elbette çok önemlidir. İşte bu önergeler doğrultusunda günlük hayatımızın da bir parçası olan yün, ipek ve pamuk gibi biyopolimerlerin yapılarının çevresel etkilere karşı dayanıklılıklarının gereken düzeye getirilmesi istenmektedir. İşte bu yönelgeyle doğal lifler tam olarak karakterize edilmelidir. Bu da onların tüm (fiziksel, kimyasal) yapısını anlamamızı ve özellikle de yıpranmalarından sorumlu olan yapılarındaki SR'lerin belirlenilmesini gerektirmektedir. Ayrıca İF ve YK proteinlerinin diğer proteinlerle arasındaki farklılıklarının belirlenmesi için taksonomik yerinin belirtilmesi ve bu bağlamda proteinlerin yapısına değinilmesi gerekmektedir.

2.2 PROTEİNLER

2.2.1 Proteinlerin Yapısı ve Özellikleri

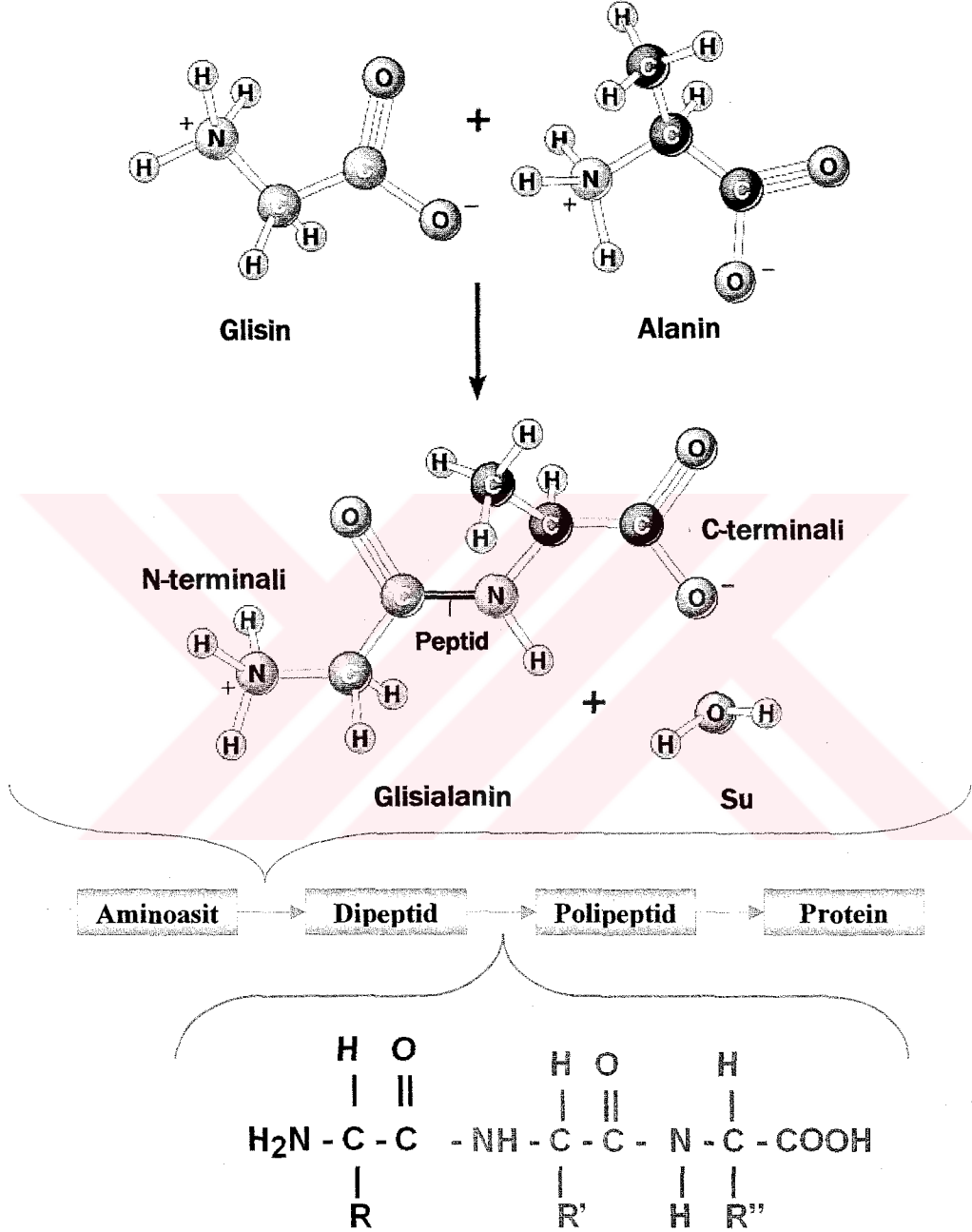
Proteinler, hücrelerde en fazla bulunan organik moleküllerdir. Bütün proteinler, 20 farklı aminoasidin (Şekil 2.6) kovalent karakterli peptid bağlarıyla (Şekil 2.3) bağlanması sonucu oluşan polipeptid zincirlerinden meydana gelir. Peptid bağı, bir aminoasidin karboksil grubu ($-\text{COOH}$) ile diğer aminoasidin amino ($-\text{NH}_2$) grubuyla polimerleşerek bir su (H_2O) molekülü açığa çıkarmasıyla oluşan kovalent bağıdır (Şekil 2.3, 2.4). Proteinler belirli biyolojik fonksiyonlar için özelleşmiş olduklarından hücrelerin hatta canlıların değişik bölgelerinde işlev görürler.



Şekil 2.3 Polipeptid zincirinde peptid bağı ve diğer bağların bağ uzunlukları.

Proteinler, polipeptidlerden onlar da peptid bağları aracılığıyla aminoasitlerden oluşurlar

(Şekil 2.4). Polipeptidlerin molekül ağırlıkları 5.000 – 400.000 Dalton civarındadır. Peptit bağı (CO—NH) oluşturan C—N arası bağı kısmen çift bağ karakteri göstermesinden, bu bağı tek bağdan kısa çift bağdan uzun olması ve böylece sertliğinin artmasından dolayı, rotasyon (dönme) yeteneği yoktur ve düzlemsel bir yapı gösterir.



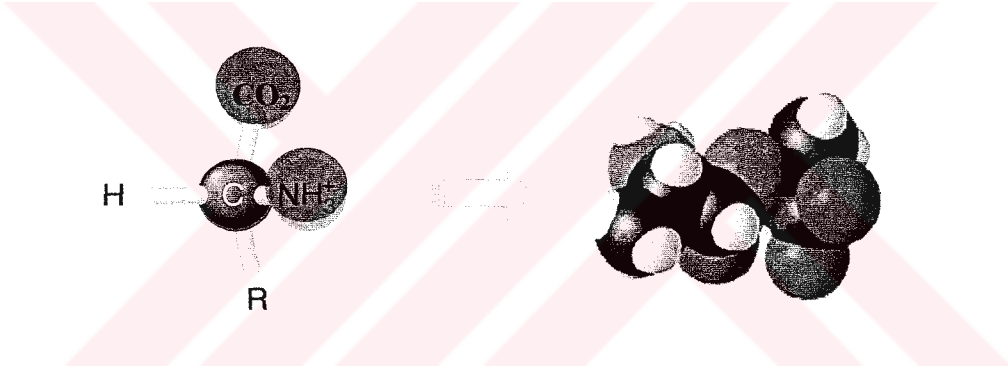
Şekil 2.4 Aminoasitlerden proteinlerin peptid bağı aracılığıyla oluşma süreci.

Sinir impulslarının geçişinde kimyasal rolü olan γ -aminobütrik asit ve mantarların metabolizmasında bulunan β -siyonalain, kavanin gibi aminoasitler protein olarak

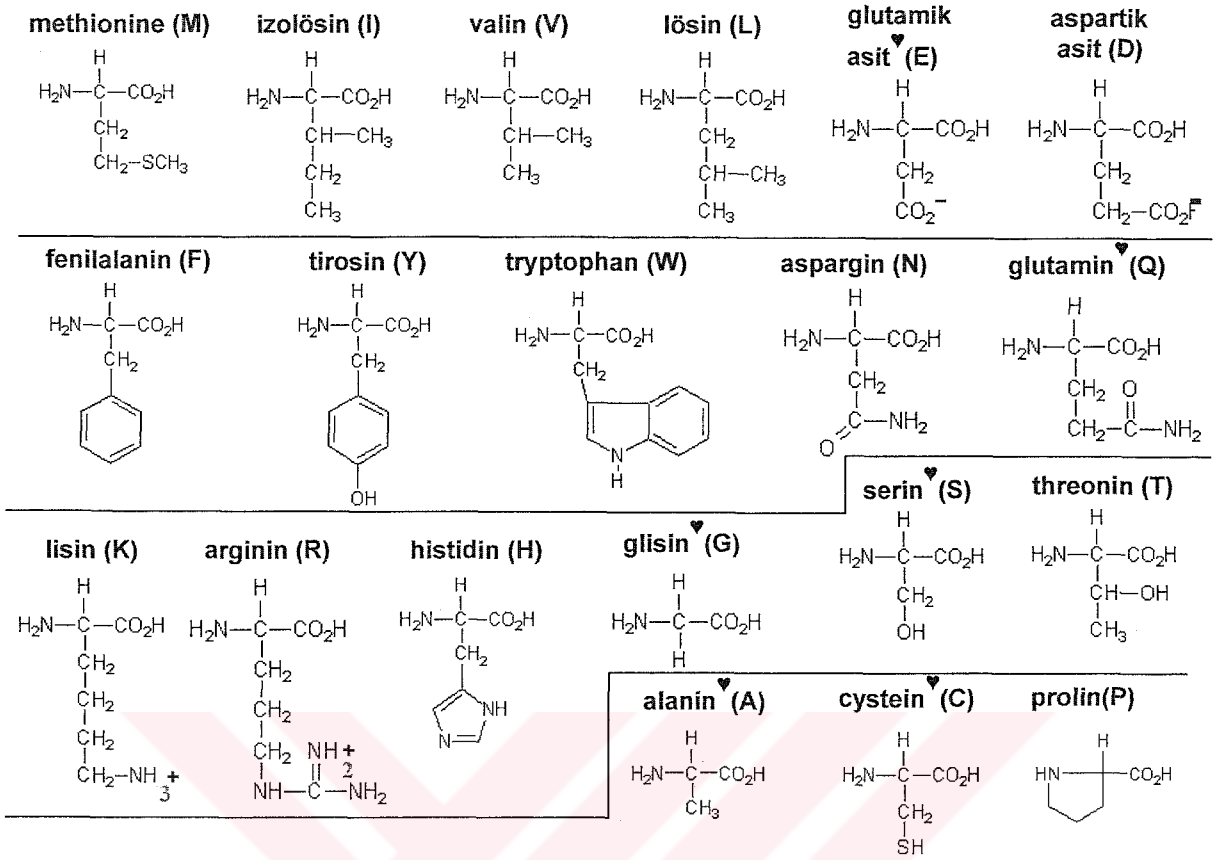
isimlendirilemezler. Bu ayırım aminoasitlerdeki karbon bağının tekli çiftli veya üçlü bağ olma niteliği ile ilişkilidir. Sayıları 150'yi bulan protein olmayan aminoasitlerde ikili veya üçlü karbon bağı bulunur. α -aminoasitlerdeki tekli bağın konformasyonel rolü onun en gelişmiş canlılarda bulunmasının gereğidir. Bu bağ, bulunduğu yapının (organik molekül) uzaysal yönlenimi serbestleştirdiğinden çok farklı fonksiyonları yerine getirebilmesine olanak sağlar. Buna karşın ikili ve üçlü karbon bağına sahip moleküller serttirler.

2.2.2 α -Aminoasitler ve Yapısı

α -aminoasitler ikili fonksiyona sahip, amin ($-\text{NH}_2$) ve karboksilik asit ($-\text{CO}_2\text{H}$) fonksiyonel gruplarını içeren bir yapıdır. En temel aminoasit alanindir. Şekil 2.5'de görülen R (Rezidü)'nin değişmesiyle doğada 20 değişik (Şekil 2.6) varyasyonda bulunabilirler. Çalışmamızla ilgili malzemelerin içerdiği aminoasitler ileride verilecektir (Çizelge 2.1). Bu yapıların peptid bağlarıyla birleşmesi sonucu polipeptid zincirleri yani proteinler oluşur.



Şekil 2.5 Aminoasitlerin en temel formülasyonu ve modellemesi.

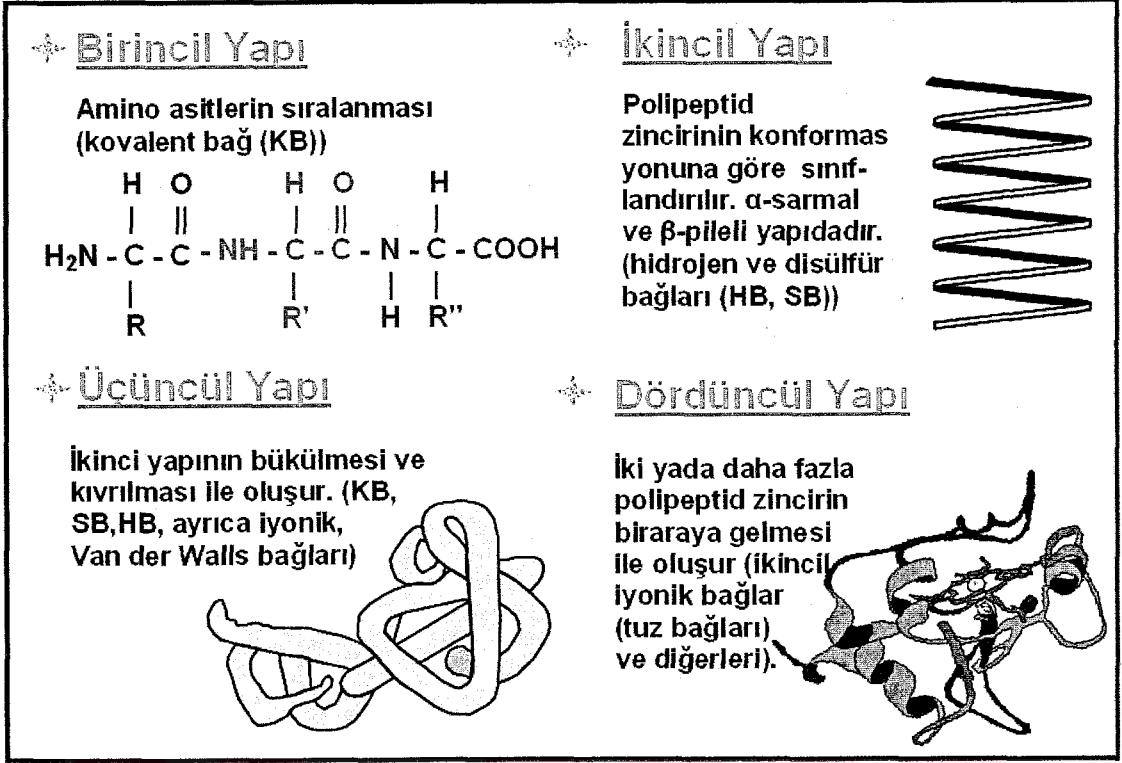


Şekil 2.6 Doğadaki 20 çeşit aminoasitin formülasyonu.¹

2.2.3 Proteinlerin Sınıflandırılması

Proteinler, yapılarına göre dört sınıfa ayrılır (Şekil 2.7). Birincil yapı; aminoasitlerin dizilişine göre, ikincil yapı konformasyonlarına göre, üçüncül yapı; ikincil yapının kıvrılması ve bükülmesine göre, dördüncül yapı ise; çoklu polipeptidlerin bir araya gelmesi ile oluşur. YK proteini ve İF ikincil yapıya dahil edilerek incelenirler. Bu yapıya sahip proteinler fibriller (lifli) proteinler olarak da isimlendirilirler.

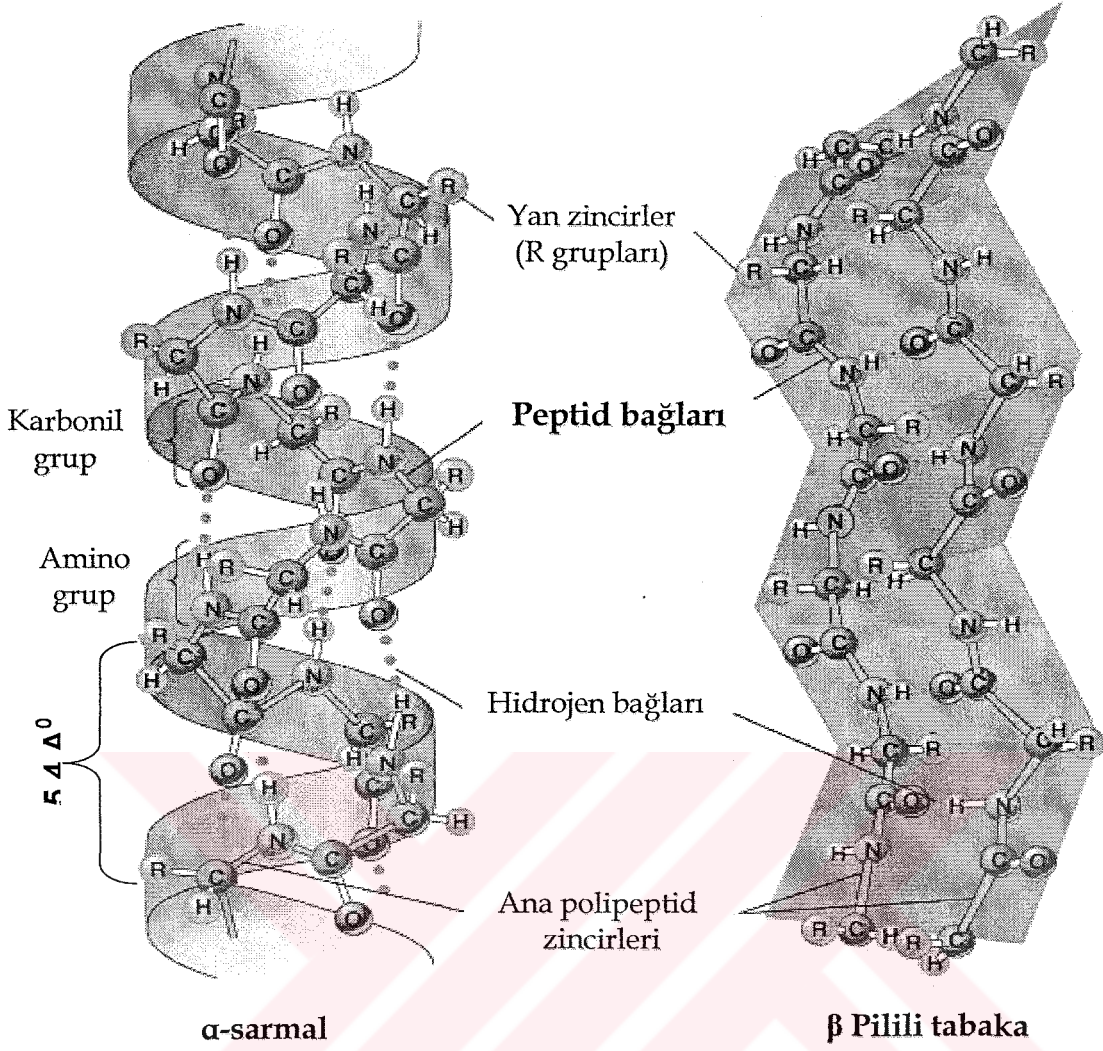
¹ ♥ İşaretli aminoasitler incelediğimiz örneklerde en fazla bulunanlardır.



Şekil 2.7 Proteinlerin yapılarına göre sınıflandırılması.

2.2.3.1 Proteinlerin İkincil Yapısı

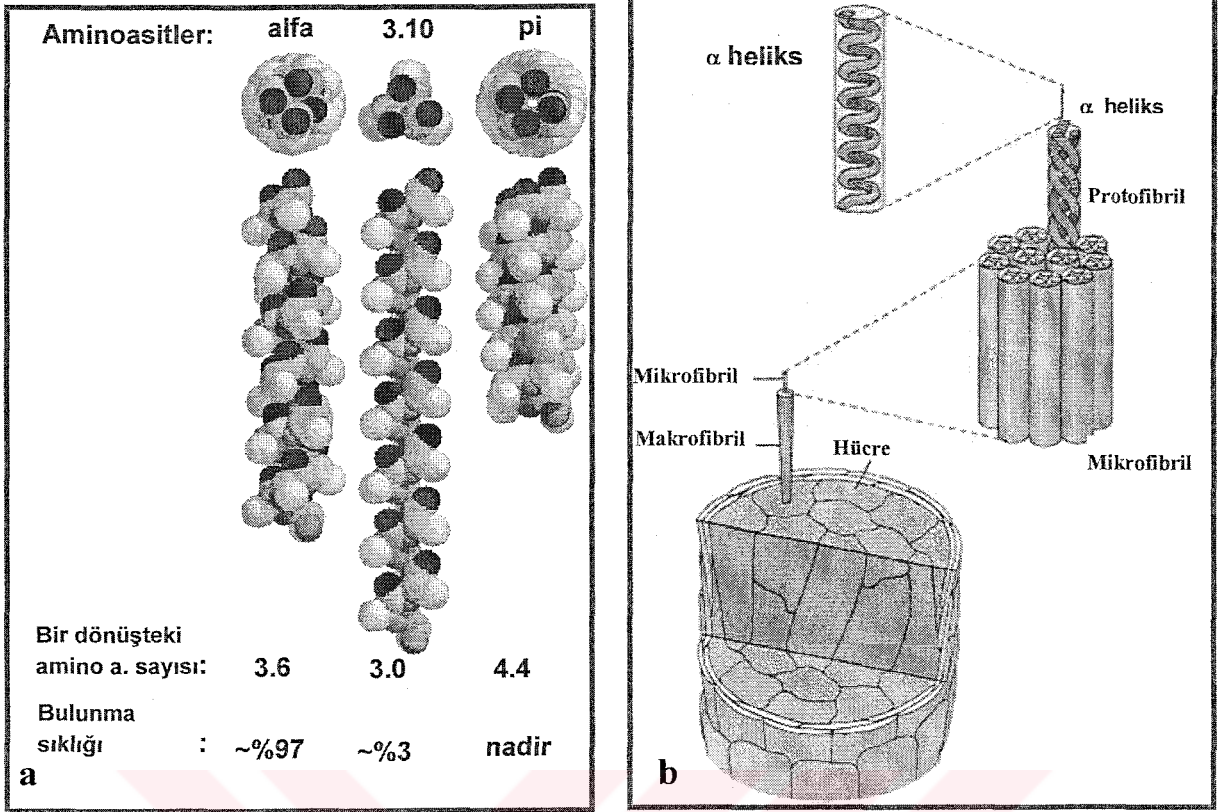
İkincil yapı; bir polipeptid zincirinin komşu aminoasitlerin yan zincirlerindeki gruplarla hidrojen köprüleri aracılığıyla oluşturdukları yapılardır. Hidrojen, tuz, sistin bağlarıyla bu yapı kendi içinde katlanarak üç boyutlu konformasyonel bir forma dönüşür. Bu formlar α -sarmal (heliks) ve β -pilili tabaka olmak üzere iki durumdadırlar (Şekil 2.8). Bu konformasyondaki proteinler lifli yapıya sahiptirler. Lifli proteinler su veya sulu çözeltilerde çözülme fiziksel olarak katı maddelerdir. Uzun lifler veya katmanlar oluşturmak için tek bir eksen boyunca paralel bir biçimde düzenlenmiş polipeptid zincirleri olmalıdır. Lifli proteinler hayvanların bağlantı dokularında temel yapısal elemanlardır (örneğin; saç, tırnak, derideki α -keratini vb. gibi). Lifli protein grubu genelde ipek fibroini, yün keratini, kollajen, elastin ve jelatinde bulunur.



Şekil 2.8 Proteinlerin ikincil yapıları; α-sarmal ve β-pilili tabaka.

2.2.3.1.a α-sarmal (heliks)

Proteinlerin ikincil yapısındaki amino asitler α , β ve π formasyonunda sarmal (heliks) oluşturabilirler (Şekil 2.9 (a)). %97 oranında α konformasyonu bulunduğu için, proteinlerin ikincil yapısına genelde α heliks (sarmal veya dönü) denir. Yündeki keratin proteini de bu konformasyondadır. Her amid hidrojen (NH) ve karbonil oksijen (CO) bir hidrojen bağı içerir. Her tekrarda 3.6 amino asit vardır ve bunların arasındaki uzaklık 5.4 Å 'dır. Bütün radikal grupları heliksten dışarı doğrudur. Çok sayıda iplikçikler birbirinin içine geçmesiyle protofibril oluşur (Şekil 2.9 (b)). Yün gibi saç ve deri proteinleri (keratin, kollajen) de bu yapıdadırlar.

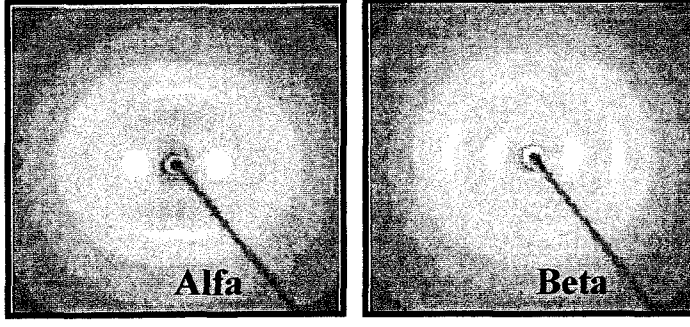


Şekil 2.9 (a) Aminoasitlerin sarmal formasyonları. (b) Makrofibrillerin oluşumu (Cummings, 2003).

Aynı zamanda, komşu peptid bağları arasındaki zincirler arası $-S-S-$ çapraz bağları (bunlar kovalent bağ karakterindedirler) sağlamak için düzenlenen bir çok sistin kalıntılarını içerir. Bunlar α -keratinlerine büyük kararlılık ve dayanıklılık verirler. Bu sistin köprüleri, bağ dokularındaki fibril proteinlerde yapısal rolü üstlenmiştir. Fakat onların $-S-S-$ çapraz bağları $-SH-$ biçimine indirgenmeyle kırıldıkları zaman, α -keratinleri yaklaşık 100 kalıntılı peptid zincirlerine ayrışır. Fibroin ise hiçbir $-S-S-$ çapraz bağına sahip değildir. İnsan saçında da bulunan bu bağlar, perma (saçı şekillendirme) fenomenini yaşamımızla ilişkilendirmiştir.

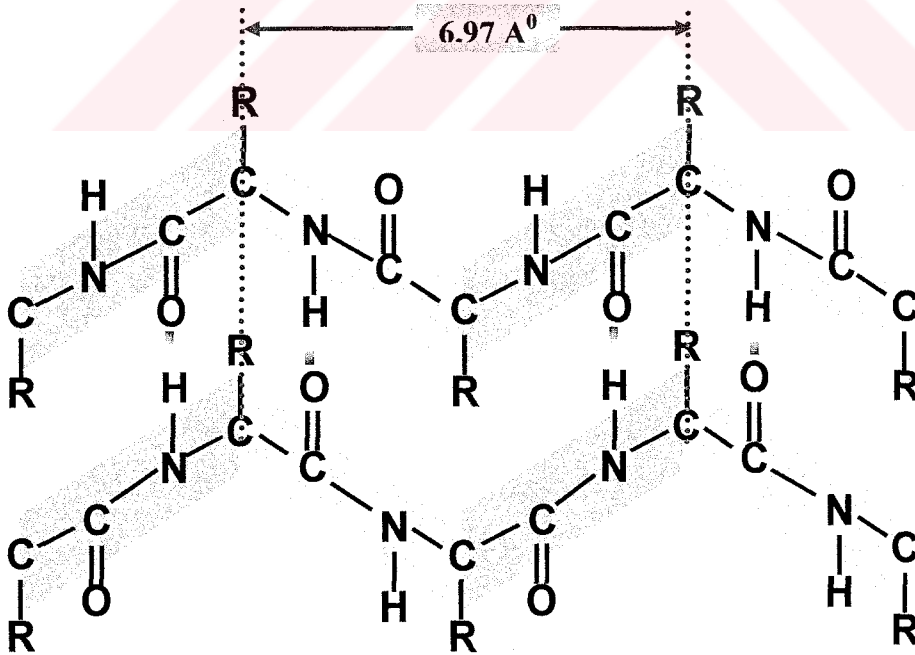
2.2.3.1.b β -Pilili Tabaka

Yün gibi, α -keratin elyafları (alfa sarmal yapıda) neme, ısıya, ve hemen hemen kendilerinin iki kat uzunluğa ulaştıracak gerilmeye maruz bırakıldıklarında, ipek fibroinin kırınım (beta pilili yapıda) desenlerini andıran x-ışınları kırınım desenleri vermektedir (Şekil 2.10). Bu yapı ipek fibroinin doğal durumunda da direkt olarak gözlenir.



Şekil 2.10 Yün alfa-keratini (soldaki), beta-keratini (sağdaki) geniş açılı x-ışınları kırınım modeli.

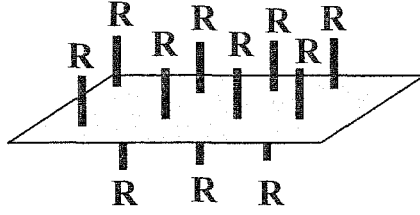
Pauling ve Corey, buharlaşma boyunca α -keratin yapısından β -keratin yapısına geçişin, β konformasyonu olarak işaret ettikleri, normal olarak α -sarmalının oldukça sıkı olan polipeptid zincirlerinin daha genişletilmiş, zig-zag konformasyonuna olan sonraki gerilmesinin kararlılığını sağlayan zincir içindeki hidrojen bağlarının ısı kırılmasından meydana geldiği kanıtlanmışlardır. β -konformasyonundaki paralel zincirler, zincirler arasındaki hidrojen bağlarıyla çapraz olarak bağlı, kırılmış katmanlar denilen yapıları oluştururlar (Şekil 2.11). Beta-pililide Van der Waals kuvvetleriyle üretilen kırıksık yapı onun mukavemetini yani dayanıklılığını artırır.



Şekil 2.11 β -pilili tabakada bireysel polipeptid kollarını birleştiren hidrojen bağları.

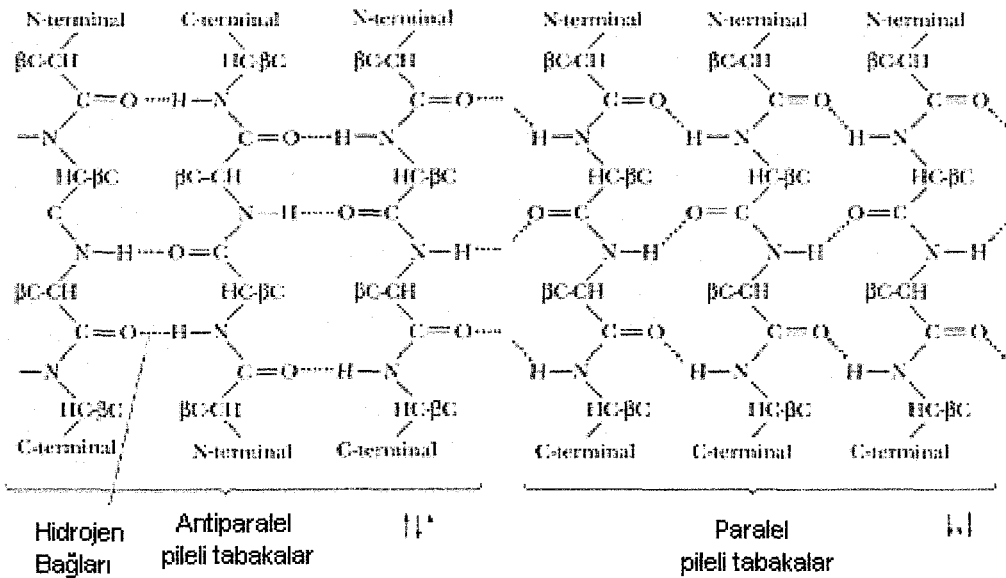
Bütün peptid bağlantıları bu çapraz bağlanmaya katkıda bulunur ve böylece yapıya büyük bir

kararlılık kazandırır. R grupları, kırılmış tabakanın zig-zag düzlemlerinin üstünde veya altında bulunmaktadır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 β -pilili tabakada radikal gruplarının konumu.

Bir tip ipek fibroininde, birbirini takip eden aminoasit glisindir ve böylece tabakanın bir yanındaki tüm R grupları H atomlarıdır. Alanin, fibroinin kalan aminoasitlerinin bir çoğunu oluşturduğu için, böylece sayfanın diğer tarafındaki R gruplarının bir çoğu metil gruplarıdır. Eğer R grupları yoğun veya benzer yüklere sahipse, R gruplarının etkileşmesinden dolayı kırılmış tabaka varolamaz. Bundan dolayı, saçın veya yünün gerilmiş biçimi kararsızdır ve kendiliğinden α -sarmal formuna geri döner. İstatistiksel olarak α -keratinlerinin R grupları ipek fibroinin R gruplarından daha yoğun (büyük) ve daha fazla yüklüdür. α -keratini ve fibroini arasındaki diğer bir fark ise α -keratininde bütün peptid zincirleri paraleldir, yani aynı yönde uzanır buna karşın fibroinde komşu peptid zincirleri paralel veya anti paralel yönlerde uzanır (Şekil 2.13).



Şekil 2.13 β -pilili antiparalel ve paralel tabakalar.

Çizelge 2.1 Yün keratini ve ipek fibroininde bulunan aminoasitlerin yüzde oranları²

Aminoasitler	α -Keratin (Yün)	Fibroin (İpek)	Serisin (İpek)
Gly (G)	8.1	44,6 ♣	13,5 ♣
Ala (A)	5.0	29,4 ♣	5,8
Ser (S)	10,2 ♣	12,2 ♣	34,0 ♣
Glu (E)+Gln (Q)	12,1 ♣	1,4	6,2
Cys (C)	11,2 ♣	0	0,1
Pro (P)	7,5	0,3	0,6
Arg (R)	7,2	0,5	3,1
Leu(L)	6,9	0,9	0,7
Thr (T)	6,5	1,3	8,8
Asp (D)+Asn (N)	6,0	2,2	14,6 ♣
Val (V)	5,1	2,5	2,9
Tyr (Y)	4,2	4,8	3,6
İle (I)	2,8	0,5	0,7
Phe (F)	2,5	0,7	0,4
Lys (K)	2,3	0,4	3,5
Trp (W)	1,2	0	0
His (H)	0,7	0,2	1,4
Met (M)	0,5	0,1	0,1

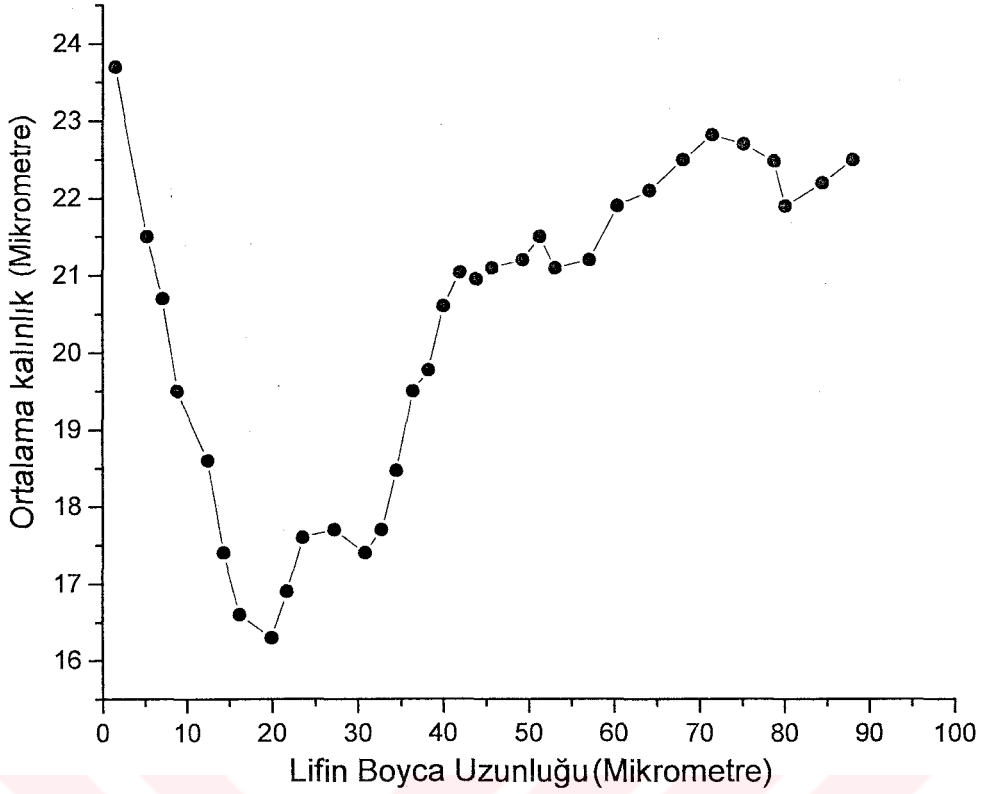
2.3 Doğal Polimerler ve Yapıları

2.3.1 Yün

Yün lifi, hayvansal kıl kökenli biyopolimerik bir elyafır. Yün liflerinin uzunluğu bölgesine göre 5-35 cm arasında değişir. İnce yün lifleri 16 mikron kadarken kalın yün lifleri 80 mikrona kadar çıkabilir. Aynı zamanda yün lifin uzunluğu boyunca kalınlığı sabit değildir. Bu aşağıdaki Şekil 2.14’de görülmektedir. Diğer lifli biyopolimerlerin de kalınlıkları sabit olarak düşünülmemelidir. Bu durum, onların bazı fiziksel özellikleriyle ilgili yapılan deneylerde dikkat edinilmesi gerektiğini belirtir.

Yün lifinin kesit görüntüleri dairesel veya hafif elips biçimlidir. Kuvvetli asit ve bazlara karşı dayanıksız, çoğu organik çözücünden etkilenmezler.

² Bu çizelgedeki değerler çok farklı kaynaklardan elde edilen sonuçların ortalaması alınarak verilmiştir. ♣ ile gösterilenler yüzdesel içerikte ilk üç sırada olanlardır.



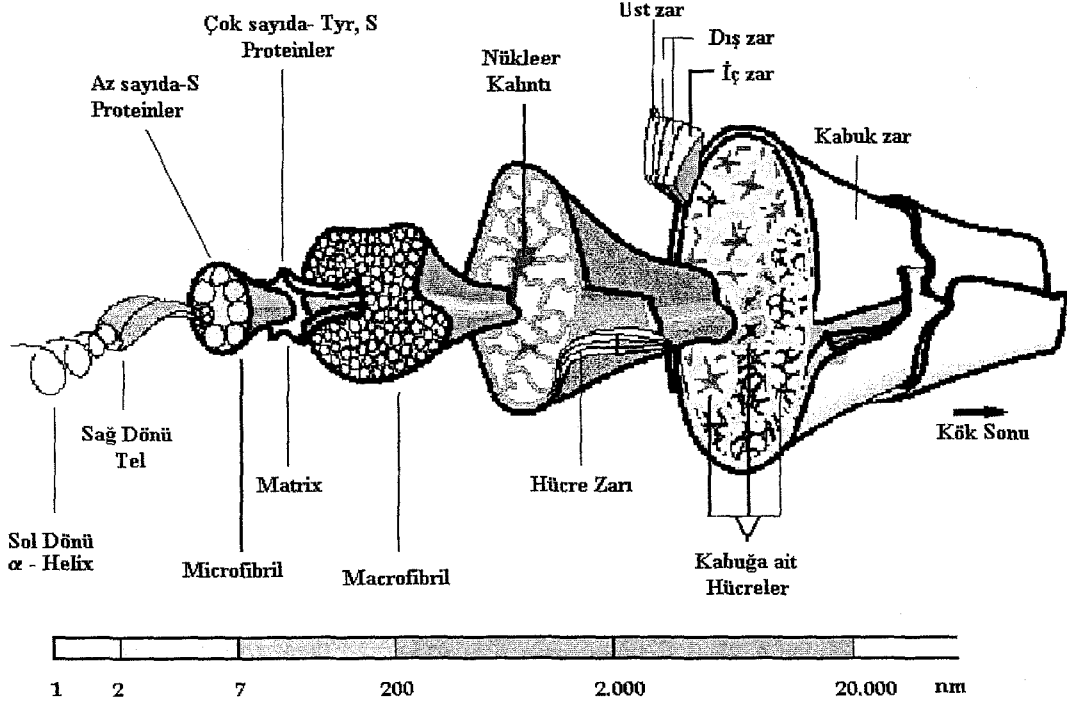
Şekil 2.14. Yün lifinin boyuna göre kalınlığının değişimi. (Huson, 2001)

Yün lifini ve tezde adı geçen diğer malzemeleri makroskopik yapılarından mikroskopik doğalarına doğru irdelleyeceğiz. Tezin amacı ile birlikte bu çalışmanın geleceği dikkate alındığında yün, ipek ve pamuk örneklerimizin fiziksel ve kimyasal yapılarına temel düzeyde değinilecektir.

2.3.1.1 Yünün Fiziksel Yapısı

Koyun kılına yün lifi denilmektedir. Yün elyafı kıl kesesinin dibine gömülmüş köklerden büyüyen, epiderm, korteks (kabuk), medüla (kıl özü) adlı bölümlerden oluşmuştur.

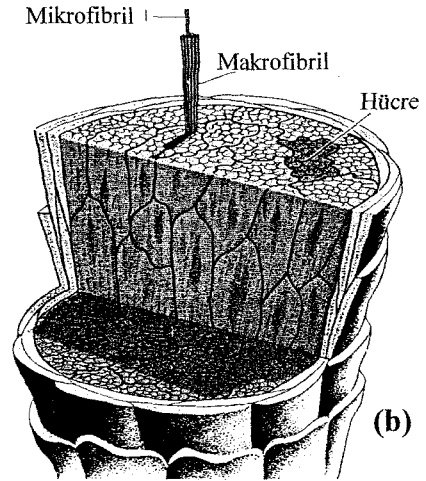
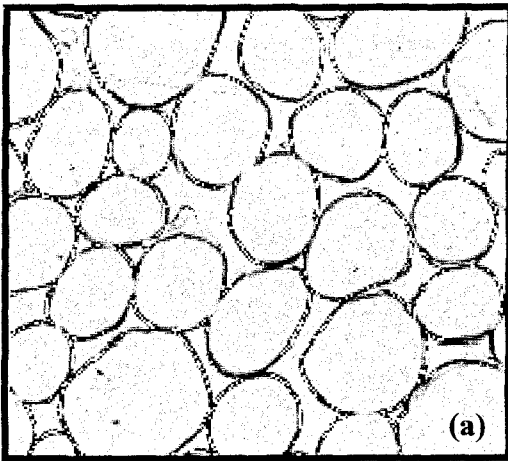
Epiderm veya kütikül tabaka elyafın en dış yüzeyidir. Endokül, eksokütikül ve epikütikül olmak üzere üç kısma ayrılır. Bunlar testere şeklinde pullardan oluşmakta ve mikroskop altında gözlenebilmektedir. Bu pulların dizilişleri ve şekli, elyafın parlaklık ve keçelenme gibi en temel fiziksel özelliklerini etkiler. Bu kısımdaki epikütikül tabakasında kükürt oranı ve buna ilişkin sistin bağları oldukça fazladır. Bu da lifi kimyasal, biyolojik ve mekanik etkilere karşı korur.



Şekil 2.15 Yün lifinin mikro düzeyden makro düzeye şematik gösterimi.

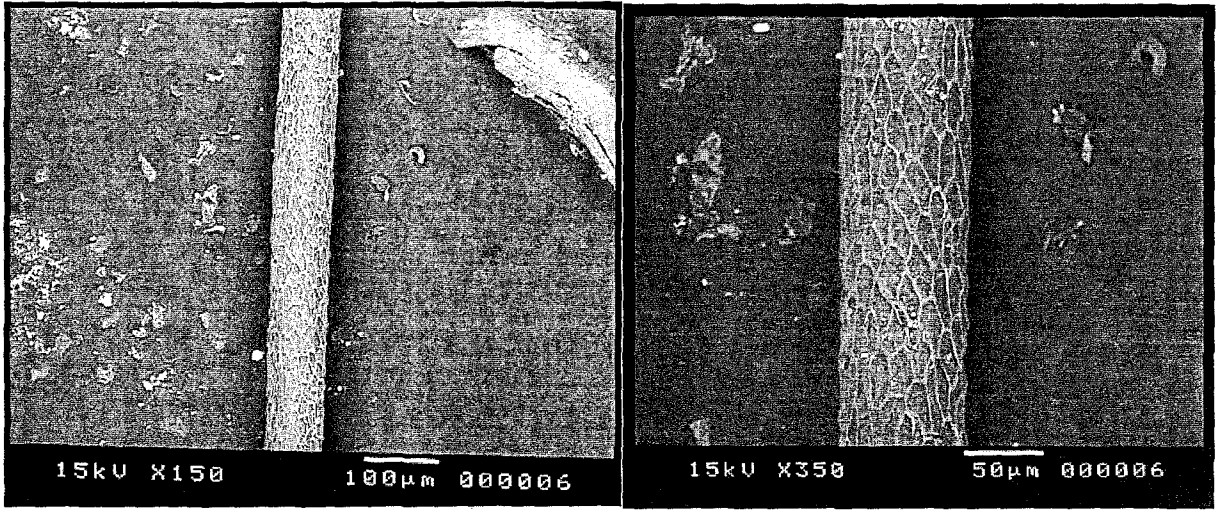
Korteks tabaka elyafı oluşturan temel kısımdır. Parakorteks ve ortokorteksten oluşmuştur. Yünün kopmada dayanımı, esnekliği vb. özelliklerini bu bölgedeki kortikal hücreleri belirler. Bu hücrelerin yapısı Şekil 2.15’de gösterilen sırasıyla α sarmallı keratin-protofibril-mikrofibril-makrofibril birimlerinden oluşmuştur (Şekil 2.16 (b)).

Yün oldukça amorf bir biyopolimerdir. %25-30 kristalin, %70-75 amorf’tur.

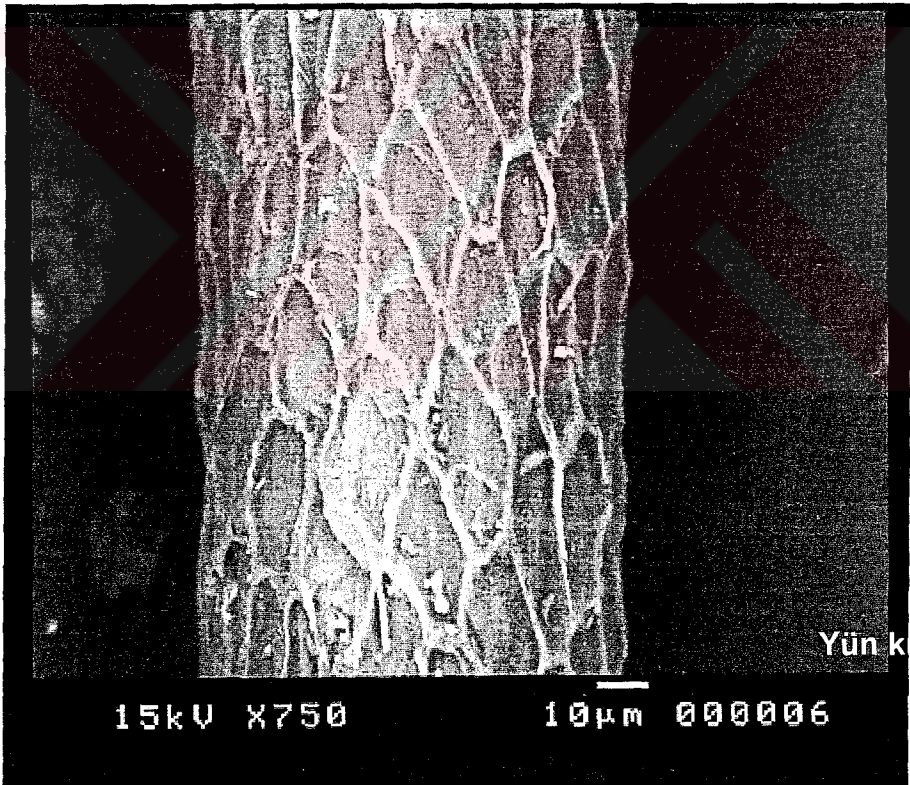


Şekil 2.16 (a) Yün lifinin enine mikroskopik görüntüsü (Demir, 2002). (b) Yün lifinde mikrofibril-makrofibril birimlerinin şematik modellenmesi.

2.3.1.1.a Yünün Taramalı Elektron Mikroskop (SEM) u G r nt leri³



Şekil 2.17 (a) Y n (wbc) lifinin SEM’de X150, X350 büyütmeli görüntüleri.



Şekil 2.17 (b) Y n (wbc) lifinin SEM’de X750 büyütmeli görüntüsü.

³ Bu çalışmada çekilen tüm SEM görüntüleri Yıldız Teknik  niversitesi’nde çekilmiştir.

2.3.1.2 Yünün Kimyasal Yapısı

Yıkanmamış ve temizlenmiş yünün bileşimi kimyasal olarak oldukça farklılık gösterir. Temizlenmemiş yünde yağlar ve vakslarla, ter tuzları oranı oldukça fazladır. Yıkanmamış saf yünün bileşimi Çizelge 2.2’de verilmiştir.

Çizelge 2.2 Yünün kimyasal bileşiminin yüzde oranları

Keratin (yün proteini)	%33
Ter tuzları	%28
Kir ve pislik	%26
Yün vaksı	%12
Anorganik maddeler	%1

2.3.1.2.a Keratin

Kıl kökenli deri ürünü yün, saç, boynuz ve tırnak gibi uzuvların dokuları bu proteinden oluşur. Oldukça karmaşık yapıda bir bileşiktir ve içerdiği elementler Çizelge 2.3’te verilmiştir.

Çizelge 2.3 Yün keratinin elementer bileşimi

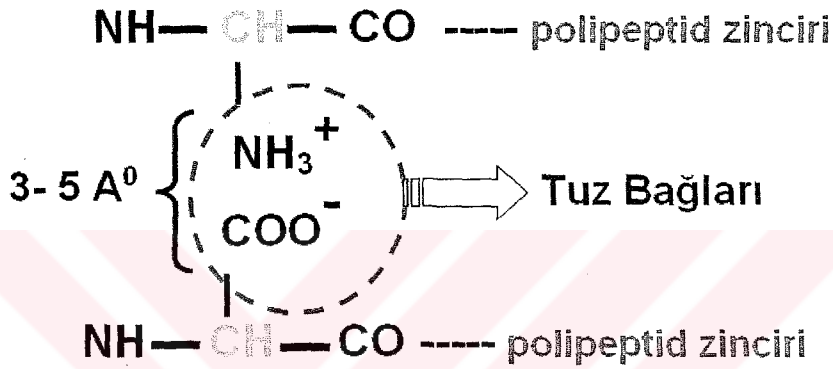
Karbon (C)	% 50
Oksijen (O)	% 22-25
Azot (N)	% 16-17
Kükürt (S)	% 3-4
Hidrojen (H)	% 7

Kükürt oranının fazla olmasıyla diğer proteinlerden ayrılır. Yünde keratin proteini 1000’den fazladır. Proteinler bilindiği gibi amino asitlerin peptid bağları ile birleşmesi sonucu oluşmuş polimer bileşiklerdir. Keratinin yapısına Çizelge 2.1’de gösterilen aminoasitler girer.

Keratin proteini polipeptit zincirleri sarmal yapıları nedeniyle yüksek esneklik gösterirler, lifin uzatılmasıyla doğrusal yapıya geçen zincirler germe kuvvetini karşılar ve ani yüklemelerde lifin kopmasını engeller. Keratin protein zincirleri sistin çapraz bağları nedeniyle uygulanan gerilimin kalkmasıyla yeniden orjinal geometrilerine dönebilirler.

Keratini oluşturan polipeptit zincirleri peptid bağları, tuz bağları, sistin ve hidrojen köprüleri ile birbirlerine bağlanırlar. Peptid bağı; bir aminoasitin karboksil grubu ($-\text{COOH}$) ile diğer amino asitin amino ($-\text{NH}_2$) gurubu ile polimerleşerek bir su molekülü açığa çıkarmasıyla oluşan kovalent bağıdır (Şekil 2.4).

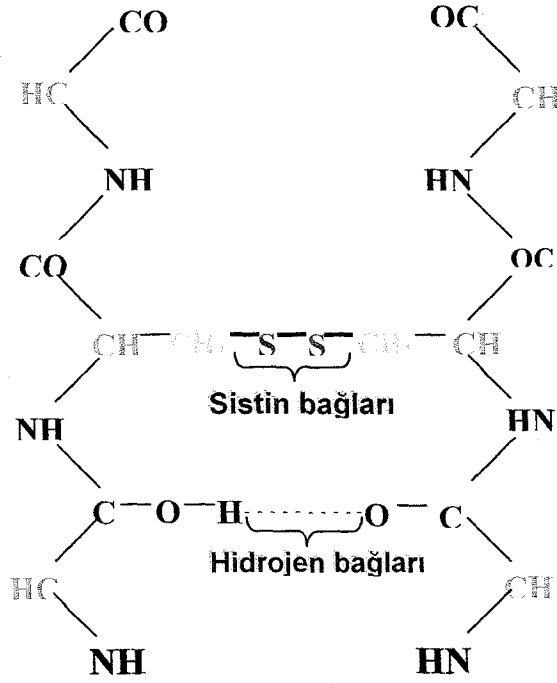
Tuz bağları; Oldukça uzun biyopolimerlerde peptidleşmeyi gerçekleştiremeyen serbest ($-\text{COOH}$) ve ($-\text{NH}_2$) grupları tuz yapısındaki bağları oluştururlar. Bu bağlar iyonik karakterdedirler ve fiziksel bağ tanımına uygundur. Bu bağlar $3-5 \text{ A}^0$ uzunluğundadır ve bağ enerjisi 13 K/cal 'dir. Bunlarla polipeptid zincirleri çapraz (yan) bağ yaparak kalınlaşırlar.



Şekil 2.18 İkincil iyonik bağ karakterli tuz bağları.

Hidrojen köprüleri; polar peptid bağları, molekül içi ve moleküller arası, enerjileri 5 K/cal olan hidrojen bağları yaparlar (Şekil 2.19). Eğer bu bağlar aynı polipeptid zinciri üzerinde (yün keratin) bulunursa α şeklini, karşılıklı zincirlerde (ipek fibroin) ise β şeklini oluşturur. Hiçbir etki olmaksızın yün keratini α sarmalı şeklinde konformatifdir. Ama bu konformasyon iki ucundan bir dış etki ile gerilirse β pilili şekle dönüşür. Germe etkisi kaldırıldığında termodinamik olarak daha kararlı olan α sarmalına geri döner. İri sayılabilecek yan gruplar, protein zincirlerinin iyi paketlenmesini engelleyerek bir dereceye kadar hidrojen bağlarının yoğunluğunu azaltırlar.

Sistin köprüleri; bir sistin molekülünün aynı anda iki peptid zincirine ait olması sonucu ortaya çıkar. Polipeptid zincirleri arasında bu köprüler sistemde üç boyutlu ağ yapıyı oluştururlar. Sistin ($-\text{S}-\text{S}-$) köprüleri tırnakta (özellikle; yırtıcı hayvan pençesi) yüne oranla daha fazla bulunmaktadır ve o yapının katılığını arttırmasıyla sonuçlanır. Yünde az olması onu kopmada uzama oranında diğer doğal fibrillere oranla üstün kılar.



Şekil 2.19 Yün keratini polipeptit zincirlerinde sistin bağı.

2.3.1.2.b Ter Tuzları

Ter tuzları; oldukça farklı türde tuzlar içerir. İşlem görmemiş yünden yıkama ile ayrılabilen maddelerdir. Oleik ve stearik asid gibi yağ asitlerinin potasyum tuzları ve potasyum tuzlarından (K_2CO_3) oluşur. Aynı zamanda lösin, glisin, tirozin gibi aminoasitlere de rastlanabilir.

2.3.1.2.c Kir ve Pislik

Kırılan yün hayvanın ortamından gelen pislikleri içerir. Bu kirler yün vaksının yapışkanlığından dolayı life tutulu kalırlar.

2.3.1.2.d Yün Yağı (Vaks)

Sarımsı beyaz renkte ve organik çözücülerde çözülebilen bir maddedir. Yağ denilmesi pek doğru sayılmaz. Çünkü, vaks denilen bileşikler büyük molekülü alkollerin büyük molekülü karboksilli asitlerle yaptıkları esterlerdir. Özellikle kozmetik sanayinde kullanılır.

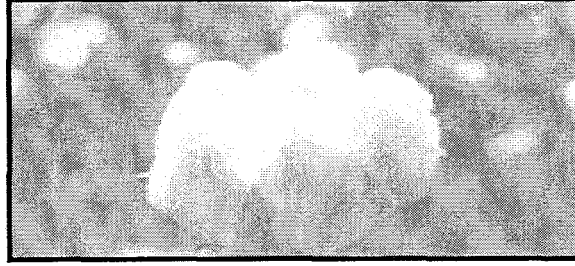
2.3.1.2.e Anorganik Maddeler

Anorganik maddeler; Na, K, Ca tuzları ve S bileşikleri içerir. Ham yünden sulu ekstrasyon sonucu ayrılabilirler.

2.3.2 Pamuk

Pamuk; yün ve ipekten, içerdiği büyük oranda selülozla farklılık gösterir, ama onunda doğal polimerler ve fibriler yapıda olması gereği diğerleriyle aynı kategoride ele alınır. Fibriler

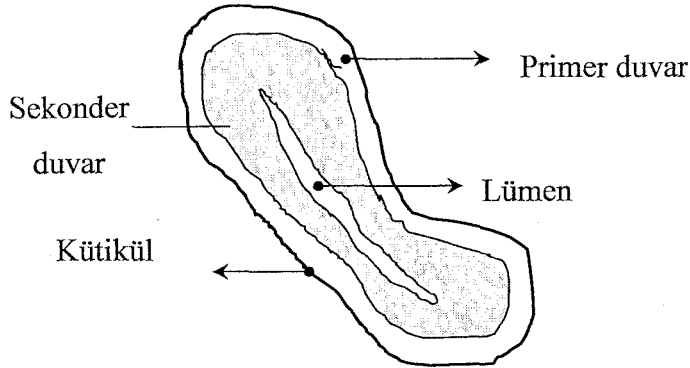
polimerler ve fibriler yapıda olması gereği diğerleriyle aynı kategoride ele alınır. Fibriler yapıda olduğu ilk kez 1838’de Anselm PAYEN tarafından belirtilmiştir. Böbrek veya fasulye şeklinde, nadiren eliptik aynı zaman da çeperlere doğru dairesel bir görünüme sahiptir. Dikkati çeken özellikleri, polimerizasyon derecesinin büyüklüğü ile orantılı mol kütlesinin 800.000 dolayında bir değerde, yaş ve kuru halde dayanıklılığının ve uzama oranının aynı olması, yapısındaki mikropiler (lümen) sisteminin oldukça gelişmiş olmasıdır.



Şekil 2.20 Pamuk.

2.3.2.1 Pamuğun Fiziksel Yapısı

Pamuk lifi, içi protoplazma sıvısı ile dolu ince duvarlı bir bitki hücresidir (Şekil 2.20). Hücrenin üstü kapalı, tohumdan koparılan kısmı ise açıktır. Hücrenin en dışında kütikül olarak adlandırılan yağ, vakslar ve pektinden oluşmuş bir ince tabaka vardır. Bunun hemen altında, kalınlığı 0,2 μm kadar olan ve selülozdan yapılmış fibrillerden oluşan primer hücre duvarı bulunur (Şekil 2.21).

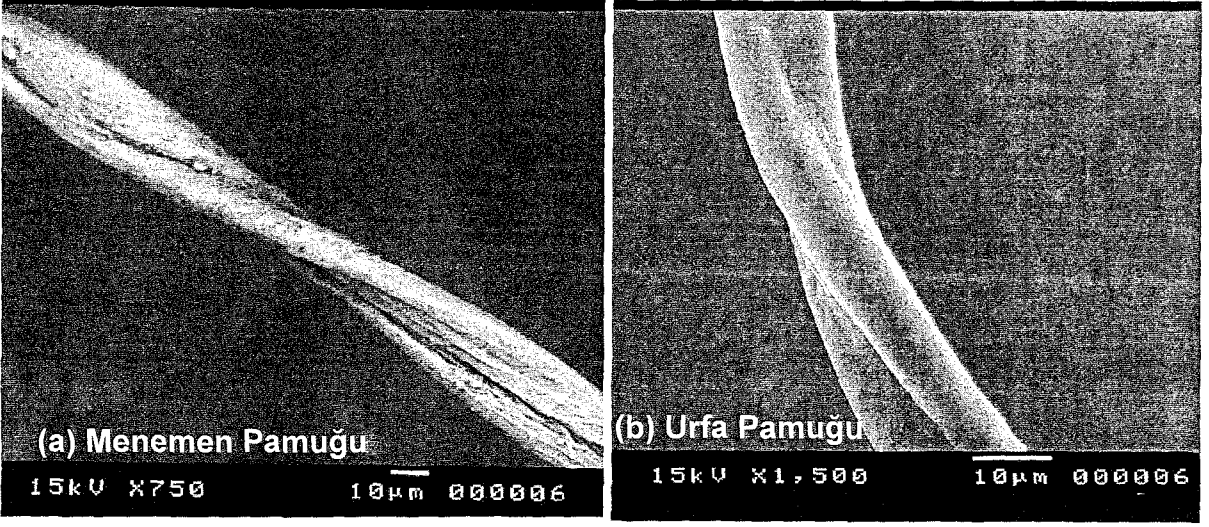


Şekil 2.21 Pamuk lifinin enine kesit görünümü.

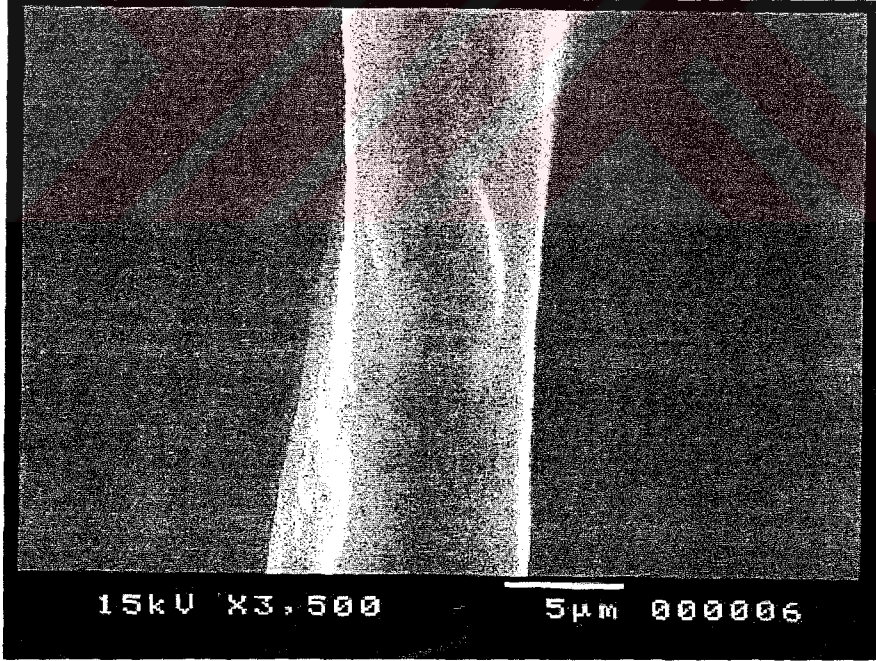
Bu duvarın fibrilleri eksene 70° açı yapacak şekilde sarmal olarak düzenlenmiştir. Daha sonra, merkeze doğru lifin bütün kütlesini oluşturan ve yine selülozdan yapılmış sekonder hücre duvarı yer alır. Sekonder hücre duvarı, lifin olgunlaşması sırasında, her gün bir tabaka olmak üzere selüloz ile örülür. Lifen enine kesitinin mikroskop altında incelenmesi sırasında bu

2.3.2.1.a Pamuğun SEM Görüntüleri

Pamuğun SEM görüntülerinde en dikkate değer olgu bunların ipek ve yün gibi düzgün bir boru gibi değil de arakesit görüntüsü dürbün modellemesinde ki yapı gibidir (Şekil 2.22).



Şekil 2.23 (a) Menemen pamuk lifinin (solda) SEM’de X750, (b) Urfa pamuk lifinin SEM’de X1500 büyütme görüntüleri.



Şekil 2.23 (c)Urfa pamuk lifinin SEM’de X3500 büyütme görüntüsü.

2.3.2.2 Pamuğun Kimyasal Yapısı

Pamuk lifinin yapısı, bitkinin yetiştirme koşullarına göre kısmen değişiklikler gösterir. Pamuk,

selülozun kimyasal özellikleri ile karakterize edilebilir. Selüloz, derişik sülfürük asit ve kuvvetli asitler de hemen hemen çözünür. Seyreltik asitlerde sıcaklık verilerek hidroselüloz olarak bozunur. Derişik bazlarda ise meriserizasyon işlemi (bununla pamuğun absorbands yeteneğı artırılır.) oluşur. Diğer liflere göre sıcaklıktan daha çok etkilenir. Örneğın; ipekte bozunma (fibroin ana zincirinde kırılmalar) 280 °C civarında iken pamukta yaklaşık 150 °C'de başlar, 170 °C'de ise kavrulur (Zhang, 2002). Saf pamuğun kimyasal bileşimi Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 Pamuğun kimyasal bileşiminin yüzde oranları

α selüloz	% 88-96
Hemiselüloz	% 2,0-3,0
Pektin	% 0,7-1,6
Protein	% 1,0-1,9
İnorganik tuzlar (Ash)	% 0,7-1,6
Vaks yağlar	% 0,4-1,0

2.3.2.2.a Hemiselüloz

Bitkilerin hücre duvarında selülozla birlikte bulunan bir cins dallanmış 1,4 β omurgalı polisakkarittir. İçeriğine; glikoz, galaktoz, arabinoz, vb. birimler bulunur.

2.3.2.2 b Protein

Genellikle lümen sıvısı denilen protoplazmada bulunur.

2.3.2.2.c Pektin

Karmaşık yapıda karbonhidrat bileşiklerdir. Temelde kalsiyum-magnezyum pektatdır. Bu tuzu oluşturan pektit asit, karboksil grupları esterleşmiş poligalakturonik asittir.

2.3.2.2 d Anorganik Maddeler

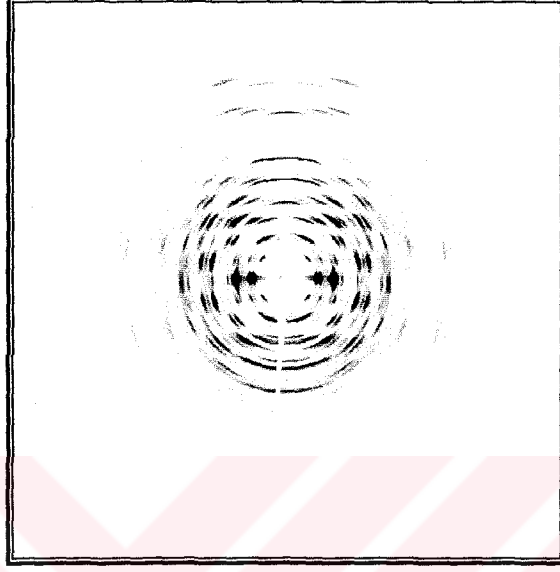
SO₂, K, Na, Mg ve Mn karbonatlar, klorürler, sülfatlar, ve fosfatlar ile demir ve alimünyum oksitleri bulunur. Bunlar pamuk lifini yaktıktan sonra külünde gözlenebilirler. Bunların oranları yetiştirme bölgesine yani ekildiğı toprağın bileşimine bağıdır.

2.3.2.2 e Yağ ve Vaksler (Esterler)

Kütikül tabakada bulunurlar. Bunlar organik çözücülerle uzaklaştırılabilen bileşiklerdir.

2.3.2.2.f α -Selüloz

Selülozların yapıları ile ilgili ilk çalışmalar 1926'da Sponsler ve Dore tarafından X ışınlarıyla yapıldı ve bunların küçük moleküllerden oluştuğunu ve zincire benzediğini ileri sürdüler. 2 yıl sonra Meyer ve Mark, X ışınlarıyla selülozun kristal bölgelerinin boyutları hakkında net bilgilere ulaştılar. Saf selülozun x ışınları dağılımı Şekil 2.24'teki gibidir.

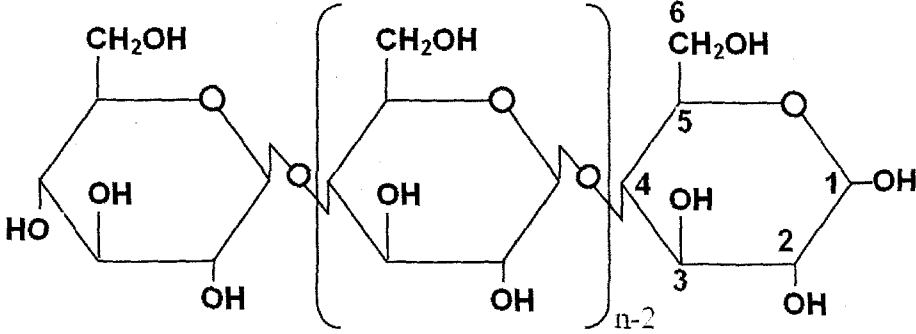


Şekil 2.24 Yönlendirilmiş saf selülozun x ışınları dağılımı görüntüsü (Langan, 2003).

Selüloz bütün bitki, ot ve ağaçların ana yapıtaşlarından biridir. Dünyada en çok bulunan doğal, lineer homopolimerdir. Doğada saf halde bulunmaz. Meyvelerin ağırlıkça %33'ünü, odunun %40'ını, ketenin %60-80'nini, pamuk elyafın %85-95'ini oluşturur. Pamuk selülozunda polimerizasyon derecesi 15.000 civarındadır. Bununla ilişkili olarak mol kütlesi de (600.000-1.500.000) oldukça yüksektir. Bu rakam odun selülozu için 10.000 dolayındadır. Pamuk selülozu ile odun selülozu arasındaki diğer belirgin bir fark ise; kristallenme derecesi pamuk selülozunun odununkine oranla daha fazla olmasıdır. Doğal selüloz, hidroksil grupları üzerinden kurulan yoğun molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağları nedeniyle çoğu çözücüde çözünmez. Ayrıca yapılarındaki hidroksil gruplarında dolayı kolayca boyanabilirler. Selülozun elementler analizinde elde edilen %44,4 C; %6,2 H; ve %49 O değerleri ile kaba formülü $(C_6H_{10}O_5)_n$ olarak verilebilir.

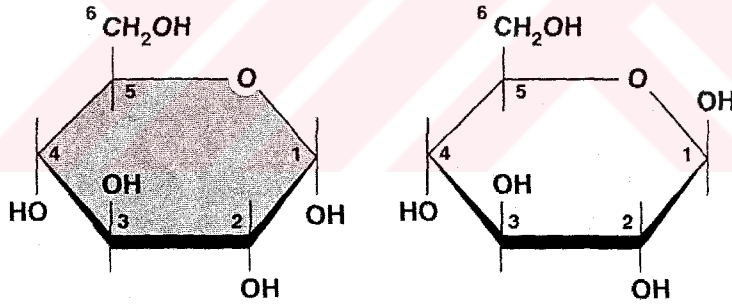
Bu formül onun bir karbonhidrat olduğunu gösterir. Karbonhidratlar, yapılarında, aldehit ve keton şeklinde bir karbonil grubu ile çeşitli sayılarda alkol grupları içeren bileşiklerdir. Formülleri $C_x(H_2O)_y$ şeklindedir. Moleküllerinde altı veya daha az C atomu içerenlere monosakkarit (monomer), iki monosakkarit molekülünün birleşmesi ile meydana gelen bileşiklere disakkarit (dimer), çok sayıda monosakkaritin biribiri ile birleşmesinden oluşanlara

da polisakkarit (biyopolimer) adı verilir. Selülozda bir monosakkarit olan β -glikozun çok sayıda (3.600-10.000 monomer) birbiriyle birleşmesi sonucu meydana gelmiş 1,4 D omurgalı polisakkarit polimerdir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25 1,4 D omurgalı polisakkarit polimeri olan selüloz zinciri.

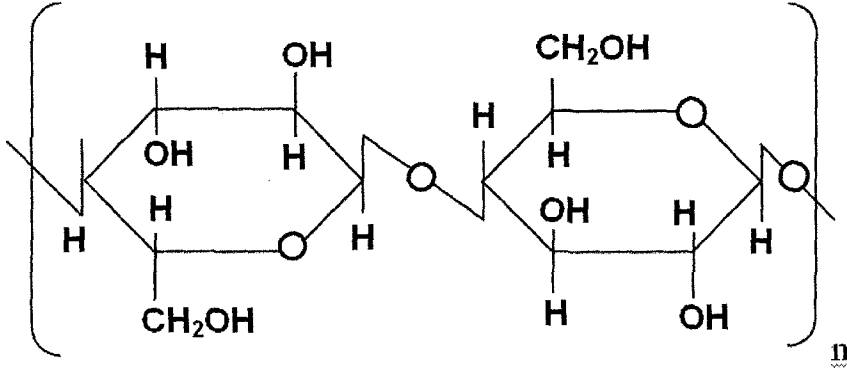
Farklı koşullarda kristallenmiş glikozun, polarize ışığı saptırma açısı ölçüldüğünde iki farklı şekilde (optik izomer) düzenlendiği bulunmuştur. Birbirleri ile optik izomer olan bu iki yapıya alfa ve beta glikoz denir. Bunların yapıları, birinci karbon atomundaki OH'ın halka düzleminin üstünde ve altında yer alması ile farklılanır.



Şekil 2.26 Selüloz biyopolimerin soldaki α , sağdaki β -glikoz monomeri ($n \sim 30.000$) (Cummings, 2003).

Altı karbonlu glikoz molekülünde biri primer, diğerleri sekonder olmak üzere beş alkol grubu ile bir aldehid grubu bulunur. Aldehid grubunun bağlı olduğu karbon atomu 1 rakamı ile numaralandırılır. Diğer karbon atomlarına 2,3,4 vb. numaralar verilir. Bunları C_1 , C_2 , vb. ile gösterelim. Şekil 2.25 ve 2.26'da gösterilen halkadaki C_6 karbon atomunun karşısında C_1 hidroksil grubu varolduğunda bütün fonksiyonel gruplar ekvator pozisyonunda yer alırlar ve böylece β konformasyon formatındadır denilir. Selülozun moleküler zincirini düz bir çizgi boyunca genişler ve çok iyi fibriler polimer özelliği gösterir. Aynı zamanda dış halkalar ve

glikoz birimleri C_1 ve C_4 atomlarından asetal bağlarıyla bağlanır. Buradaki glikozlar birbirlerine 180° dönmüş şekilde bağlıdır.



Şekil 2.27 Selülozu oluşturan altı karbonlu β -glikoz monomerinin 180° dönerek tekrarı.

Selüloz doğada asla tek bir zincir halinde gözlenemez. Birçok zincirin kompoziti olan mikrofibrillerden oluşur. Glukoz zincirleri çok güçlü moleküller arası ve molekül içi hidrojen bağlarına sahip olmasından dolayı mikrofibriler selüloz büyük miktarda kristaldir. Yani, içinde hem düzenli bölgelerden dolayı kristal hem de az düzenli bölgelerden dolayı amorf bölgeler bulunmaktadır. Selüloz zincirlerin yönelimine göre iki gruba ayrılır.

1. Selüloz I (Doğal Selüloz); bütün zincirleri aynı yöne yönelmiş paralel halde bulunur.
2. Selüloz II (Üretilebilir Selüloz); anti paralel yönelmiş zincirlerden oluşur.

Selüloz I bozunuma uğradığında Selüloz II oluşur. Selüloz II Selüloz I'den termodinamik açıdan daha kararlı olduğundan yukarıda belirtilen bozunma geri dönüşümsüzdür.

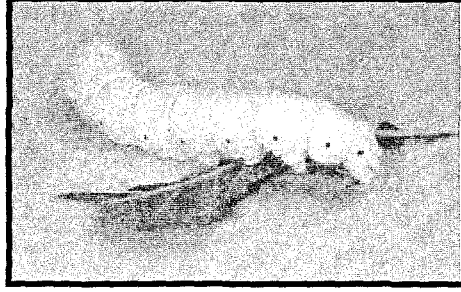
Selülozun tüm fiziko kimyasal yapısı dar ve geniş açılı X ışınları, SEM, transmission electron microscope (TEM), IR spektroskopisi ve de son zamanlarda nükleer manyetik rezonans (NMR) ile aydınlatılmaya çalışılmakla birlikte ESR'de bu yapının bozunumunu açıklamada yeterli ön deyişi sağlar (Mahutan ve Ciovica, 1998).

2.3.3 İpek

İpek böceği (*bombyx mori* silkworm) kendi etrafına ipek filament (lif) lerini sararak kozasını oluşturur ve doğal ipek buradan elde edilir. İpek sürekli filamentlerden oluşan tek doğal liftir. İpek böceğinin (Şekil 2.28) ağzından salgılanan sıvı hava ile temas ettiğinde iki filament verecek şekilde katılır. Flamentleri, bağlayıcı görevi yapan serisin isimli madde bir arada tutar. Tekstil endüstrisinde kullanım için serisin maddesi ipek filamentinden çeşitli yollarla

uzaklaştırılır.

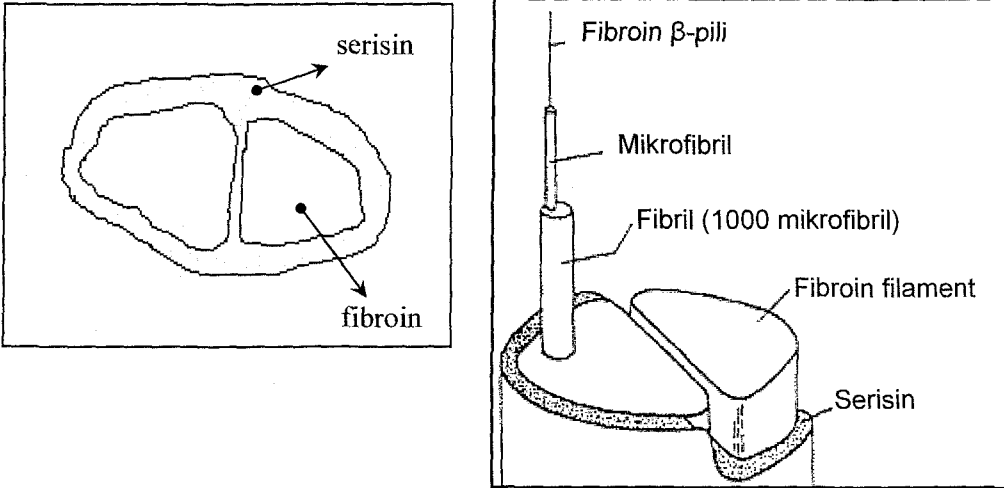
En önemli özellikleri; hayvansal liflerde en dayanıklı olmasına rağmen esnekliğinin iyi, nem çekme yüzdesinin çok yüksek ve en uzun doğal lif olması ile birlikte çoğu organik çözücüye karşı dayanıklı, asit ve bazlarda bozunarak çözünebilmesidir.



Şekil 2.28 İpek böceği (*bombyx mori* silkworm).

2.3.3.1 İpeğin Fiziksel Yapısı

İpeğin enine kesiti (Şekil 2.29 ve 2.30) incelendiğinde iki ayrı yapı gözlenir. İpekte, orta kısmında iki ayrı bezden salgılanan iki ayrı bölüm halinde fibroin maddesinden oluşmuş lif kısmı ve bunları bir arada tutan serisin en temel yapıyı oluşturur (Şekil 2.29). Serisin life dik, sert ve donuk bir görünüm verir. Bu nedenle ham ipek donuk ve serttir. Rengi sarımsı beyazdır. Bu hafif sarımsı renk, büyük ölçüde kareton, ksantofil ve bitkisel pigmentlerden ileri gelir.

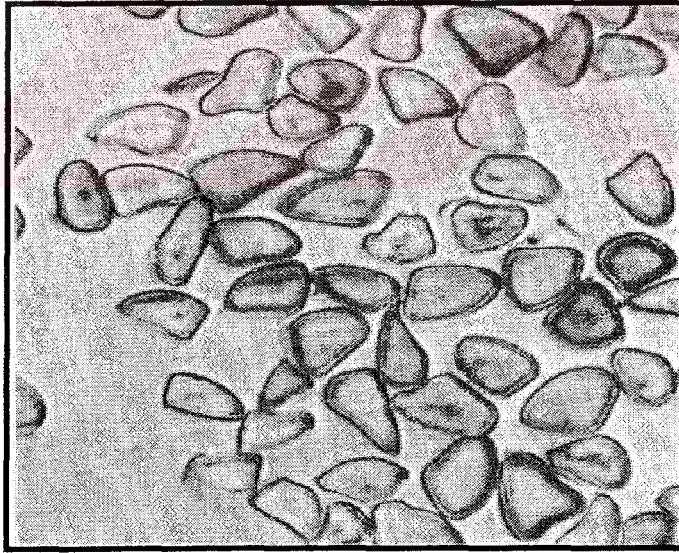


Şekil 2.29 İpeğin düşey ve enine kesit görüntüleri.

İpek filamentleri doğal lifler içerisinde en uzun olanıdır. Kozadaki ipek filamentinin uzunluğu 1500-3500 m arasında değişir. Bir kozadan koparılmaksızın 1000 m'ye kadar filament elde edilir. Ham ipeğin çapı 12 μm ile 30 μm arasında değişir. Bu değerler filamentin, kurtçuk tarafından uniform (düzenli) bir incelikte üretilmediğini gösterir. Kozanın dışından alınan lifler, çok daha kalın; içtekiler (daha sonra salgılananlar) ise daha ince ve tekdüzedir. İpeğin temel fiziksel özelliklerinden kopma dayanımını diğer liflerinkine göre oldukça iyidir (Çizelge 2.5).

Çizelge 2.5 Fibriler biyopolimerlerin bazı fiziksel özelliklerine ait değerleri*

Örnek	Temel Yapısı (Bileşim)	Uzunluk (cm)	Kalınlık (μm)	Yoğunluk (g/cm^3)	Kopmada Uzama (%)	Kopma Dayanımı (kg/cm^2)
Yün	Keratin	7,5	18-80	1,30	25-50	1500-1900
İpek	Fibroin	∞	12-25	1,25-1,35	20-25	3000-5000
Pamuk	Selüloz	1-6,5	8-22	1,54	4,6-15,5 ♣	2300-4500

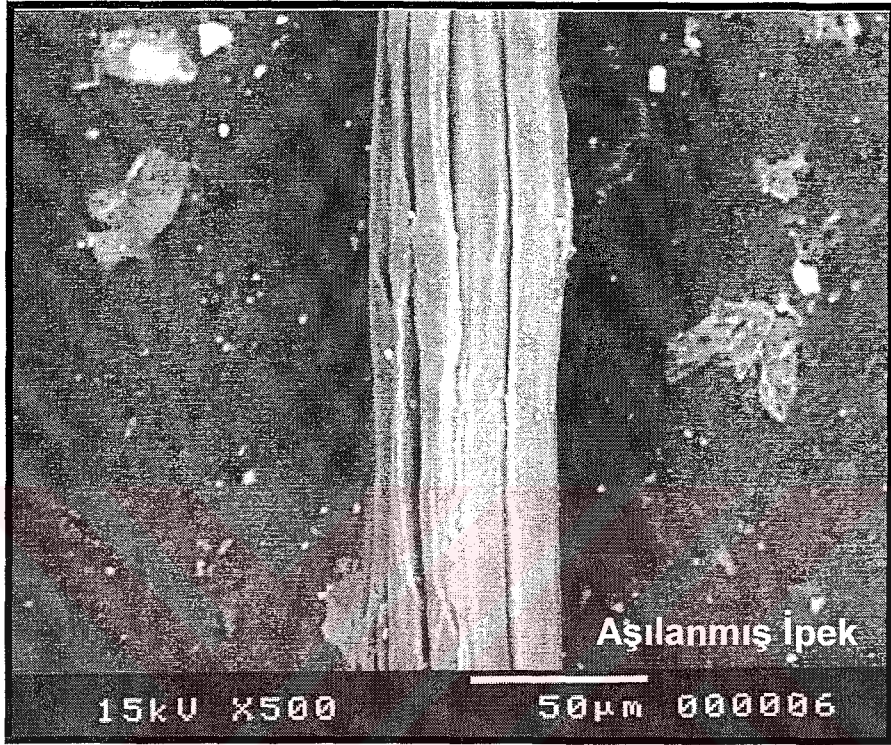


Şekil 2.30 İpeğin mikroskopik enine kesit görüntüsü (Demir, 2002).

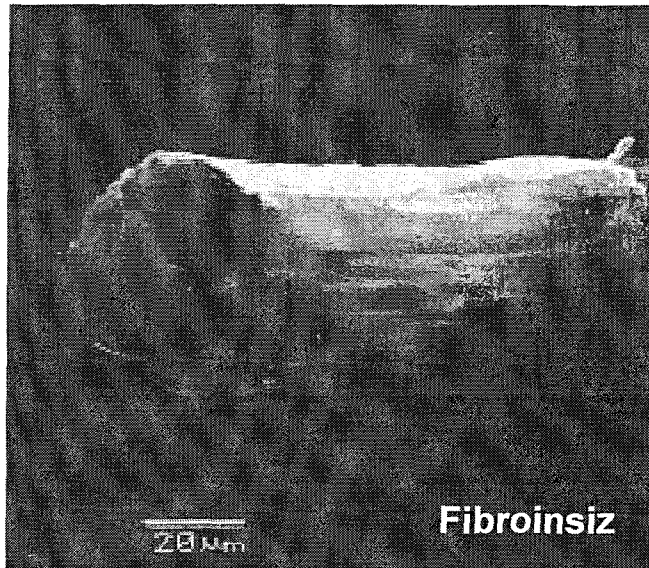
*Bu değerler farklı kaynaklardan alınarak ortalama değerleri alınarak verilmiştir.

2.3.3.1.a İpeğin SEM Görüntüleri

Şekil 2.31’ deki ipek Azerbaycan’dan getirilmiş olup, bazı kimyasallarla katkılanarak modifiye edilmiştir.



Şekil 2.31 Aşılanmış (modifiye) ipeğin SEM’de X3500 büyütme görüntüsü.



Şekil 2.32 Saf ipeğin SEM’de X3500 büyütme görüntüsü.

300 °C'de 3 saat ısıtılmış saf ipekte (B. mori) fibroin kısmının tamamen yok olmasıyla tübiler yapı ortaya çıkar (Şekil 2.32). Şekil 2.29'deki çizimin gerçek görüntüsüdür.

2.3.3.2 İpeğin Kimyasal Yapısı

Ham ipeğin kimyasal bileşimi üretim koşulları ve böceğin kaynağına göre değişir. Genellikle bileşim, Çizelge 2.6'da verilen değerlerdedir. Bu değerler ipek böceğinin türüne, yetiştiği iklim ve bölge ile özellikle beslendiği ağaç yaprağının türüne göre değişir.

Çizelge 2.6 İpeğin kimyasal bileşiminin yüzde oranları

Fibroin	% 63-68
Serisin	% 22-25
Su	% 7-11
Vaks	% 0,5-1
Anorganik mad.	% 1-1,7

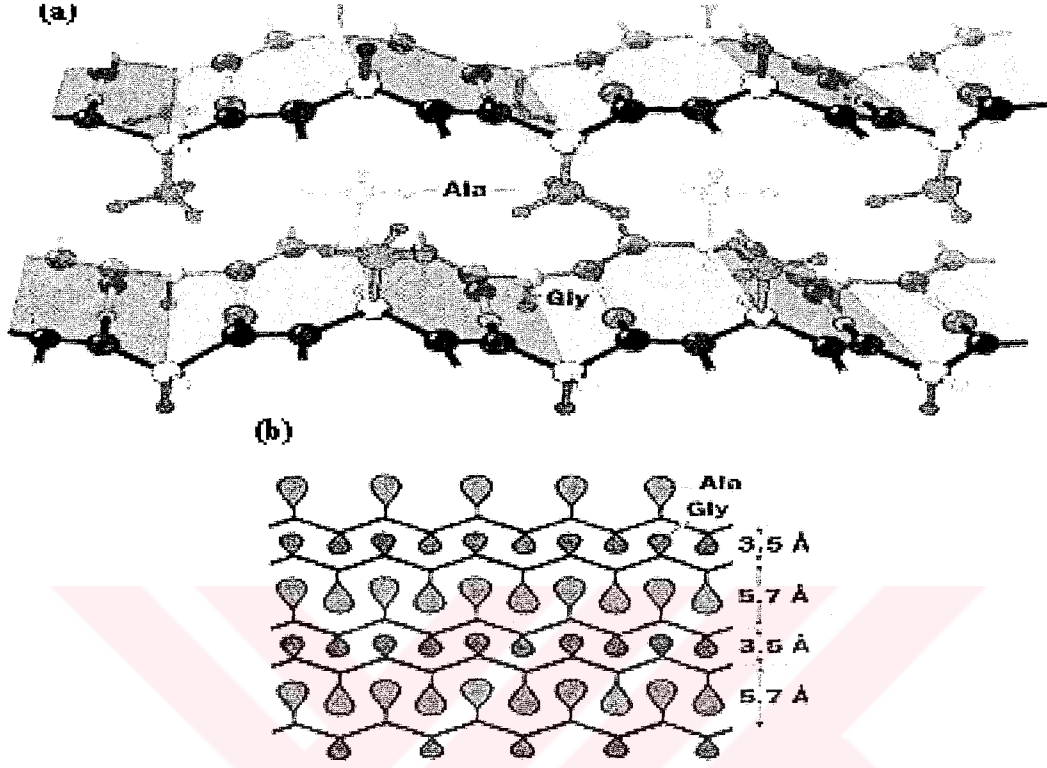
2.3.3.3.a Fibroin

Suda çözünmeyen ipliksi yapıda, ipekte oransal olarak en fazla (%75) bulunan proteindir ve yapısı keratine benzer. Kaba formülü $C_{15}H_{23}N_5O_6$ 'dır. Molekül kütlesi 370.000 Dalton civarındadır. Kimyasal bileşiminde 16 aminoasit bulunmaktadır. Fibroindeki aminoasitlerin yaklaşık %85'ini; glisin (%46), alanin (%29) ve serisin (%12) kabaca 3:2:1 oranıyla oluşturur ve [Gly-Ala-Gly-Ala-Gly-Ser-Gly-Ala-Ala-Gly-(Ser-Gly-Ala-Gly-Ala-Gly)₈]-Tyr- şeklindeki tekrarlardan meydana gelir. Aminoasit bileşimine bağlı olarak fibroindeki kristal amorf bölge, oranlı olarak değişir. Amorf kısmın yaklaşık %65'i yukarıda sıralanan aminoasitlerden oluşmuştur. Fibroin proteinini oluşturan başlıca aminoasitler daha önce Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Fibroin amino asitleri içinde kükürt bileşiklerine rastlanmaz. Bu nedenle polimer sisteminde disülfür bağları yoktur. Polimer zincirleri, birbirlerine sıkıca bağlı bir yapıdadır ve bu yapı birbirine komşu zincirlerin -NH-CO- grupları arasındaki hidrojen bağları ile sağlanır. Yan bağlardaki asidik ve bazik gruplar da çapraz tuz bağlarının oluşturur. Buradaki pilili tabakalar H bağları Van der Waals güçleri ve hidrofobik etkileşimlerle denge durumunda bulunurlar. Bu stabilizasyonun kovalent bağ ile ilişkisi yoktur.

Fibroin zincirleri iki temel polipeptit yapısında (amorf ve kristal) bir blok kopolimerdir.

Temel zincirde $-(\text{Ala}-\text{Gly})_n-$ polipeptit kristal yapıda, buna karşın diğer polipeptitleri oluşturan aminoasitler (tirozin, valin, vb.) amorf yapıdadırlar. İpeğin genel yapısı % 65-80 kristal, %33 amorf bölgelerden oluşur.



Şekil 2.33 (a) β -pilili tabakalı ipek fibroini, (b) tabakalar arası uzunlukları.

2.2.3.2.b Serisin

İpektaki ikinci protein serisin maddesidir. Lifte ana madde olan fibroinleri bir arada tutan yapışkan maddedir ve yaklaşık %25 oranında bulunur. Kaba fomülü $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{N}_5\text{O}_8$ 'dir. Serisinin bileşiminde başlıca 37% Ser., 17% Gly., 16% Asp. aminoasitleri bulunur (Çizelge 3.1). Bu tabaka ipeğin parlaklığını perdeler. İpeğin rengi baskın olarak serisin kaynaklıdır. Tekstilde kaygan ve parlak elyaf istenilen olduğundan serisini uzaklaştırmak (degumming) gereklidir. Bunun çıkartılması ise kütle kaybına neden olur.

Degumming işleminde ipeğin ismi, serisinin uzaklaştırılma oranına bağlı olarak farklanır. Serisini enzimler kullanılarak tamamen yok edilmiş ise Cuite (pişirilmiş) ipek, ılık sabun çözeltisi kullanarak kısmen uzaklaştırılırsa Souple (esnek) ipek, sadece ılık su ile yıkayarak serisini çok az uzaklaştırılırsa Ecu (sert) ipek adını alır. Bunlardan Souple (sns), Ecu (ss) ipek çalışmamızda örnek olarak kullanılmıştır.

2.4 Spektroskopi

Spektroskopi, maddenin elektromanyetik dalga (radyasyon) ile etkileşmesini konu alan bilim dalıdır. Bu tanım herhangi bir etkinin madde ile etkileşmesi sonucu etkileşen maddenin tanımlanması olarak genişletilebilir. Daha özel (ESR açısından) bir anlamı da; atomik veya moleküler durumlar arasındaki enerji farklılıklarının ölçülüp, yorumlanmasıdır.

İstenilen amaca uygun farklı spektroskopik metotlar kullanılabilir. Çizelge 2.7’de gösterilen çerçevenin üst bölümündeki etkileşmeler elektromanyetik radyasyonla ilişkili olup, çalışmamızda kullandığımız yöntem olan ESR buraya dahildir. ESR, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ta olduğu gibi soğurma spektrumlarını direkt veren bir yöntemdir.

Çizelge 2.7 Madde ile etkileşmelerine göre spektroskopi çeşitleri

Radyasyon Yayılma	Floresans, Fosforesans
Radyasyon Soğurma	ESR, NMR, Spektrofotometre
Radyasyon Saçılma	Raman
Radyasyon Yansıma	Refraktometre, Interferometre
Radyasyon Kırınım	X-ışını, Elektron
Radyasyon Dönme	Polarimetre
Elektriksel Yük	Kulometri
Elektriksel Akım	Voltmetre
Elektriksel Direnç	Kondoktometre
Kütle	Gravimetre
Kütle Yük Oranı	Kütle spektrometre
Isısal	Kalorimetre
Radyoaktiflik	Aktivasyon, İzotop katma

Atom veya moleküller titreşim, dönme, spin (elektronik ve nükleer) vb. enerji durumlarına sahiptirler. Dışarıdan alınan herhangi bir enerji ile molekül veya atomun iç enerji seviyeleri arasında bazı uyarımlar gerçekleşir. Şekil 2.34’te bu uyarımların ne gibi değişimlere karşılık geldiği ve bu değişimlerin gözlemlendiği, emilim veya yayılım radyasyon dalga boyları açıkça belirtilmiştir.

Spin değişimi		Yönlenmenin	Konfigürasyonun	e ⁻ dağılımları değişimi			Nükleer
			Değişimi				Konfigürasyon
NMR	ESR	Microdalga	IR	UV ve görünür	X-ışını	γ-ışını	
10^2	1	100	10^4	10^6	10^8	10^{10}	cm ⁻¹
10m	100cm	1cm	100μm	1μm	10nm	100pm	m
$3 \cdot 10^6$	$3 \cdot 10^8$	$3 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^{16}$	$3 \cdot 10^{18}$	Hz ⁻¹
10^{-3}	10^{-1}	1	10^3	10^5	10^7	10^9	Joule/mol

Şekil 2.34 Spektroskopik yöntemlerdeki molekül veya atom içi etkileşimler.

2.4.1 Elektron Spin Rezonans (ESR)

Elektron Paramanyetik Rezonansı (EPR), Electron Magnetic Resonance (EMR) ve özellikle de ESR adları altında kullanılır. ESR'yi günümüze taşıyan bilimsel gelişmeleri, Andre-Marie Ampere'in elektrik yüklerinin hareketi ile manyetizmayı birleştirmesiyle başlatabiliriz. Bu yaklaşım temel alınarak sırasıyla: 1834 Faraday, elektroliz üzerine deneyler; 1891 George Johnstone Stoney, negatif yüke elektron adının verilmesi; 1897 J.J. Thompson, elektronun e/m oranının ölçülmesi; 1921 Stern & Gerlach, manyetik momentlerin ölçülmesi; 1924 Louis de Broglie, dalga parçacık ikileminin önerilmesi; 1925 Pauli, Pauli dışarlama yasaları; 1925 Samuel Goudsmith ve George Uhlenbeck, elektron spininin keşfi; 1928 Paul Dirac, spin kuantum sayıları ve dalga fonksiyonlarının hamiltoniyensel gösterimi; 1932 Waller, spin latis relaksasyonunun açıklanması ve 1939 Rabi ile arkadaşlarının ilk kez manyetik rezonans olayını gözlemesi izler. Bu gelişmelerle beraber ESR fiziksel yöntemi 1944 yılında Kazan Üniversitesinden (Rusya) Evgeny K. Zavoyski tarafından keşfedilmiş ve ilk kez tuzlarda geçiş metal iyonlarında gözlenmiştir. Deneysel ilk ölçüm ise Polykarp Kusch tarafından 1947'de yapılmıştır ve 1955'te Nobel ödülü almıştır. İlk biyolojik uygulamaları 1950'lerin ortalarında başlamıştır. ESR cihazı, İkinci Dünya Savaşındaki radar sistemlerinin gelişimine (çok zayıf mikrodalga sinyallerin güçlendirilmesiyle beraber) paralel olarak 1960 yıllarının ortalarına

kadar büyük gelişme göstermiştir.

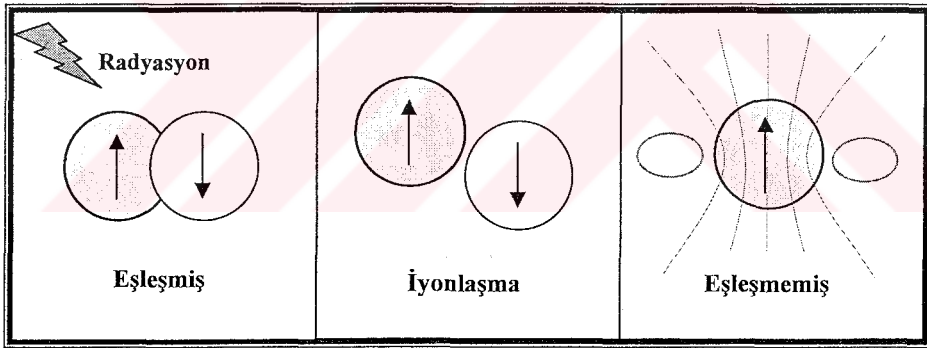
Şu anda birçok bilim alanında (fizik, kimya, biyoloji, tıp vb. gibi) uygulanan bir spektroskopik yöntemdir. NMR'dan daha az popüler olsa da uygulama alanı oldukça geniştir. ESR maddenin bütün agregat hallerinin (gaz, sıvı, katı) önemli özelliklerini ve bazı yapı elementlerini (paramanyetik atom ve iyonlar, boyalaşma merkezleri, yarıiletkenlerde donör ve akseptörler, organik radikaller vb. gibi) "atomal manyetiklerin" durumuna göre inceler.

2.4.1.1 ESR Teorisi

Çalışmamızda kullandığımız lifli biyopolimerlerin (yün, ipek, pamuk) yıpranma süreçlerini Elektron Spin Rezonansı tekniği ile incelerken, yıpranmanın bir göstergesi olan serbest radikallere kısaca değinilmesi gereklidir.

2.4.1.1.a Serbest Radikal (SR) ler

SR, en dış yörüngesinde çiftlenmemiş (Şekil 2.35) bir veya daha çok elektron bulunduran atom, atom grubu veya molekül olarak tanımlanır. SR'ler, kararlı ve kararsız SR olmak üzere ikiye ayrılır. Kararlı SR'ler, yaşam süreleri çok uzun olup çözelti veya katı halde bulunurlar. Kararsız SR'ler ise kısa bir zamanda sönmeye uğrarlar.



Şekil 2.35 Eşleşmemiş elektron ve oluşturduğu manyet.

Bu sistemler nötral durumda veya iyon durumunda da olabilirler. SR'ler iki önemli özelliğe sahiptirler; paramanyetikler ve çoğunlukla renklidirler. Çiftleşmemiş elektrona sahip atom veya moleküler bileşikler kimyasal reaksiyonlarda yüksek reaksiyon aktifliğine sahiptirler. Örneğin; SR'li moleküllere, elektronegatifliği (3,5) oldukça yüksek olan oksijenin hemen bağlanması (oksidasyon) ile o molekülün veya polimer malzemenin herhangi bir reaksiyona girme olasılığının arttığı söylenebilir.

SR ile ilişkili elektron spinini, atomlar ve moleküller için gözlenen magnetik özelliklerin açıklanmasını sağlar. Bilindiği gibi diamanyetik bileşikler, bir manyetik alan tarafından çekilmezler (daha doğrusu çok hafifçe itilirler, ama bu elektron spinin değil elektronların

hareketinin bir sonucudur); çünkü böyle bileşiklerde spini bir yönde olan elektron sayısı, diğer yönde olanların sayısına eşittir dolayısıyla yarattıkları manyetik etkiler birbirlerini yok eder. Paramanyetik bileşikler ise manyetik alan tarafından hafif çekilirler, böyle bileşiklerde spinleri bir yönde olan e^- sayısı diğer yönde olanlardan fazladır. Bu durumlara en çok eşleşmemiş elektron sistemlerinde rastlanır;

- Metallerde elektron iletimi
- Yarıiletkenler
- İyon radikallerinin elektrokimyasal üretimi
- Tek elektron içeren moleküller (NO , NO_2 , ClO_2 , ve NF_2)
- Fiziksel ve kimyasal olarak üretilen radikaller.
- Triplet durumundaki moleküller.

Bu ve buna benzer sistemlerin spin kuantum sayıları ile ilgileri Çizelge 2.8’de gösterildiği gibidir.

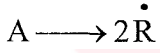
Çizelge 2.8 Farklı spin kuantum sayılı sistemler

Spin Kuantum Sayısı (s)	Sistemler
1/2	Tek, eşleşmemiş elektronlar (e^-) Radikaller ($^{\bullet}\text{CH}_3$, $^{\bullet}\text{NH}_2$) İyonlar (C_{60}^- , $\text{C}_6\text{H}_6^{-/+}$) 1 e^- lu atomlar H, Li, Na, K, Rb, Cs Metallerde iletkenlik elektronları, yarıiletkenler
1	Eşleşmiş elektronların uyarılmış durumları, moleküllerin triplet seviyeleri, biradikaller, bazı geçiş metalleri
5/2	D geçiş metallerinin iyonları Fe^{3+} 5-d e^- :  Mn^{2+} vb.
7/2	Nadir toprak elementlerinin iyonları Eu^{+2} 7-d e^-  Gd^{+3} vb.

Yukarıda gösterilen sistemlerin kendi iç yapılarında oluşturduğu durumlar arasındaki geçişler, manyetik dipol radyasyonun oluşmasına sebep olur. Bunların geçiş seçim kuralı $\Delta m_s = \pm 1$ ’dir.

Bir elektronu çiftleşmemiş olan atomik hidrojen (H^*), hidroksil (OH^*) ve metil (H_3C^*) radikalleri, azot monoksit (NO), nitrojen dioksit (NO_2) ve klorin dioksit (ClO_2) molekülleri bir manyetik momente sahiptirler. Bu tür bir yapının bir molekül veya polimer zincirinin herhangi bir kısmında bulunması o sistemin SR özelliği kazanmasını sağlar. Herhangi bir bileşik, polimer veya yapıda SR'nin varlığı herhangi bir tepkime veya reaksiyonun oluşumunu tetikler. İki SR'de kendi aralarında tepkimeye girerek dimerleşebilir. Bu süreçleri tersinden düşünersek, eğer bir ortamda SR varlığı söz konusu ise orada bir yıpranma, yıkım, bozunma, vardır da denilebilir. Aynı zamanda SR'lerin yüksek reaktivliklerinden dolayı kimyada polimerleşme tepkimeleri için başlatıcı olarak kullanılırlar. Dış etkilerle oluşturulan SR'li zincir polimerizasyon reaksiyon aşamaları, üç adımda gerçekleşir.

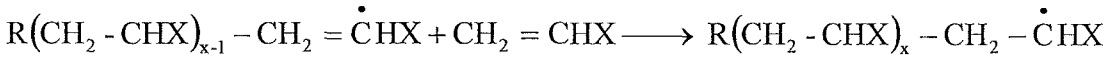
1. Başlangıç basamağı: Başlatıcı molekülü A bir dış etki ile parçalanarak SR'i meydana getirir ve daha sonra o da bir monomere katılarak ilk aktif merkezi oluşturur.



2. Zincir büyüme aşaması:

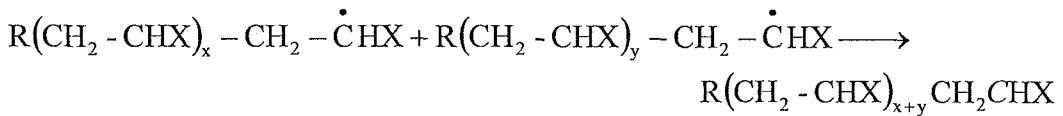


.....

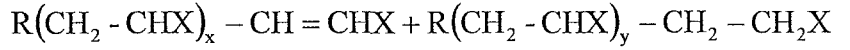
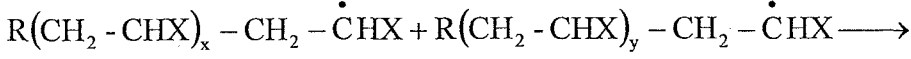


3. Zincir sonlanması: Sonlanma temel olarak, birleşme ve ayrı ayrı sonlanma olmak üzere iki temel mekanizma ile oluşur.

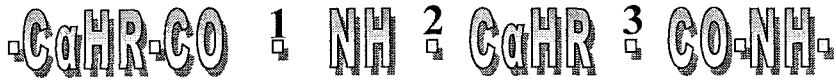
Birleşme ile sonlanmada iki makro radikal birleşerek radikallik özelliklerini kaybederler ve daha uzun bir polimer molekülünü meydana getirirler.



Ayrı ayrı sonlanmada ise iki makro radikal, birinden diğerine bir hidrojenin transfer olması ile radikallik özelliklerini yitirirler.



Bu aşamalar polimer ve biyopolimerlerde polimerizasyon süreçlerinde gözlenir. Özellikle başlangıç basamağı tüm polimerlerde olduğu gibi biyopolimerlerde yıpranma süreçlerinde kendini gösterir. Bu yıpranmalar protein tabanlı biyopolimerlerimizin (ipek, yün) peptid zincirlerinde (Şekil 2.36) C-N, N-C_α, C_α-C bağlarında farklı enerjilerde kırılıarak kendilerini gösterirler ve verdikleri spektrum tipleri Çizelge 2.9'deki gibidir.



Şekil 2.36 Peptid zincirinde kırılan bağlar.

Çizelge 2.9 Peptid zincirinde oluşan SR'lerin spektrum tipleri ve kırılma enerjileri (Gasymov ve Mamedov, 1992)

Bağ Tipi	SR	ESR spektrumu	Kırılma Enerjisi (eV)
1. C-N	-C _α HR-C*O	Singlet	2,4 >
	N*H-C _α HR-	Karışık	3,8>
2. N-C _α	-CO-N*H	Tripletin dubleti	3,8>
	C*HR-CO-	R=H (Gly) Triplet (1:2:1) R=CH ₃ (Alanin) Quntiet (1:4:6:4:1)	
3. C _α -C	-NH-C* _α HR (I)	R=H Triplet (1:2:1) R=CH ₃ (Alanin) Quntiet (1:4:6:4:1)	≈3,4
	C*O-NH-	Triplet (1:1:1)	

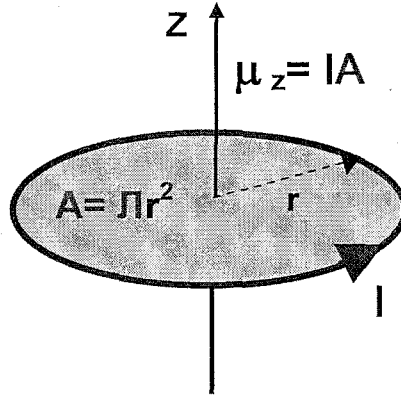
Çalışmamızla ilgili biyopolimerlerin proteinlerin de Şekil 2.36'da gösterilen peptid bağı ($C_{\alpha}-C$) ve onun terminalinde bulunan diğer bağlarının ($C-N$, $N-C_{\alpha}$) kopmasıyla organik SR'ler oluşur. Bu kopuş farklı dış etkiler (mekanik, fotoliz, radyoliz vb. gibi) altında örneğe aktarılan enerji ile gerçekleşebilir.

Bu bağların kopması için yaklaşık 320-520 nm'lik dalgaboyuna karşılık bir fotoliz veya bu dalga boyuna eş enerjili herhangi bir dış etki gerekir. Bundan daha düşük dalga boylarına sahip enerjilerde ise fosforesans ve floresans meydana gelir ve bu dalga boylarında da yıpranmalar oluşabilmektedir. Örneğin; yündeki tryptophan rezidülerinin singlet durumları floresansı ile triplet durumlarının fosforesansının genel olarak ESR ile incelenmesi, yıpranma ile SR'lerin oluştuğunun göstergesidir. Yünler 320 nm'lik enerji ile sararırlar, direnimlerini ve beyazlıklarını yitirmeye başlarlar. Yün amino kromoforlarda 250-310 nm aralığında (275-295 nm en şiddetli) yıpranmalar gözlenir. Sülfür radikallerinde ise 300 nm'de (4 eV'tan fazla bir enerjiye karşılık gelir) gözlenir. Bunlarla oluşan organik SR'ler kararlı olmadıklarından ortamdaki oksijen ile birleşerek yok olurlar veya yeni bir tür radikalli yapıya dönüşebilirler. Bu süreçler oldukça hızlı gerçekleştiği için, ESR de bunları gözlemlemek çok zordur.

Sentetik polimerlerde olduğu gibi biyopolimerlerin yıpranması; termik işlem, depolama ve kullanılma süresinde fiziko-kimyasal dönüşümler sonucunda oluşur ve malzemelerin bir bütün olarak özelliklerinin kötüleşmesine neden olur. Örneğin, sıcaklık, termik oksitleşme, radyasyon, fotokimyasal, mekanik gerilme ve elektrik gerilim, lazer ve kozmik ışınların etkisi altında yıpranma süreçlerinde zincire benzer SR'li reaksiyonlar oluşur. Bu etkiler altında tüm polimerlerde oluşan SR'li reaksiyonların mekanizması tek bir atom veya moleküle göre oldukça karışıktır. Biyopolimerler, polimerler içinde en kompleks yapılar olmasından dolayı spektrumlarının analizleri de oldukça zordur.

2.4.1.1.b ESR'de Enerji Yarılmaları

Maddenin manyetik özellikleri, maddeyi oluşturan atomik birimlerin manyetizmasına ve bu atomik birimlerin kendi aralarındaki etkileşmeye bağlıdır. Manyetik momentleri sıfırdan farklı ve aralarındaki etkileşmenin zayıf olduğu yapı taşlarının meydana getirdiği maddelere paramanyetik madde denir. Atoma sürekli manyetik momenti, çekirdek ve elektronlar kazandırır. O halde atomun toplam manyetik momenti, elektron ve çekirdek manyetik momentlerinin toplamıdır. Manyetik rezonans, statik manyetik alan uygulayarak bu manyetik momentlerle bağlantılı enerji düzeyleri yaratıp bunlar arasında geçişler oluşturma esasına dayanır. Elektronik manyetik momentlere ilişkin bu enerji düzeyleri arasındaki geçişleri ESR inceler.



Şekil 2.37 Bir akım çevriminin oluşturduğu manyetik moment.

Tüm akım çevrimleri bir manyetik moment yaratır (Şekil 2.37). Atomun çevresinde ve kendi çevresinde dönen elektron bu tür bir manyetik momenti oluşturabilir. Atom yörüngesinde dönen bir elektron için akım amper yasası $i = e/t'$ den,

$$i = e \frac{v}{2\pi r} \quad (2.1)$$

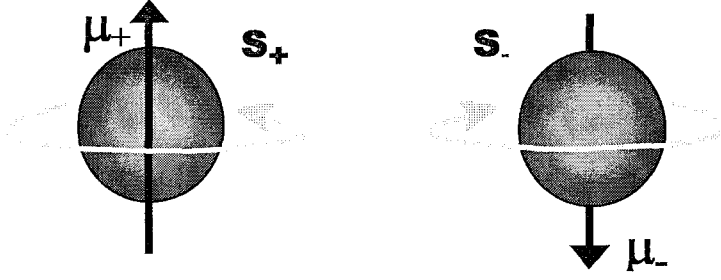
şeklindedir. z eksenindeki manyetik moment,

$$\mu_z = iA = -\frac{ev}{2\pi r} \pi r^2 = -\frac{1}{2} e v r \quad (2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemde açısal momentum $m_e v r$, L_z cinsinden vektörel olarak düzenlenirse,

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} \quad (2.3)$$

olarak bulunur. ESR'de enerji yarılmalarındaki geçişleri oluşturan spinlerin kaynağı olan elektronlar, klasik olarak negatif yüklü dönen bir küre olarak düşünülür. Yük negatif olduğundan elektronun dönüşü dönme yönünün tersine bir akım üretir. Bu dönme akımı da elektronun civarlarında bir manyetik alan üretir. Bu yüzden de elektron spinini küçük bir magnet olarak algılanabilir.



Şekil 2.38 Elektron spinlerinin oluşturduğu manyetik moment

Elektronlarda S spin açısal momentumu ile kendi çevrelerinde dönerek bir manyetik moment oluşturur (Şekil 2.38). Bir atomun veya molekülün eşleşmemiş elektronunun oluşturduğu momente spin manyetik moment (μ_s) denir ve

$$\vec{\mu}_s = -\frac{e}{m_e} \vec{S} \quad (2.4)$$

denklemleri ile gösterilir. Bu denklemdeki e/m_e oranı yörüngesel açısal momente göre iki katına çıkmıştır. Bu deneysel bir sonuçtur. Bu denklemlere uyan sistemleri manyetik alana koyduğumuzda enerjilerinde yarılmalar gözlenir. Bu olay Zeeman olayı olarak bilinir.

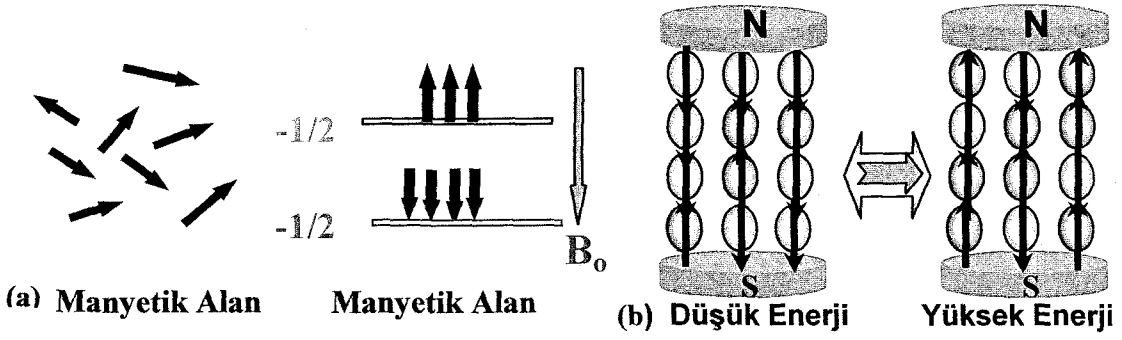
Elektronun toplam manyetik moment,

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_l + \vec{\mu}_s = -\frac{e}{2m} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.5)$$

olur. Bu elektron spininin oluşturduğu μ_s, 1925'te Uhlenbeck ve Goudsmith tarafından öne sürüldü. Tarihsel etkilerden dolayı sadece yörüngesel açısal momentum kaynaklı spektrumların yarılması normal Zeeman olayı ve spin katkısı da olan yarılmalara anormal Zeeman olayı adı konulmuştur (John R. Taylor, Chris D. Zafaritos, 1991).

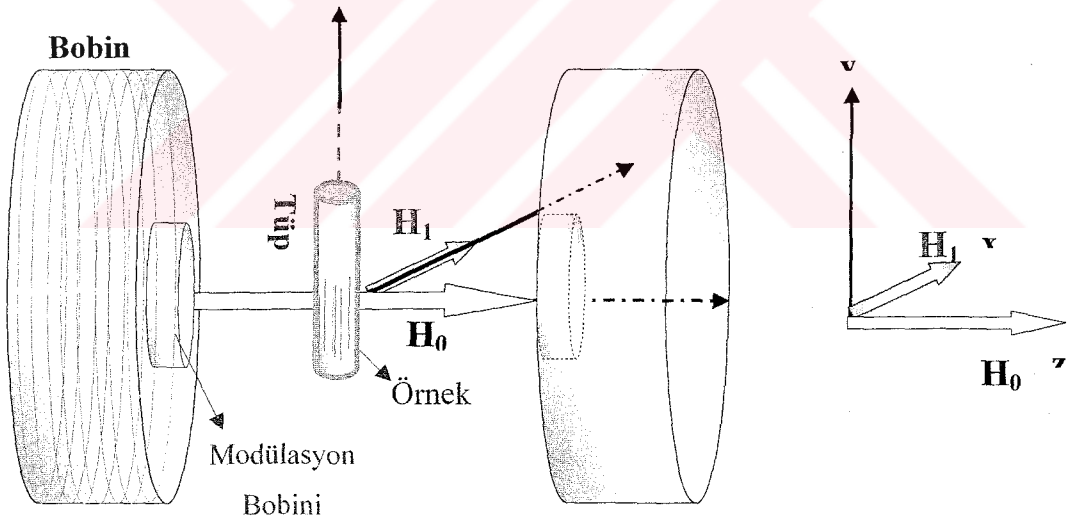
Atom moleküllerinin kuantum mekanik doğalarında ayırık enerji seviyeleri bulunur. Spektroskopik yöntemlerle bu enerji farklılıkları ölçülebilir. Bu enerji farkının bilinmesiyle örneğin yapısı incelenebilir. ESR yönteminde de enerjinin absorblanması düşük enerji durumundan yüksek enerji durumuna geçişle olur (Şekil 2.39). Böylece spinler aldıkları enerji

ile ters yönlenirler.



Şekil 2.39 (a) Manyetik alanda spin yönelimi, (b) Yönlendirilmiş spinlerin enerji seviyelerine yerleşimi.

Anormal Zeeman olayını paramanyetik merkeze sahip malzemelerde gözlemek mümkündür. ESR cihazının kavitesine koyulan örnek, cihaz bobinlerinin oluşturduğu manyetik alan (H_0) a dik (çalışmamızda dik yerleştirilmiş olup fibriler biyopolimer malzemelerimiz anizotropik özellik gösterir) olarak yerleştirildiğinde (Şekil 2.40), o malzemenin paramanyetik merkezleri tespit edilebilir.



Şekil 2.40 ESR cihazı bobinleri arasında oluşturulan manyetik alanların yönelimi.

Burada H_0 manyetik alanına konmuş μ manyetik momentine sahip bir dipolün enerjisi,

$$H = -\mu \cdot H_0 \quad (2.6)$$

şeklinde bir hamiltoniyen ile ifade edilebilir. Gerçekte bu değere modülasyondan da katkı gelir ve denklem

$$H = -\mu H = -\mu H_0 - \mu \cdot H_1 \quad (2.7)$$

şekline gelir. Burada H_1 modülasyon bobinlerinin oluşturduğu manyetik alan şiddeti, H_0 akımla ana bobinlerin oluşturduğu manyetik alan şiddetidir.

$$H_1(t) = H_1^0 \cdot \cos(2\pi f \cdot t) \quad (2.8)$$

Bu denklemdeki H_1 , seviyeler arası geçişlere yol açarken, H_0 enerji seviyelerinin yarılmasına sebep olur. Basitlik olması açısından sadece Zeeman terimini $(-\hat{\mu} \cdot H_0)$ ele alırsak

$$\hat{H} = -\hat{\mu} \cdot H_0 = g\beta(\hat{S} \cdot H_0) \quad (2.9)$$

şekline gelir. Büyüklüğü H_0 olan durgun manyetik alan içine konmuş bir serbest elektron için bu ifade, z eksenini kuantumlanma doğrultusu olarak alındığında,

$$H = hf = g\beta H_0 \quad (2.10)$$

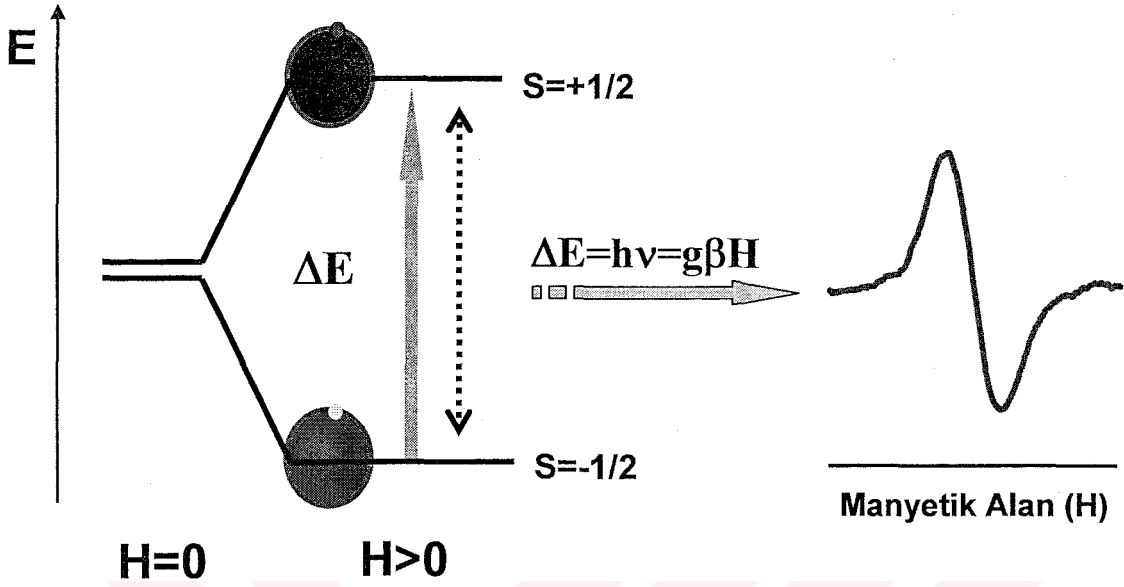
şekline dönüşür. Burada g spektroskopik yarıma çarpanı veya Lande faktörü olarak isimlendirilir ve serbest elektron için $g = 2.0023$ değerindedir. β ise Bohr magnetonudur ($\beta = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J.T}^{-1}$). Serbest elektron için $S = \pm 1/2$ değerlerini alır. Böylece serbest elektron için öz enerji ifadeleri,

$$E_\alpha = +1/2 g\beta H_0 \text{ ve,} \quad (2.11)$$

$$E_\beta = -1/2 g\beta H_0 \quad (2.12)$$

olarak bulunur. Başka bir deyişle, spini $1/2$ olan bir elektronun üzerine uygulanan dış manyetik alan, Şekil 2.41'deki gibi aralarında ΔE kadar enerji farkı olan enerji düzeyleri yaratır.

İki spin durumu manyetik alan yokluğunda aynı enerjiye sahiptir. Manyetik alanın artışıyla spin durum enerjileri doğrusal olarak birbirinden ayrılır. Bu iki gerçek ESR'de önemli sonuçlar doğurur.



Şekil 2.41 Spin kuantum sayısı $S=1/2$ olan bir sistemde spinlerin manyetik alandaki yönelimine karşı gelen enerji düzeyleri.

Bu enerji düzeyleri arasındaki fark, $\Delta E = g\beta H_0$ kadardır. Eğer elektrona ΔE enerji farkına eşit olacak şekilde bir mikrodalga (MD) enerjisi verilirse, elektron bu enerjiyi soğurur.

Çizelge 2.10 ESR cihazlarının bant türleri ve bazı değerleri

Bant	Frekans	λ	H_0 ($g=2$)
W	94 GHz	3 mm	3.4 T
V	70 GHz	4.3 mm	2.5 T
Q	34 GHz	8.5 mm	1.25 T
K	24 GHz	1.25 cm	0.86 T
X	9-10 GHz	3 cm	0.35 T
S	3 GHz	10 cm	0.1 T
L	1 GHz	30 cm	36 mT

Bu enerji yaklaşık olarak frekansı 10 GHz olan X bantına karşılık gelir. Çizelge 2.10'da gösterildiği gibi, her frekansa özgü bantlarda ESR cihazları üretilmiştir. Çalışmamızda X-bant cihazı kullanılmıştır. Şekil 2.41'de gösterilen malzemelerin soğurduğu MD enerjisi ile ΔE arasında,

$$h\nu_0 = \Delta E \quad (2.13)$$

eşitliği ile verilen bağıntıya “rezonans koşulu” denir. Burada h ($=6,62 \cdot 10^{-34}$ Js) Planck sabiti ve ν_0 da MD'nın frekansıdır. Manyetik alan sabit bir H_0 değerinde iken düzeyler arasındaki enerji farkı,

$$\Delta E = E_\alpha - E_\beta = g\beta H_0 \quad (2.14)$$

olur. Rezonans koşulu ise,

$$h\nu_0 = g\beta H_0 \quad (2.15)$$

haline dönüşür. Bu bağıntıya uyacak şekilde spin sisteminin soğurduğu enerji ESR'de spektrum olarak gözlenir. Son bağıntıdaki H_0 rezonans manyetik alanı ve ν_0 da rezonans frekansıdır.

Rezonans koşulu, manyetik alan ile mikrodalga frekansını birbirine bağlayan çizgisel bir bağıntıdır. Bu özellik nedeniyle pratikte ya, manyetik alan sabit tutulup frekans rezonans koşulunu sağlayacak şekilde değiştirilir (NMR bu sistemle çalışır.) ya da frekans sabit tutulup manyetik alan değiştirilir. Çözünürlüğün artırılması ve gürültü düzeyinin düşürülmesi için modülasyon genliği uygun seçilerek ESR cihazı spektrumların birinci türevini alınır. Frekansın değiştirilmesinin elektronik olarak zorluğu ve bununla ilgili olarak cihazın daha pahalıya gelmesinden dolayı ESR spektrumları pratikte genellikle MD frekansı sabit tutulup manyetik alan değiştirilerek soğurma eğrisinin birinci türevi olarak çizdirilirler. Burada H_0 rezonans manyetik alan değeri, ΔH_m yarı-genlik bant genişliği ve I 'da sinyal şiddeti olarak adlandırılır. H_0 rezonans alan değerinden yararlanılarak spektroskopik yarılama çarpanı g , ΔH_m ve I değerlerinden ve buna ek olarak soğurma eğrilerinin altında kalan alan ile spin sayısı (N) hesaplanır. Bu parametrelerin hesaplanması deneyin yapılış bölümünde örneklerle gösterilecektir.

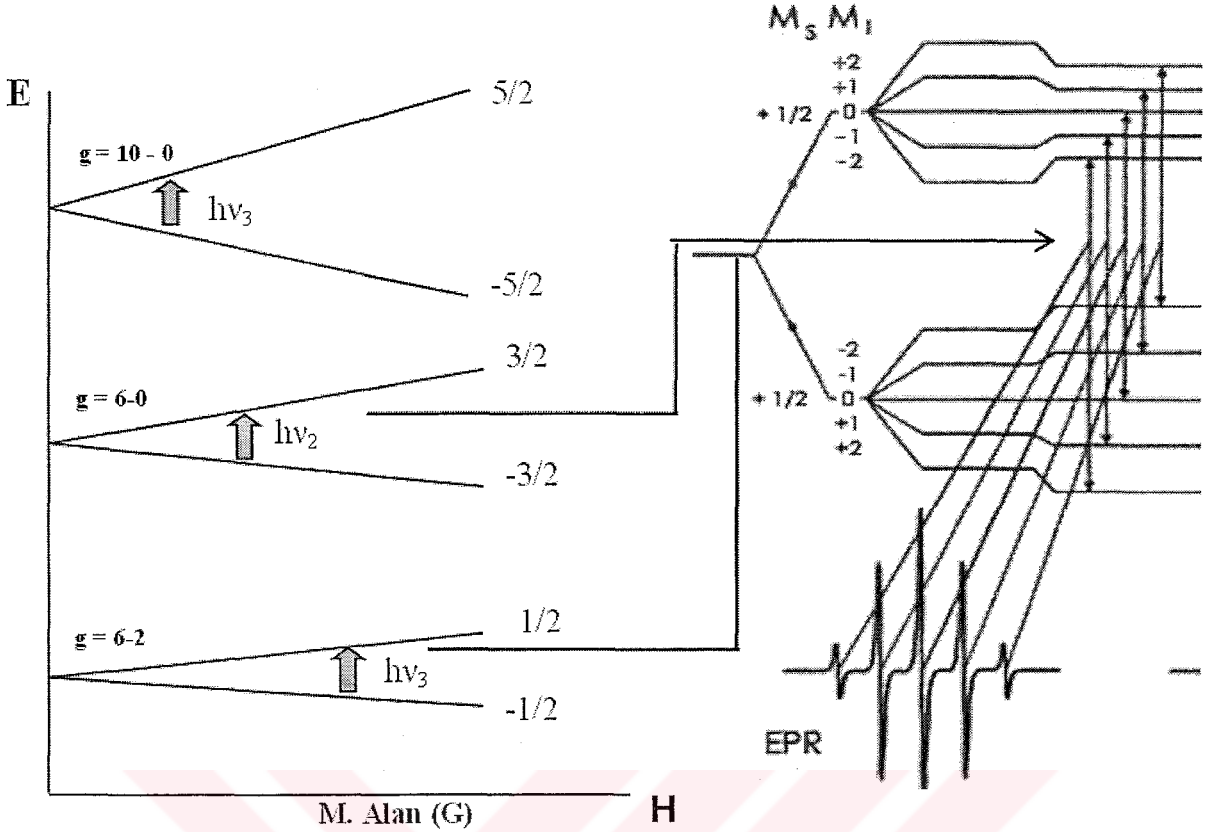
Hamiltoniyenin bu kısımlarını bunların etkinliğine göre aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

1. Serbest iyonun spine bağlı olmayan kısmının enerjisi, 10^5 cm^{-1} ,
2. Kristal içindeki elektrik, manyetik vb. alanların enerjisi, 10^4 cm^{-1} ,

3. Spin-orbital karşılıklı etkiler, 10^2 cm^{-1} ,
4. "Zeeman olayı", 1 cm^{-1} ,
5. Diamanyetizm, 10^{-4} cm^{-1} .

Paramanyetik rezonansı deneysel olarak temel seviyeden 10^3 cm^{-1} durum için incelenir, çünkü diğer seviyeler temel seviyeden çok uzakta olduğundan iyonun manyetik özelliklerine etkileri azdır. Yani manyetik rezonansa en önemli etki spin manyetik momentini olan halde vardır. Teoride λ ve h 'ın ilişkileri için spin-orbital karşılıklı etki hali için hesaplamalar yapılır, diğer hesaplamalar zordur. Bundan dolayı $l=0$ seviyesindeki spin geçişleri öğrenildiği için Spin-Hamiltoniyen şeklinde olan Hamiltoniyenden yararlanılır.

Bu çalışmada, fibril biyopolimerlerde (ipek, yün ve pamuk) spin rezonansı çalışmalarının sonuçları verilecektir. Burada, SR'ler için $l=0$ seviyesi diğer seviyelerden çok uzakta olduğundan hamiltoniyende olan bütün ek kısımları gözönüne almayabiliriz ve spin $\pm 1/2$ hali için, spin rezonansı şartı $h\nu = g\beta_b H$ olur. Bu hal için enerji seviyesinin parçalanması Şekil 2.42'da gösterilmiştir. Burada H gauss ile ifade edilen dış manyetik alandır. Bu basit hal için olan spektrum bir pikten oluşmuştur. Fakat spinin daha büyük değerlerinde $(\frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \frac{7}{2})$ spektrum daha karmaşık olur. Bu spektruma aşırı ince yapılı spektrum denir. Paramanyetik parçacığın nükleer çekirdek spinleri varsa, elektronun enerji seviyeleri elektron-nükleer spinlerinin karşılıklı etkileri nedeniyle daha fazla seviyelere ayrılır, spektrum daha karmaşıklaşır ve süper aşırı ince yapı oluşur.



Şekil 2.42 ESR'de dış manyetik alanın etkisi ile spin $\pm 1/2$ ve $\pm 3/2$ olan çiftleşmemiş elektronların enerji seviyeleri arası geçişleri ve gözlenen pikleri.

2.4.1.1.c ESR Parametreleri

ESR spektrumlarının bazı parametreleri maddenin yapısına, çiftleşmemiş elektronların yerleştiği atom ve moleküler gruplarına, bunların çevresine vb. bağlıdır. Bu parametreleri ölçmekle maddenin özellikleri hakkında önemli bilgiler alınabilir. Bu parametrelerden en önemlileri spektrum çizgisinin şiddeti ile ilişkili SR sayısı (N), çizgi genişliği (yutulma spektrumunun diferansiyel şekli için yarı bant genişliği ΔH_m), g-faktör, aşırı ince yapı (A) ve çizgi şekli (Lorentz yada Gauss şekli) dir. Fibriler biyopolimerlerde gözlenen SR'lerin pikleri genellikle singlet olduklarından bu parametrelerden yalnızca g-faktör, N, ΔH_m değerleri ile ilgilenilecektir.

g-faktör yukarıda söylediğimiz Landé faktöründen farklıdır, çünkü çiftleşmemiş elektron çevresinde olan diğer elektronlarla, nükleer spinleri ile vb. karşılıklı etkidedir. Bu faktörün incelenmesi çiftleşmemiş spin etrafında olan yapı hakkında önemli bilgi verir. Çizginin şekli ve genişliği çiftleşmemiş elektronlarla yerleşen kısımların (polimerler için zincir kırılmaları, paramanyetik katkılar, manyetik aşırı bileşimler vb. gibi) kimyasal yapısı, serbest radikalli oksitleşme olayları, polimerizasyon ve yıpranma süreçleri vb. hakkında önemli bilgiler verir. Diğer taraftan, eğer polimerde SR konsantrasyonu ve dış etkilerle oluşan konsantrasyonun

değişimi tayin edilirse polimerin yıpranma hızı, yukarıda söylendiği gibi dinamik-mekanik özelliklerinin kötüleşmesini vb. incelenebilir (Lenger, 2000).

İncelenen örnek, kavite rezonatorun manyetik alanına konulur ve ESR spektrumu kaydedilir. Paramanyetik parçacıkların konsantrasyonu aşağıdaki denklemle bulunur,

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

burada, N incelenen örnekte spinlerin konsantrasyonu ve ΔH_m pikin yarı-genlik bant genişliği; N_0 ve ΔH_{om} standart maddede spinlerin konsantrasyonu ve yarı-genlik bant genişliği, I ve I_0 ise örnek ve standarttaki ESR pikinin şiddetidir. Çağdaş spektrometrelerde bu parametrelerin bazıları otomatik olarak hesaplanmaktadır. Deneyin yapılışı kısmında bu hesaplamalar daha ayrıntılı olarak ele alınacaktır. Bu hesaplamalar ile ilgili değişik yöntemler Bölüm 3'te sunulacaktır.

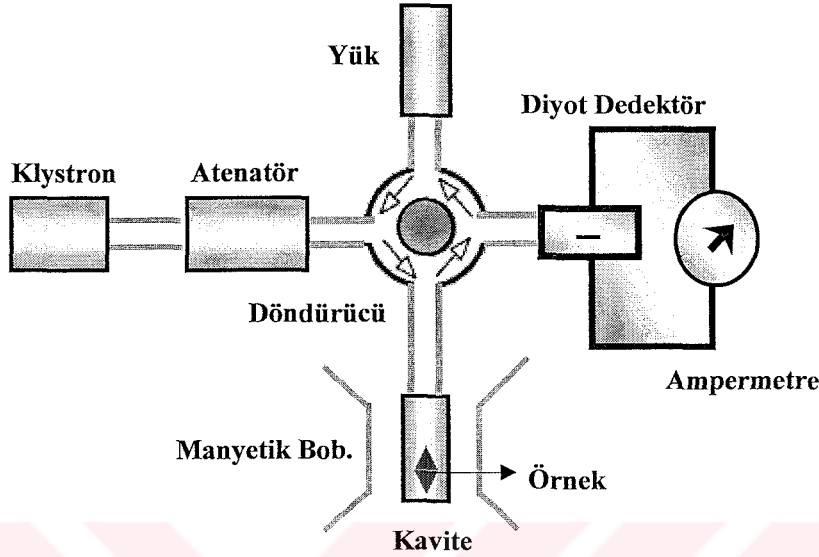
2.4.1.1.d ESR Cihazı ve Sinyalizasyonu

En temel olarak ESR cihazı manyetik alan üreten bobinlerden, mikrodalga frekansında enerji üreten klystron ve örneğin koyulduğu kaviteden oluşur (Şekil 2.43).



Şekil 2.43 ESR cihazının görüntüsü ve kısımları.

ESR cihazının çalışma sinyalizasyonu ise kısaca şöyledir. Mikrodalgalar klystron tüp tarafından üretilir. Burada oluşan güç seviyesi atenatör tarafından kontrol edilerek kavitedeki örneğe gönderilir. Klystron'dan çıkan sinyal böylece kaviteye yönlendirilmiş olur. MD'nın emilemeyen miktarı kaviteden yansır ve diyot dedektörüne ulaşır.



Şekil.2.44 ESR spektrometresinin sinyalizasyon akış şeması.

Böylece, ampermetredeki akım değerinin azalış ile, örneğin soğurduğu MD değeri belirlenmiş olur. Diyot dedektöründen de yansıyan herhangi bir sevideki (az ya da çok) güç, tamamıyla yük tarafından soğrulur. Bu sistemde gezen sinyallerin trafik kontrolünü de döndürücü (circulator) üstlenmiştir (Şekil 2.44).

2.4.1.1.e ESR Kullanım Alanları

Manyetik rezonans, paramanyetik özellik gösteren tüm mataryelerde gözlenir. ESR'nin kullanım alanlarına kısaca aşağıdaki gibi değinebiliriz;

Organik radikaller, patates cipsi vb. gibi hazır yiyeceklerin üretim tarihlerinin ve cesetlerin ölüm tarihlerinin belirlenilmesi, deri ve mumya araştırmalarında, kan hücrelerindeki oksidasyon süreçlerinin izlenmesi, tümör gelişimi, kanser ve parkinson hastalığıyla ilgili birçok alanda ve SR'lerle ilgili tüm hastalıkların teşhis ve tedavi metotlarının izlenilmesinde. Tekstilde; ipek, yün, pamuk gibi biyofibrillerden ve sentetik tüm elyaflardan elde edilen kumaşların kalite yükseltimi, yıpranmalarının azaltılması vb. özelliklerinin iyileştirilme süreçlerinde. Arkeolojide; eski çağlardaki seramik kazı çalışmalarında ve volkanik kayaların tahlilinde. Tarımsal ürünlerde; kahve çekirdeği ve kabuklu tahılların kalitesinin belirlenmesi.

ilgili mağara çalışmalarında, paleoantropololojik alanda ilk insanlara yönelik kemik çalışmalarında, minerallerdeki (kuartz vb.) latis kusurlarının analizi, deniz jeolojisinde özellikle deniz kabuğu çalışmalarında, raşitizm hastalığında, diş dozlamalarında (günlük hayatta maruz kaldığımız UV'nin çürümedeki etkinliğini belirlemede), ilaç sanayinde yan etkilerin önceden belirlenmesinde (ilacın nüfuz etme sürecinde derideki pH değişimlerinin ölçümleri), malzeme bilgisinde; çiftlenmemiş elektronlarla ilgili cam ve seramiklerin incelenmesinde, katıhalde; ince filmlerde, kristallerde kusurların tespiti ve incelenmesinde, karbonnano tüplerin manyetik özelliklerinin incelenmesinde (Bandow, 1996), gazlı sistemlerin analizlerinde (hava kirliliği ölçümlerinde) yaygın olarak kullanılmaktadır.

Ayrıca ESR, proteinlerde ve peptitde biyokimyasında kullanılan çok önemli bir tekniktir. Özellikle proteinlerin birincil, ikincil, üçüncül ve dördüncül yapılarının belirlenmesinde ve bununla ilgili konformasyonel değişikliklerin saptanmasında da kullanılmaktadır.

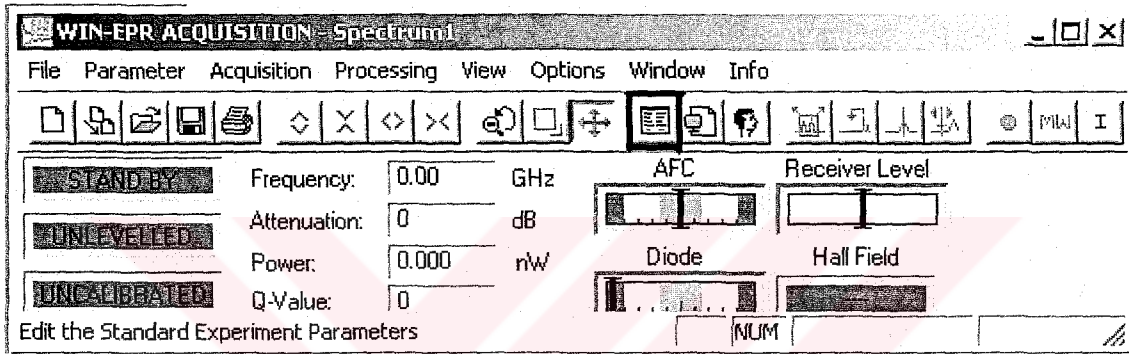


3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1 Win-EPR Programı ile ESR Deneyisel Parametrelerinin Belirlenilmesi

ESR tekniği ile örneklerden elde edilecek spektrumlar, Windows tabanlı Win-ACQ, Win-Simfonia ve Win-EPR programları tarafından görselleştirilirler. Bu programlar ESR cihazına doğrudan bağlı olan Windows işletim sistemli bir bilgisayar tarafından çalıştırılır. Bu çalışmada Win-EPR programı kullandığından kısaca işleyişi hakkında bilgi verilecektir.

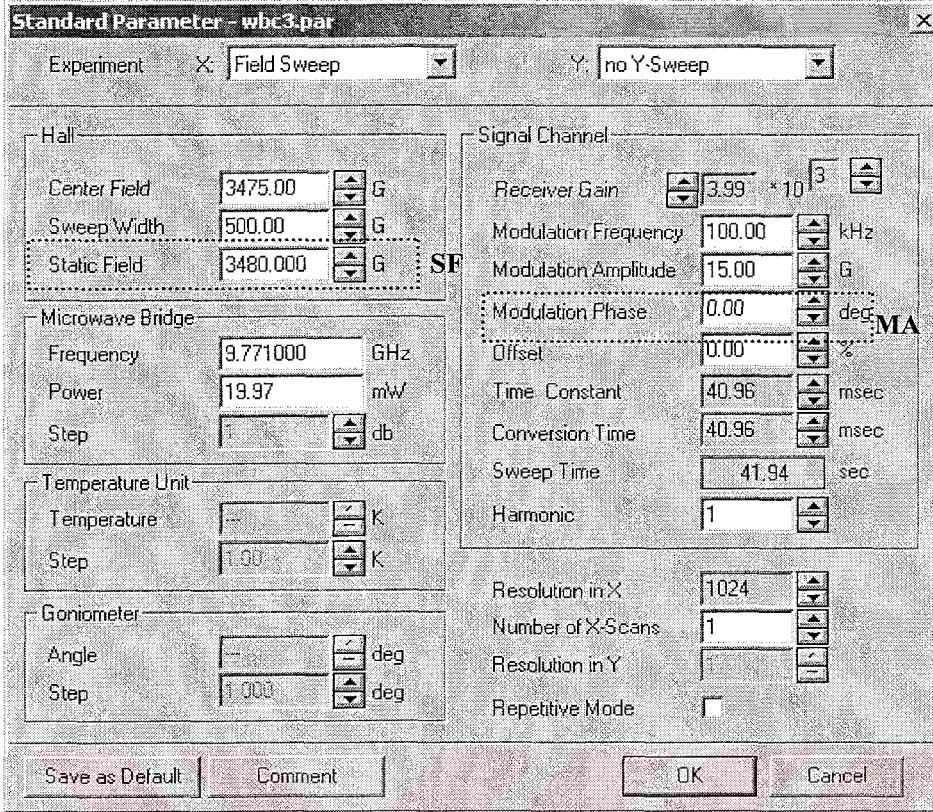
Ancak Win-EPR ile gözlenen spektrumların görselliğinin ve aynı zamanda analitik hesaplarındaki esnekliğinin sınırlı olması herhangi bir grafik programını⁴ gerekli kılmaktadır.



Şekil 3.1 Win-Epr programının ana menüsü.

Win-Epr 3.01 programının ana penceresinde (Şekil 3.1) koyu çerçeve ile belirtilmiş “Experimental Parameter (EP)” ikonuna basıldığında Şekil 3.2’de gösterilen “Standart Parameter (SP)” adlı pencere açılır. Buradan incelenecek örneğin yapısına uygun parametreler ayarlanabilir. Bunlardan “Statik Field (SF)” ile “Modulation Amplitude (MA)” değerlerinin doğru seçimi analiz edilecek spektrumun en ideal piki vermesine olanak tanır. SF değeri çoğu organik radikaller için yaklaşık 3480 G civarında seçilir. Geçiş elementleri için bu değer daha küçük olarak seçilir. MA değeri, Bruker ESR cihazlarında 0-32 G arasında seçilebilir. Bu parametrenin doğru değerinin saptanmasıyla, cihazın elektronik gürültülerinden kaynaklanan pikin kirlilik oranı minimuma indirilir.

⁴ Bu çalışmada grafik programı olarak Origin 6.01 seçilmiştir.



Şekil 3.2 Standart Parameter penceresi görünümü.

ESR tekniğiyle paramanyetik özellik gösteren lifli biyopolimerlerden (yün, ipek ve pamuk) elde edilen spektrumların analizi için ilk önce istenen (gözlenen) pikleri belirlemek gerekir. Bir malzeme için birden fazla pik gözlenebilir. Bunlar içinden istenen bir piki analiz etmek için de o pikin en temel olarak;

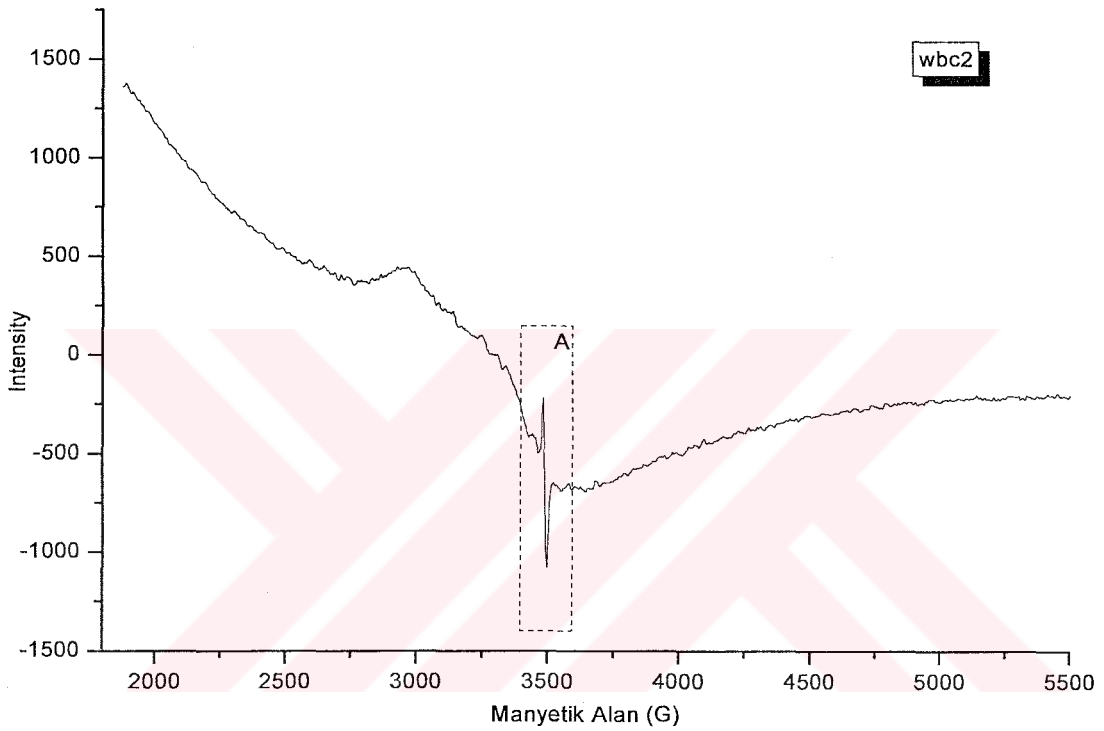
- 1- Spektroskopik yarılm faktörü (g)
- 2- Pikin yarı bant genişliği (ΔH_m)
- 3- SR sayısı ile orantılı olan spin konsantrasyonu (N)

değerlerini bulmak gerekir. G faktörü değeri çoğu organik radikaller için yaklaşık 2'dir. Bu değer çalıştığımız ESR'de 9.8 GHz mikrodalga frekansı ve 3480 G manyetik alan şiddetine karşılık gelir. Bir biyopolimerin SR'lerini gözlemek için SF değeri yaklaşık 3480 G olarak atanmalı ve CF değeri de bu değere yakın atanmalıdır. Bu seçimdeki amacımız, beklenen merkez pikini taradığımız bölgenin ortasına oturtmaktır.

3.2 g, ΔH_m ve N Değerlerinin Hesaplanması

Bu çalışmada g, N ve ΔH_m değerlerini belirlemede kullanılan yöntemler, büyük kolaylık sağladığından dolayı Win-EPR programından Origin 6.01 grafik programına aktarılarak yapılmıştır.

ESR tekniğiyle koyunun sırt boyun bölgesinden alınmış ve wbc2 ile kodlanan örneğin Win-EPR'de spektrumu Şekil 3.3'teki gibidir. Bu örnek için SP değerleri 2. tipte verilen değerlerdir. Burada manyetik alan şiddeti 1500-5500 Gauss arasında taranmıştır.



Şekil 3.3 Win-EPR'de çekilmiş wbc2 kodlu yünün spektrumu.

A bölgesinde bir pik vermiştir. Bu A pikini daha net şekilde gözlemlemek için SP değerleri 3. tip olarak düzenlenerek tekrardan spektrumu çekilir. Böylece A bölgesinde gözlenen pikin çözünürlüğü artırılarak büyütülür. Pikin maksimum ve minimum değerleri grafik programı yardımı ile bulunur. Bunun için Origin programı kullanılmıştır. Bu programda spektrumun maksimum minimum değerleri ile g, ΔH_m ve N verilerine ulaşılabilir.

3.2.1 g-faktörünün hesaplanması

Bu parametrenin hesaplanması için seçilen pikin gözlemlendiği rezonans şartı

$$h\nu_0 = g\beta H_0 \quad (3.1)$$

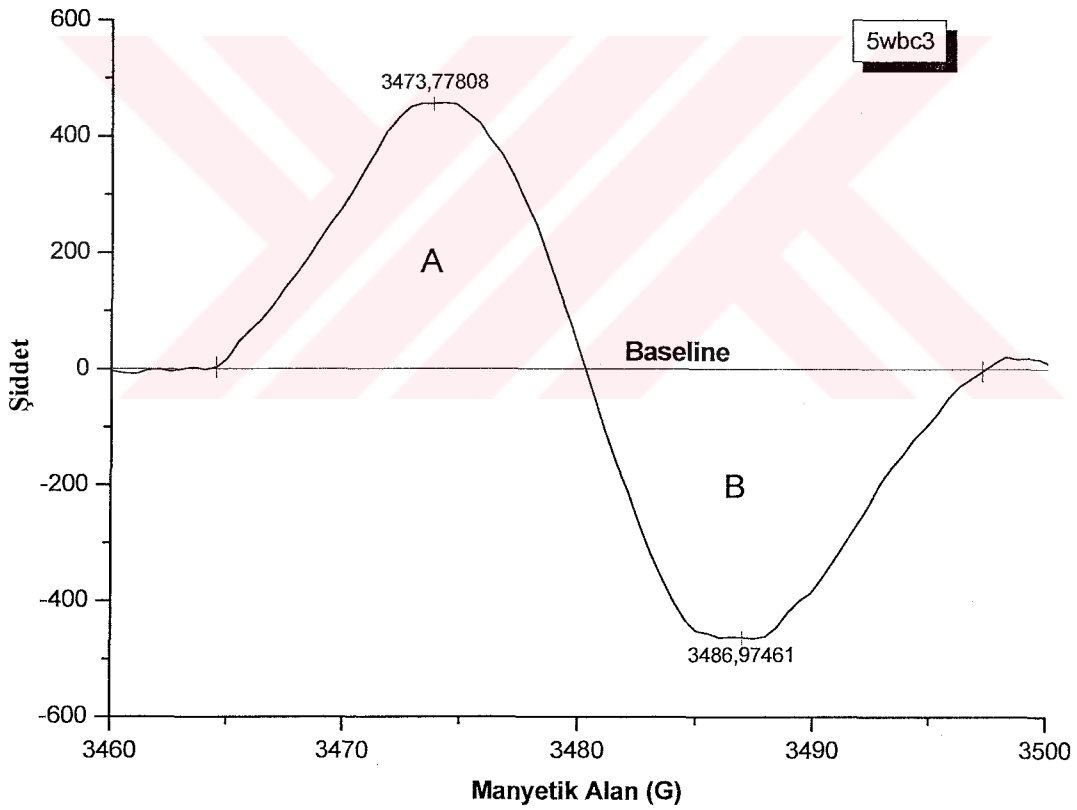
denklemini ile verilir, buradan g değeri çekilirse;

$$g = \frac{h\nu_0}{\beta H_0} \quad (3.2)$$

elde edilir. İlgili fiziksel sabitler (h Planck Sabiti ve β Bohr Magnetonu) yerine yazılırsa,

$$g = \frac{\nu_0}{H_0} * 714,471^5 \quad (3.3)$$

g denklemini son formunu alır (Denklem 3.3). Frekans (ν_0) değeri spektrum çekilmeden önce F' den belirlenir⁶. ESR ile elde edilen spektrumlarından H_0 değerinin belirlenmesiyle g değeri denklem 3.3 ile hesaplanmış olur. Ancak gözlenen pikte hangi H_0 değerinden g faktörüne ulaşılacağına dikkat edilmelidir. H_0 'ı belirleme için, farklı yöntemler vardır.



Şekil 3.4 Wbc yün spektrumunun CP'nin Origin programına aktarılmış görüntüsü.

⁵ Burada frekans (ν_0) GHz, manyetik alan şiddeti (H_0) Gauss boyutundadır.

⁶ Kullandığımız X bant ESR spektrometresinde bu değer 9-10 GHz civarındadır.

İlk yöntem olarak Win-Epr'den elde edilen spektrumun yatay ekseninin (x) üzerinde sağ tıklanarak eksen değerleri manyetik alan şiddetinden g değerlerine çevirilir. Burada pikin hangi noktasının o pikin gerçek g değerini göstereceğini belirlemek gerekir. Genellikle pikin ekstremum noktalarının düşey değerlerinin ortalamasına karşılık gelen x eksen değeri g faktörü belirlenir. Bu yöntemle belirlenen x eksenindeki manyetik alan değeri soğurma (integral) pikinin maksimum noktasına tam karşılık gelmemektedir. Bunun sebebi pikin simetri olmamasıdır.⁷ Bundan dolayı yukarıda anlatılan ve Win-Epr'den direkt belirlenen g değerleri sağlıklı sonuçlar vermeyebilirler.

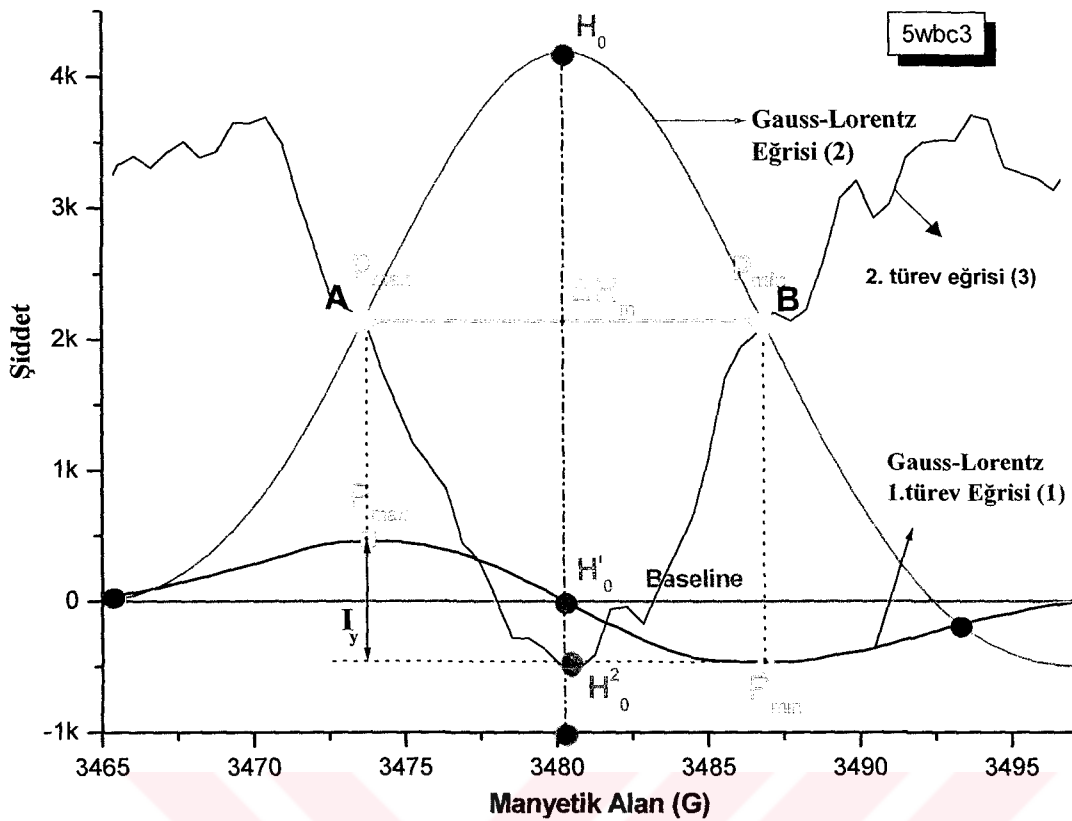
Daha kesin sonuçlar için, ikinci yöntem olan Win-EPR'deki bu pikleri Origin programına aktarmak gerekmektedir. Şekil 3.4 Win-EPR'den aktarılmış bir spektrumdur. Bu yün örneğine ait spektrumun CP'dir. Bu pikte gösterilen tepeden tepeye değerleri program aracılığıyla atanmıştır. Şekil 3.4'de türev ve integral eğrilerinden elde edilen piklerden g değerleri daha net sonuçlar verir. Çünkü bu piklerin büküm veya dönüm noktalarının değerleri program tarafından direkt olarak atanabilir.

Şekil 3.5'in 2. eğrisinin maksimum noktası (H_0), 1.eğrinin büküm noktası (H^1_0) ve 3. eğrinin minimum noktası (H^2_0) aynı manyetik alan değerini verir. Bu değer denklem 3.3' te kullanılarak o paramanyetik merkezin g-faktörü değeri hesaplanır.

3.2.2 ΔH_m Değerinin Bulunması

Ölçümlerde ESR' nin verdiği spektrum Şekil 3.5' te 1. eğridir. Yarı-genlik bant genişliği olan ΔH_m değeri 1., 2. ve 3. eğrilerden elde edilebilir. 2. ve 3. eğriler üzerindeki [AB] doğrusu, 1. eğrinin P_{max} ile P_{min} noktaları arasındaki uzaklık o paramanyetik merkeze ait ΔH_m değerini verir. Bu değer, N değerini bulduran oranlı yöntemde kullanılır.

⁷ Şekil 3.4'te görülen A ve B alanları hesaplandığında; $A=B$ ise simetrik, $A \neq B$ ise asimetrik piktir deriz. Burada ise $B > A$ çıkmıştır, yani asimetrik bir piktir.

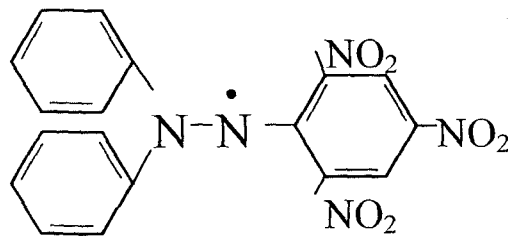


Şekil 3.5 Yünün CP'sinin soğurma ile onun 1. ve 2. türev eğrileri.

3.2.3 N Değerinin Bulunması

N değerini hesaplamak için iki yöntem vardır. İlki “oranlı” yöntemdir, hesaplamada kolaylık sağlamasına karşın her ölçüm için standart bir örneğinde ölçülmesini beraberinde getirir. İkincisi ise “çift katlı integral” yöntemidir ve direkt sonuca götürür. Bu yöntemde standart bir örneğin seçimine gerek yoktur.

- 1) Oranlı yöntemde, standart olarak genellikle Difenil-β-Pikril Hidrazil (DPPH) örneği



Şekil 3.6 Diphenly-β-Picrly Hydrazly (DPPH) molekülü.

seçilir (Şekil 3.6). Kimyasal olarak kararlı olan yakutun küçük bir kristali % 0,5 Cr/Al₂O₃

seçilebilir (Charles, 1996). DPPH $g = 2,0036 \pm 0,0003$ değeri ile kalibrasyon için iyi bir standarttır. Herhangi bir standart örneğin ölçümüyle elde edilen sonucu, ölçmek istediğimiz örneğin sonuçlarına oranı ile bilinmeyen örneğin SR'si bulunabilir (Denklem 3.4). Bunun için,

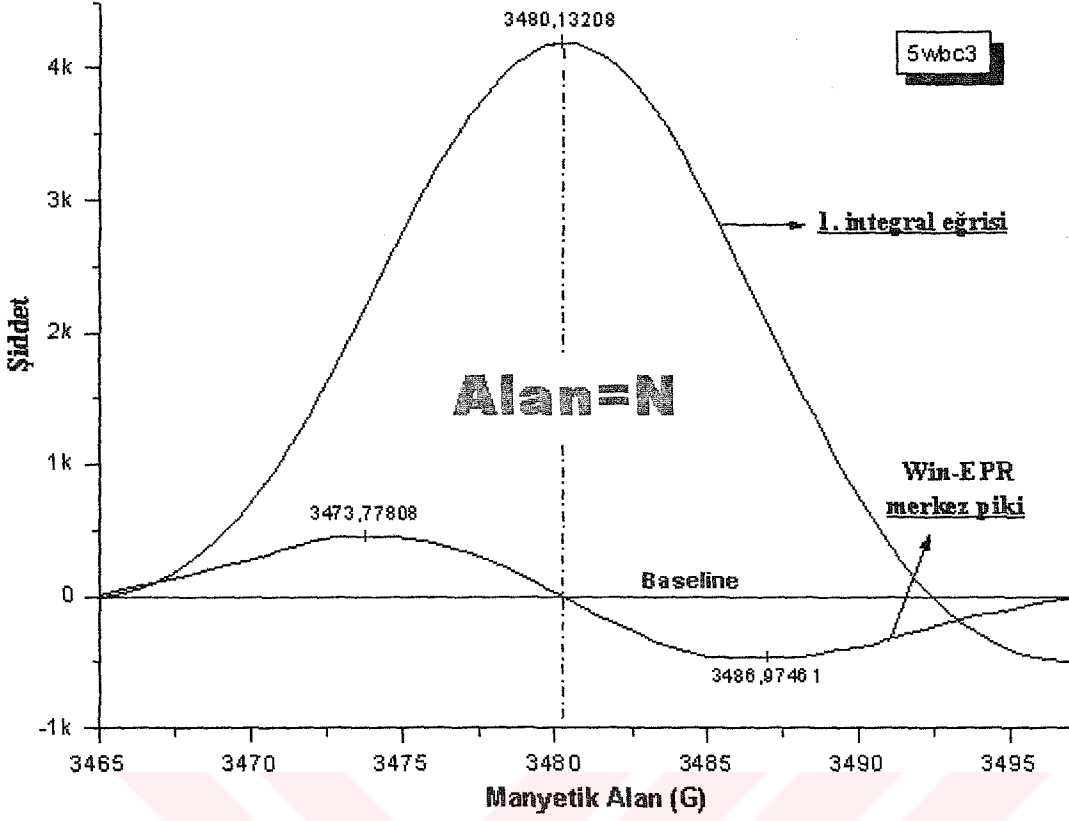
$$N_x = N_0 \frac{I * (\Delta H_{m_x})^2}{I_0 * (\Delta H_{m_0})^2}$$

denklemini bize bilinmeyen N değerini buldurur. Bu denklemde standart örnek (DPPH) için gerekli değerler, spektrumundan analiz edilir. İlgili değerler yerine konur ve bu değerler topluca A_{DPPH} sabiti olarak atanırsa,

$$N_x = A_{DPPH} * I * (\Delta H_{m_x})^2$$

ifadesine ulaşılır. Buradan ölçmek istediğimiz malzemenin şiddet (I) i ve ΔH_m değerleri belirlenerek N_x 'in değeri hesaplanmış olur.

2) Çift katlı integral yöntemi, soğurma pikinin altında kalan alanı bir grafik programı yardımı ile buldurarak SR sayısını direkt olarak veren bir yöntemdir. 1. yöntem yaklaşık bir sonuca götürürken bu yöntem gerçek sonucu verir. Bu alan, Win-EPR'de gözlenen pikin 1. integral eğrisinin herhangi bir grafik programı yardımı ile bir kez daha integral aldirarak bulunur (Şekil 3.7). Bu SR sayısı değişik kaynaklarda, spin sayısı ve spin konsantrasyonu olarakda adlandırılabilir. Bu N değeri deneysel çalışmalarda, bir malzemenin herhangi bir dış etkiyle oluşan yıpranmanın derecesini belirlemede kullanılır. Bu değer yıpranmanın derecesi olan SR sayısını verir. N ne kadar büyükse SR sayısı o kadar büyük ve yıpranma o kadar fazladır denilebilir.

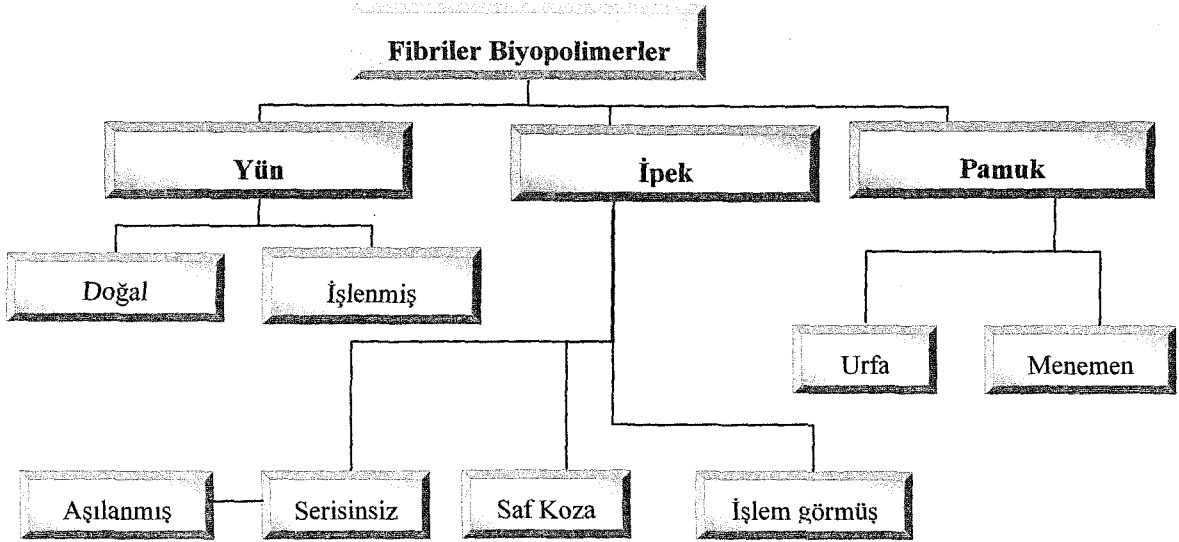


Şekil 3.7 Yün spektrumunun CP'si eğrisi ve bunun integral eğrisi altında kalan alan.

Deneysel çalışmamızda tüm spektrumlarda gözlenen pikler arasından CP'ler üzerinden çift katlı integral hesabı yapılmıştır. Seçilen bu örneklerin spektrumlarında gözlenen CP'ler için g , ΔH_m ve N değerleri ayrı ayrı hesaplanmış ve Ek 3'te verilmiştir.

3.3 Örneklerin Hazırlanması

Deneysel çalışmamızda fibriler proteinlerden kullandığımız pamuk yetiştirildikleri yörelere, ipek işlenme süreçlerine, yün ise hayvandan alındığı kısımlara göre incelenecektir (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 Deneysel çalışmada kullanılan fibriler biyopolimer malzemelerin genel olarak sınıflandırılması.

Deneyde 3 ana fibriler biyopolimer incelenmiştir. Bunların yün ve ipekte doğal ve işlenmiş olmalarına, pamuk ve yünde yörelerine göre sınıflandırılarak normal koşullar altında toplam 13 farklı örneğin ölçümü yapılmıştır.

Çizelge 3.3 ESR ile analiz edilen malzemeler ve kısaltmaları

Kısaltma	Örneğin İsmi
stn	İpeğin kumaş ipliği
st	İpek kumaşı
ss	Koza ipeği
sns	Koza ipeği (serisini uzaklaştırılmış)
sh	Aşılansız ipek (iplik haline)
sfb	Bursa işlenmemiş ipek (iplik halinde)
sfa	Antalya işlenmiş ipek (iplik halinde)
bmt	Bursa merinos işlenmiş yün
bbtw	Bursa merinos işlenmemiş beyaz yün
wbc	Beyaz yün sırt bölgesi
wmbf	Bursa işlenmiş yün
cu	Urfa pamuğu
cm	Merzifon pamuğu

Ayrıca bu üç malzeme 20-100 °C sıcaklıkları arasında ölçülmüştür. Malzeme çeşitliğinin karmaşıklığa yol açmaması için bunlar uygun harflerle kodlanmışlardır (Çizelge 3.3).

stn, kumaş (st) haline getirilebilecek işlenmiş ipek ipliğidir. ss, Bursa ipek böceği (*Bombyx bori*) kozasından direkt açılan iplik. sns kodlu ipeğin eldesi; doğal ipek yüksek moleküllü protein olan fibroin ve ipek elyafında yapıştırıcı madde olan serisinden oluşur. Serisin kaynar suda ve çözeltilerde kolayca çözülür ve ayrılabilir bir maddedir. Doğal koza ipeğinden saf fibroin almak için serisin uzaklaştırmada farklı yöntemler kullanılır. 0.05 mol eşdeğer miktarlı Sodyum Karbonat (Na_2CO_3) ve (NaHCO_3) çözeltisinde veya $\text{pH} \approx 10$ olan beyaz sabun ile ipekböceğinin kozası açılırken, alınan elyaf 30-60 dakika 95°C 'lik (100°C aşılmamalı) su içerisinde bekletilir ve bu süreçte serisin fibroinden kısmen ayrılır. Sonra damıtık suda alkalın kalıntılarını temizlemek için birkaç kez yıkanır. Böylece serisin kalıntıları hemen hemen ayrılmış olur. Tam olarak ayırma işlemi enzimler kullanılarak yapılabilir. Serisin ayırma işleminden sonra, fibroini mum ve yağlardan ayırmak için 12 saat etilalkolde bekletilir. sh, Azerbaycan'dan getirilmiş ipek ipliğidir. Ticari amaçla istenen özelliklere sağlaması için kozadan açıldıktan sonra bazı kimyasallar ile bazı özellikleri iyileştirilmiştir (modifiye edilmiştir). sfa işlenmiş Antalya, sfb işlenmemiş Bursa yörelerine ait ipeklerin iplik haline getirilmiş şekilleridir.

cm menemen, cu urfa pamuğudur. Bu pamuklardaki kirlilikler; pamuklar iyice temizlenerek, distile suda birkaç kez yıkanarak ve güneşte kurutularak giderilmiştir.

bmt, bursa merinos işlenmiş yündür. bbtw bursa işlenmemiş (fabrikasyon sürecinde henüz kimyasal bir işleme sokulmamış) yündür. wmbf herhangi bir bursa işlenmiş yündür. wbc koyunun sırt bölgesinden alınmış beyaz yündür. Bu wbc, keratin (2:1) oranında kloroform-metilalkol karışımında 6 saat sürekli karıştırılarak yıkanmıştır ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. wbc haricindeki yünler alındıkları gibi hiçbir işlem görmeden ölçülmüşlerdir.

Laboratuvarda temizlenerek hazırlanan veya direkt olarak elde edilen normal şartlar altında ölçülecek fibriler biyopolimer malzemelerimiz Çizelge 3.4'te verilen kütlelerde, tavlama sıcaklıklarında ölçülecek malzemelerimiz ise Çizelge 3.5'te verilen kütlelerde seçilmişlerdir. Bu malzemeleri ölçmek için kaviteye koyulan iç çapı 2 mm ile 1 cm arasında olan kuartz tüpleri kullanılmıştır. Bu tüplere malzemelerimizin lifleri manyetik alana dik olacak şekilde 2-3 cm dibi dolacak biçimde yerleştirilmişlerdir. Karşılaştırma yapabilmek için şiddet her zaman Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'te verilen birim kütlelere bölünmüş böylece tüm hesaplamalar birim kütleye göre yapılmıştır. Oda sıcaklıklarında,

Çizelge 3.4 Normal şartlar altında ESR’de ölçülen malzemelerin kütlesi

Kütle (gr)	bbtw	bmt	wmbf	st	stn	sfa	sfb	cu
20 °C	0,046	0,0262	0,074	0,0377	0,044	0,0323	0,0531	0,0427

Ve tavlama sıcaklıklarında,

Çizelge 3.5 Tavlama sıcaklıklarında ESR’de ölçülen malzemelerin kütlesi

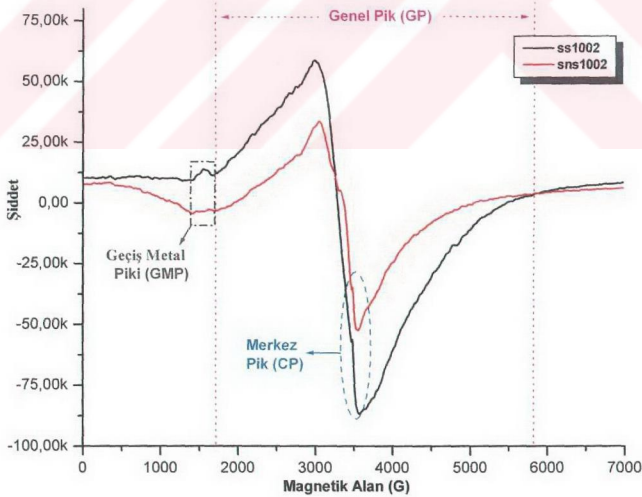
Kütle (gr)	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C
ss	0,0569	0,0246	0,0315	0,029	0,038
sns	0,0735	0,03	0,0191	0,039	0,029
sh	0,0625	0,0597	0,0655	0,065	0,067
wbc	0,0503	0,81	0,0581	0,1	0,092
cm	0,0245	-	0,0392	0,033	0,035

değerlerinde kullanılmıştır. Tavlama sıcaklıklarında yapılan ölçümler için malzemelerin tümü seçilen sıcaklıklarda 30 dk. etüvde bekletilmiş ve çıkarıldıkları gibi ESR cihazı kavitelerine yerleştirilmişlerdir. Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5’te verilen temelde üç malzememiz için 32 farklı kombinasyonda ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerin spektrumları incelenmiş bazı deneysel verileri de Ek 3’te verilmiştir.

4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Deneysel sonuçlarda, malzemelerden alınan spektrumların yorumlanmasında kolaylık sağlaması açısından aralarında sınıflandırılmaları uygun görülmüştür. Çalışmamızda kullandığımız fibriler biyopolimer malzemelerimizde gözlenen SR'lerin normal koşullar altında da var olabildikleri ve yorumların genellikle merkez pikleri (CP) üzerinden yapıldığına dikkat edilmelidir. En temelde yün, ipek ve pamuk malzemelerimiz işlem görmüş ve görmemiş, sabit sıcaklıkta tüm malzemelerin verdiği piklerin karşılaştırılması, değişen sıcaklıklarda her bir malzemenin gösterdikleri pik değişimleri ele alınarak incelenecektir. Aynı zamanda 20-100 °C sıcaklıklarında çekilen bu spektrumların CP'lerinin g, N ve ΔH_m değerlerinin hepsi hesaplanarak Ek 3'te verilmiştir. Bu karşılaştırmalı grafiklerin incelenerek yorumlanmasından sonra bazı sonuçlar maddeler halinde verilecektir.

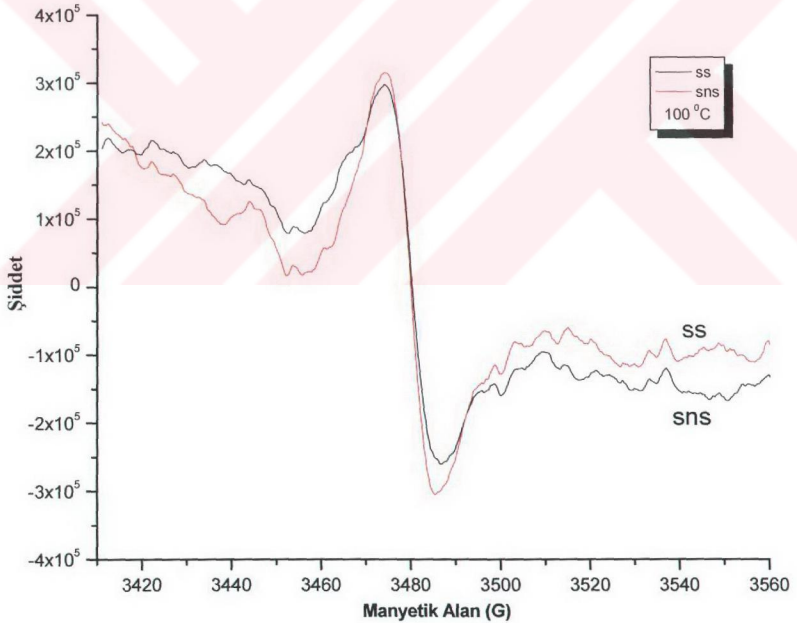
Şekil 4.1'deki gibi fibriler biyopolimerlerden elde edilen tüm spektrumlar, manyetik alanları 0 ile 7000 Gauss arasında taranılarak çizdirilmiştir. Şekil 4.1'de 1500 G civarlarında geçiş metallerine ait pikler (GMP), 3300 G civarlarında oksitleşme veya termal etkilerle oluşan SR pikleri yani genel pikler (GP), 3480 G civarlarında organik kararlı SR pikleri yani merkez pikleri (CP) dir.



Şekil 4.1 Kozadan alınmış (ss) ve serisini uzaklaştırılmış (sns) ipeklerin 0-7000 G spektrumu ve içerdiği pikler.

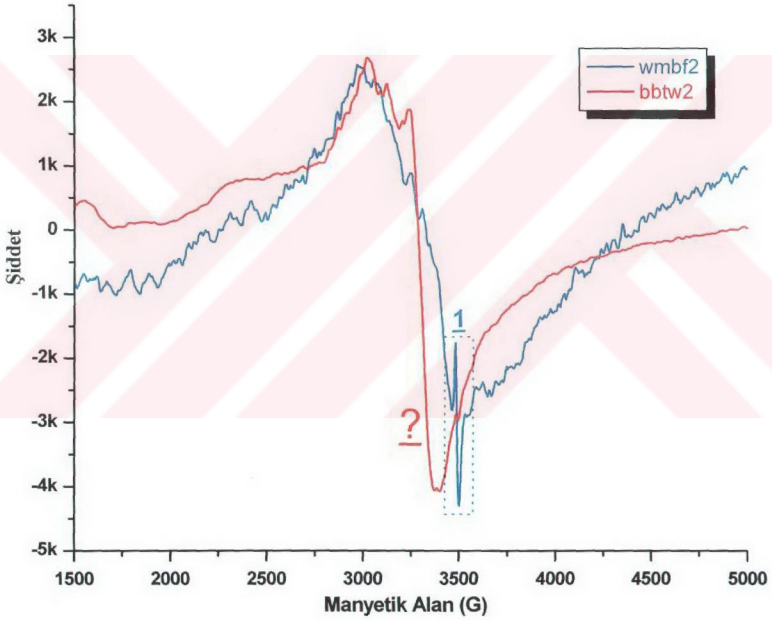
Şekil 4.1’de de görüldüğü gibi protein ve sülož tabanlı biyopolimerlerin spektrumları oldukça karışıktır. GP malzeme içinde herhangi bir etki ile oluşmuş birincil SR, onların oksitleşmeleri sonucu oluşan ikincil SR’ler ya da malzeme içi bileşiklerin oksitleşme ile oluşan piklerin toplamından oluşur. GP, içinde çok fazla sayıda piki barındırdığı için çözümlenmeleri oldukça güçtür. Bu çalışmada yapılan yorumlar ise genellikle CP’ler üzerinden yapılmıştır. CP’ler, organik SR kaynaklıdır, bunlar yün için genellikle melanin pigmentinde oluşan SR’lerdir. Bu pikleri daha iyi gözleyebilmek için MA’ları da uygun seçilerek ölçümler yaklaşık 3000-4000 G arasında yapılmıştır.

İlk önce, bir malzemeyi oluşturan hangi yapının paramanyetik merkezi oluşturduğu incelenmiştir. Tezin amacı ve sınırlılığı doğrultusunda bakıldığında bu inceleme için sadece ipek seçilmiştir. Daha öncede belirtildiği gibi kozadan alınmış saf ipeğin yaklaşık %75’ini fibroin proteini, %25’ini ise serisin denen zamksı bir yapı oluşturur. Kozaya ipeğinden (ss) serisin ayrıştırıldığında serisinsiz ipeği (sns) elde ederiz.



Şekil 4.2 Kozadan alınmış (ss) ve serisini uzaklaştırılmış (sns) ipeklerin CP spektrumları.

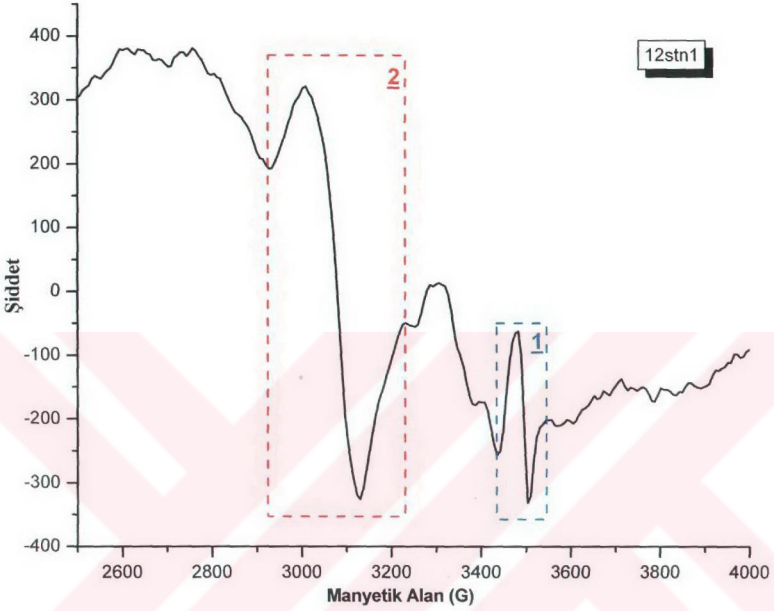
Bu Şekil 4.2’de ss (serisinli ipek) ve sns (serisinsiz ipek) merkez pikleri karşılaştırılmıştır. Piklerin şiddetini ve formunu daha iyi gözlemlemek için 100 °C’de ölçümler alınmaktadır. Burada ipektan serisin ayıştırılsa da merkez pikin kaybolmadığı gözlenmektedir (Şekil 4.2). Buradan, ipekte paramanyetik özellik gösteren yapının serisin olmadığı sonucuna varılabilir. sns’nin, bazı kimyasallarla yıkanarak inorganik kısımlarının ve 100 °C’de tavlansak neminin uzaklaştırıldığı dikkate alınır, paramanyetik özelliğin fibroin kaynaklı olduğu sonucuna ulaşılabilir. Bu grafikte ss ve sns piklerinin g-faktörleri 2,0089 olarak sabit kalmıştır. Kısacası, ipekteki yıpranmaların ESR tekniği ile fibroin üzerinden incelenebileceğini söyleyebiliriz ama buradan ipekte, yıpranmalardan sadece fibroin proteininin sorumlu olduğu söylenemez.



Şekil 4.3 Bursa merinos işlenmemiş (bbtw) ve işlenmiş (wmbf) yünlerinin karşılaştırılması.

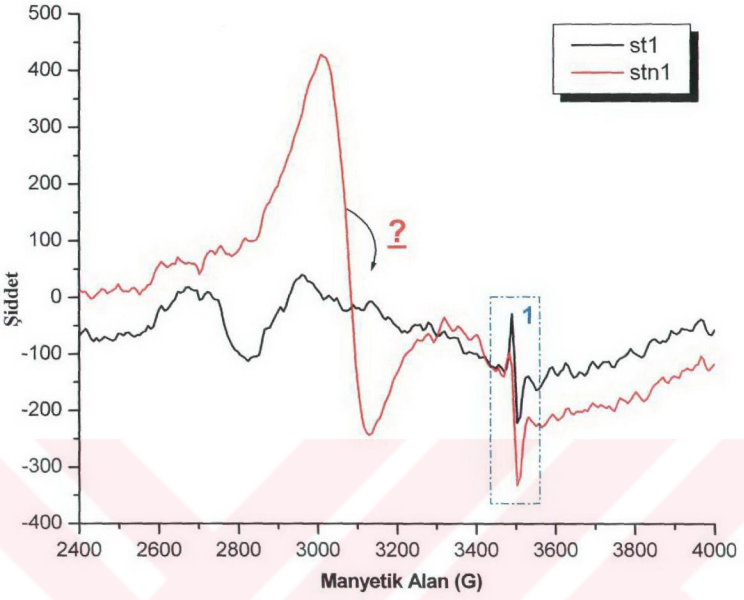
Bir fibriller biyopolimer olan yün, fabrikasyon sürecinde bazı kimyasal yollarla işlenerek özellikleri iyileştirilmeye çalışılır. Tekstil endüstrisinde yün, bazı modifiye işlemlerinden (katkılama, boyama, ağartma vb.) geçerek daha dayanımlı duruma getirilmeye çalışılır.

Bilindiği gibi yünden elde edilmiş bir kumaşın, dış etkilerle yıpranmasının düşük seviyelerde olması ona istenen özelliklerin kazandırıldığı anlamına gelmektedir. Şekil 4.3'te de



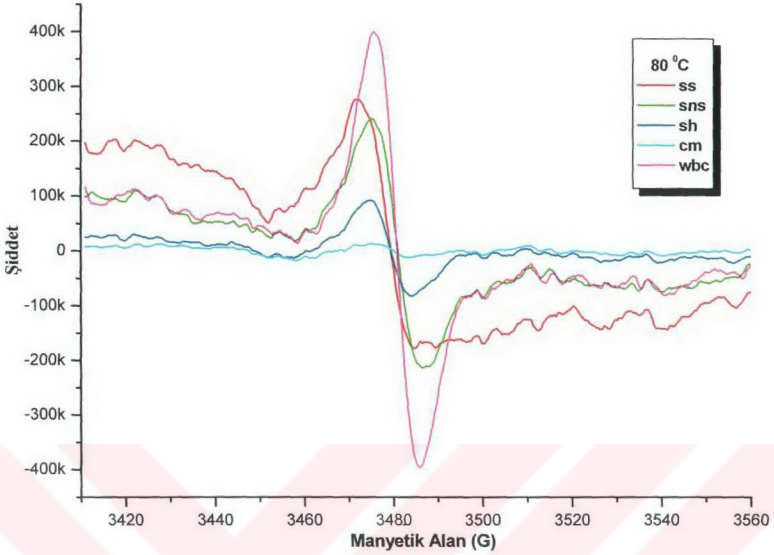
Şekil 4.4 Dokunmaya hazır ipek ipliğinin (stn) spektrumunda gözlenen farklı iki pik.

Fabrikada işlenmemiş (ss, sns, sfb) ipek spektrumlarında 3068 Gauss'ta (2) pik veren paramanyetik merkeze rastlanmamıştır. Bu grafikte, Bursa ipek kumaşın (stn) in ipliği spektrumunda iki pik gözlenmektedir. Bunlardan 1. pikin g faktör değeri $g_1 = 2,0003$ ve 2. için ise $g_2 = 2,27708$ 'dir. Buradan şu sonuca gidilebilir. g_1 , g_e değerine oldukça yakındır, bu g değerine sahip SR'nin elektronunun hemen hemen serbest olduğunu söylenebilir. Ama g_2 değerine sahip ikinci bir pikin gözlenmesinin nedeni, bu ipeğin saf olmadığını, fabrikasyon sürecinde bir geçiş elementinin katılıp özelliklerinin iyileştirilmeye çalışılmasıdır.



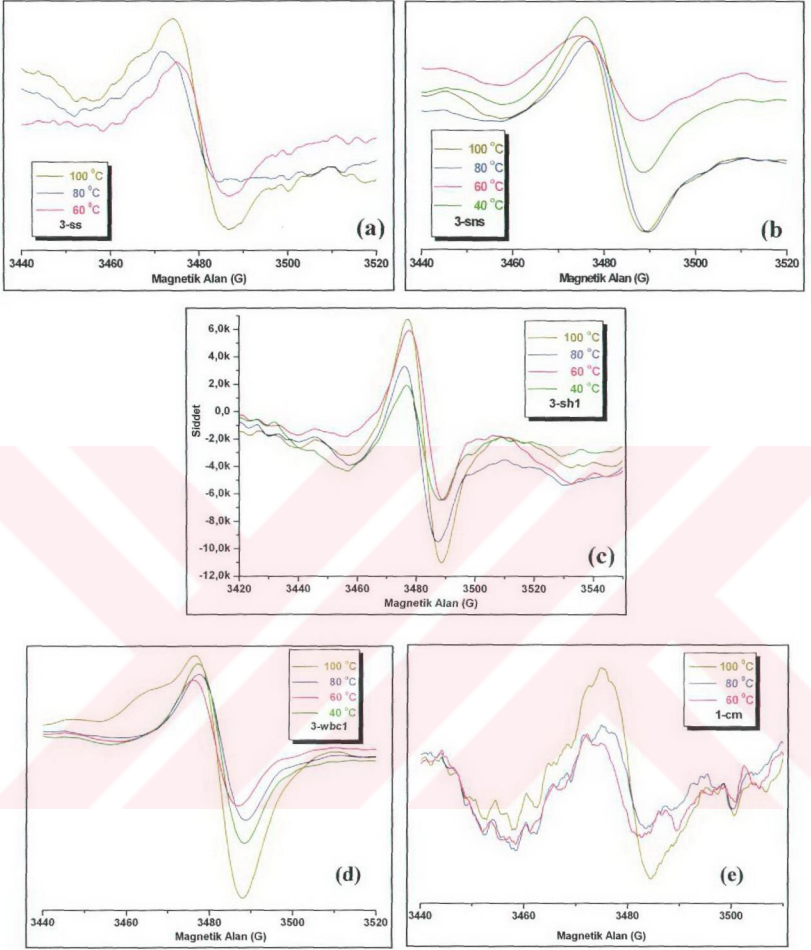
Şekil 4.5 st ipek kumaşı ve bu kumaş ipliği (stn) nin piklerinin karşılaştırılması.

Şekil 4.5'te st ipek kumaşı ve bu kumaş ipliği (stn) nin piklerinin karşılaştırılmasında birinci pikin değişmediğini, 3068 G'ta gözlenen pikin ise yok olduğu gözlenmektedir.



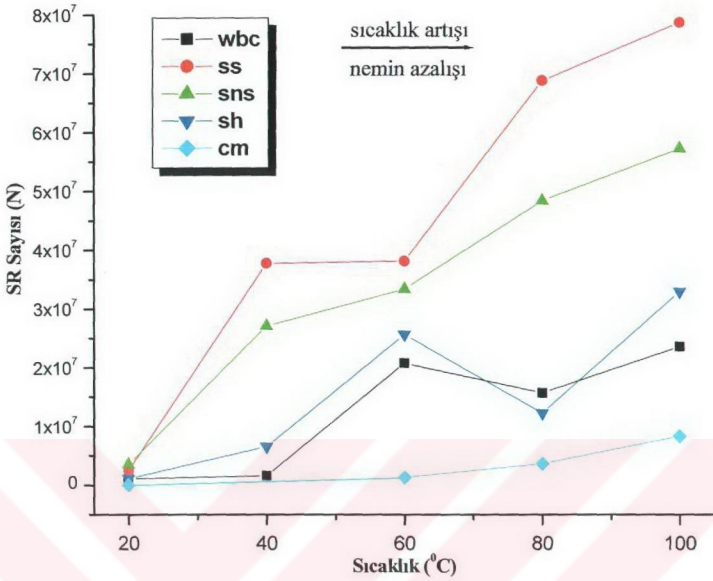
Şekil 4.6 80 °C'de ipek, yün ve pamuk CP spektrumları.

Bu Şekil 4.6'da 80 °C'de ss, sns ve sh ipekleri ile yün ve menemen pamuğu incelenmiştir. Karşılaştırmada kolaylık olması açısından bu malzemelerin çekilen spektrumlarının CP'leri karşılaştırılmıştır. Bu CP'ler organik SR'lerden kaynaklanır. Bu organik SR'lerin g-faktörü değerleri ss ve sns için 2.0079, sh için 2.0089, cm için 2.0088, wbc için 2.0089'dir. Bu farklı g faktörü değerleri, organik SR'lerin malzeme tipine göre değiştiğini göstermektedir. Bu grafikte pamuğun N değerinin diğerlerine göre oldukça düşük olması dikkate değerdir. 100 °C'de $N_{cm} \approx 10^6 \text{ g}^{-1}$ (Şekil 4.12) olurken oda sıcaklıklarında $N_{cm} \approx 10^3 \text{ g}^{-1}$, $N_{diğerleri} \approx 10^7 \text{ g}^{-1}$ civarındadır. Bu lineer homopolimer olan pamuğun ipek ve yüne oranla kristal bölgelerinin fazla olmasındandır. Buradan pamuğun dış etkilere karşı diğerlerine oranla daha sağlam olduğu söylenebilir. Bunu aynı zamanda selülozun aromatik halkalı kimyasal yapısından kaynaklandığını da söylemek mümkündür.



Şekil 4.7 (a) ss ipeği, (b) sns ipeği, (c) sh ipeği, (d) wbc yünü, (e) cm pamuğunun tavlama sıcaklıklarında gözlenen spektrumlarının şiddetlerindeki artışı.

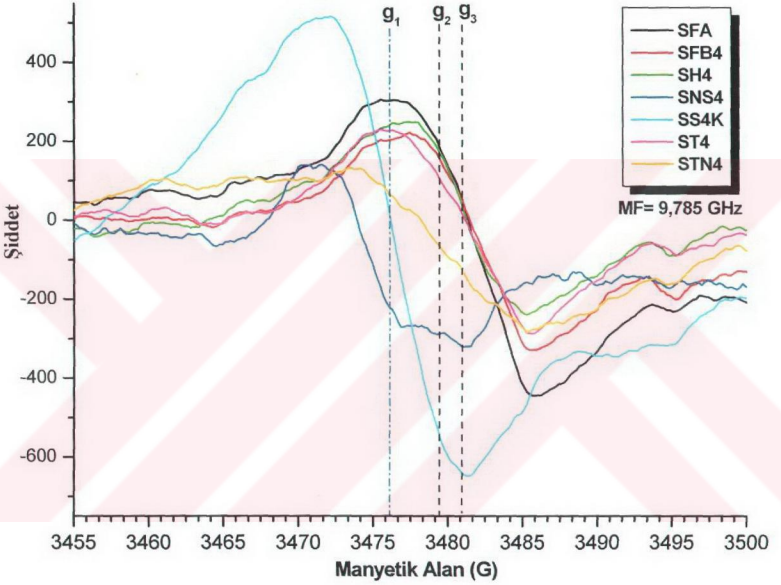
Şekil 4.7 (a,b,c,d,e)'de gösterilen tavlama sıcaklıklarında gözlenen spektrumlarda CP'lerin pik şiddetlerinde artma görülmektedir. Bu artış aynı zamanda da N ile orantılıdır.



Şekil 4.8 Tavlama sıcaklıklarında fibriler biyopolimer malzemelerin spektrumlarının CP'lerinin sahip olduğu SR sayıları

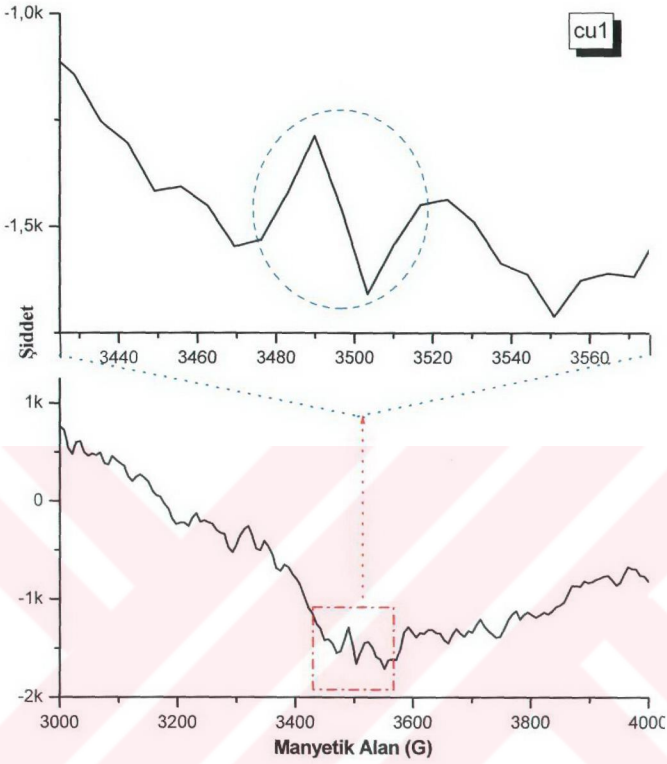
Burada tavlama sıcaklığına (°C) karşın spin konsantrasyon (N) değerinin değişimi ele alınmıştır. Bu incelemede biyopolimer malzemelerde (wbc, ss, sns, sh, cm) 20, 40, 60, 80, 100 °C'de tavlama ile oluşturulan ve yıpranmanın bir göstergesi olan SR'lerinin sayısındaki artış gözlemlenmektedir. Bu gözlem, artan sıcaklıkla orantılı malzemeden nemin uzaklaşmasıyla oluşan SR sayısındaki artış ile de açıklanabilir. Bu savı tersten düşünersek, nemin artması SR sayısının azalışına karşılıktır. Biyopolimer malzemelerimizin yıpranmalarını 20-100 °C arasındaki sıcaklıklarda incelerken, SR sayısındaki artışın nedenini iki yönlü düşünmek gerekmektedir. Malzemede sıcaklık artarken, nemin azalması birlikte gerçekleşen süreçlerdir. Daha yüksek sıcaklıklarda malzemede nem tamamen yok olur. Böylece ısı ve nemin SR oluşumuna katkısı aynı andalık ortadan kalkarak yıpranmada sadece ısıнын etkisi kendini gösterir. wbc, ss, sns, sh örneklerimiz protein tabanlı olduğundan her bir sıcaklıkta oluşturdukları SR sayıları veya Spin konsantrasyon (N) miktarları hemen hemen yakın bir aralıkta artış gösterir. Oysa cm örneğimizde N değerinin protein tabanlı örneklerimize oranla daha düşük seviyede olduğu görülmektedir.

sh örneğimiz diğer ipek örneklerine (sns, ss) oranla N değerinin düşük olduğu gözlenmiştir. Bilindiği gibi bu aşılama işlemi kimyasal katkılarla yapılır, bir bakıma ipek işlenmiştir de diyebiliriz. Böylece aşılanmış malzemenin fiziksel ve kimyasal özellikleri endüstriyel açıdan iyileştirilmiş olur. Şekil 4.8'de sh'nin sıcaklık artışı ile beraber diğer ipek örneklerine oranla N sayısının daha az olduğunu ve de daha az yıpranma olasılığını bulundurduğunu belirtir. Bu da, bizi özellikle tekstil alanında aşılanmış ipeklerin kalitesinin daha iyi olabileceğine yöneltir.



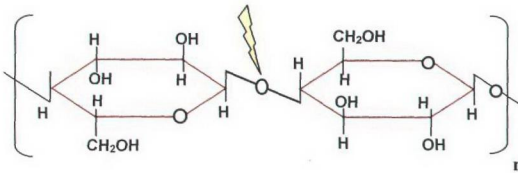
Şekil 4.9 Oda sıcaklığında ölçülen bütün ipek malzemelerinin merkez pik spektrumları.

Bu Şekil 4.9'da işlem görmüş ile görmemiş ipeklerde oluşan CP'ler karşılaştırılmıştır. Bu grafikte, g_1 eksenini işlem görmemiş ss ve sns'in, g_2 eksenini kumaş haline getirilmek istenen stn'nin, g_3 sfa, sfb, sh, st'nin ortalama g-faktör değeridir. İpek örnekleri, işlem gördükleri zaman doğal hallerinde sahip oldukları ortalama g_1 'den g_3 değerine değiştiği gözlenmektedir. g_1 ortalama değerine sahip kozadan alınan ss ve sns örneklerinin kimyasal olarak işlenmesiyle yapıya yeni kompleksler sokulmuş olup, SR üzerinde lokalleşen eşleşmemiş elektronun konumu değişmiştir.



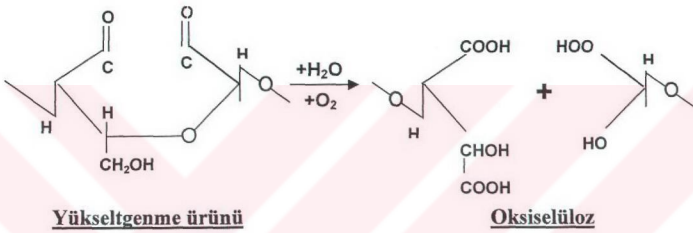
Şekil 4.10 Oda sıcaklığında pamukta gözlenen SR piki.

Şekil 4.10'da pamukta ilk kez kaynaklardan farklı olarak hiçbir dış etki olmaksızın merkez pik gözlemlenmiştir. Bu gözlenen pikin ilk önce Şekil 4.11'de gösterilen bağın kırılmasıyla oluştuğu düşünülmez. Eğer bu bağlar zincir boyunca kırılırsa, selülozun molekül ağırlığının düşmesiyle birlikte ciddi yıpranmaların olması gerekirdi.



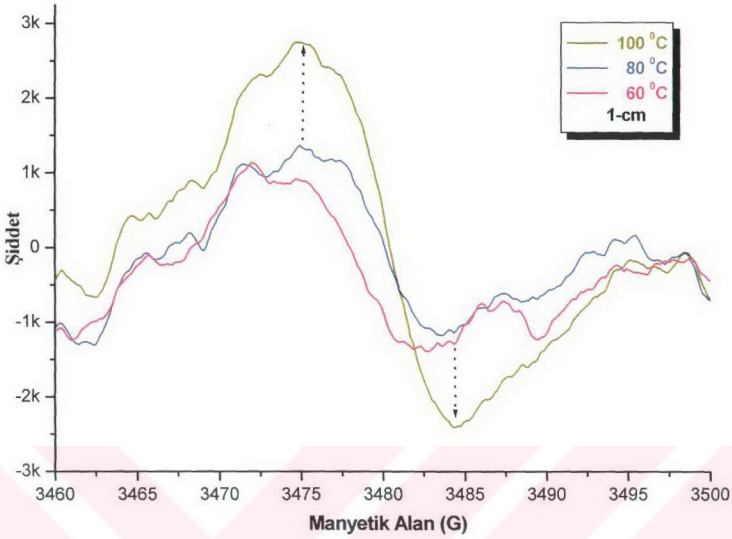
Şekil 4.11 Pamuk selülozunda özlenen pikten olası sorumlu kırılan bağ.

Her ne kadar pamuk malzemelerimiz işlem görmemiş olsa da bilindiği gibi pamuk bitkisi olgunlaşma sürecinde, çevre sıcaklığıyla patlayan tomurcuğu UV-A ve UV-B ışınlarına maruz kalır. Bununla birlikte havada bulunan ve reaktiflikleri oldukça yüksek olan oksijen, sülfür dioksit (SO₂), nitrik oksit (NO) ile de etkileşim halindedir. Bu etkilerden ortamdaki oksijen ile selüloz tepkimeye girerek oksiselülozu oluşturur ve bu dönüşüm ile pamukta yıpranmalar başlar. Selüloz kolay yükseltgenerek oksiselüloz denen farklı yapılar oluşturabilir. Bu yükseltgenme ürünlerinin hiçbiri zincir kopmasına neden olmaz. Fakat ortamdaki oksijenle birlikte sürekli gözlenen yükseltgenmelerden sonra zincir halkası kopabileceğinden oksiselüloz oluşumu, polimerleşme derecesinin azalmasıyla birlikte gerçekleşir.



Şekil 4.11 Pamuk selülozunda gözlenen pikten sorumlu, olası kırılan bağ (Özcan, 1984).

Bu yıpranmalar UV ışınlarının etkisi, ilaçlama veya yetiştirildiği toprağın niteliklerine göre kazandığı geçiş metal bileşikleri ve de ortam sıcaklığının artmasıyla hızlanır ve dolayısıyla üretilen SR sayısında artış gözlenir (Şekil 4.12). Bu değişlere göre yıpranmanın işareti olarak ortaya çıkan SR'lerin yaşam süreleri, reaktifliklerinin yüksek oluşu ve ortamın entropisini en aza indirme isteğinden dolayı kısadır, yani kararlı değildirler. Bu etkiler sadece pamuk için değil diğer tüm biyopolimerler için de geçerlidir. Gerçekleşen bu olaylar sırasında malzemede kararsız SR'lerin oluşumu yanında bu kararsız SR'lerin ikincil tip radikallere dönüşerek kararlı SR'leri oluşturduğu unutulmamalıdır.

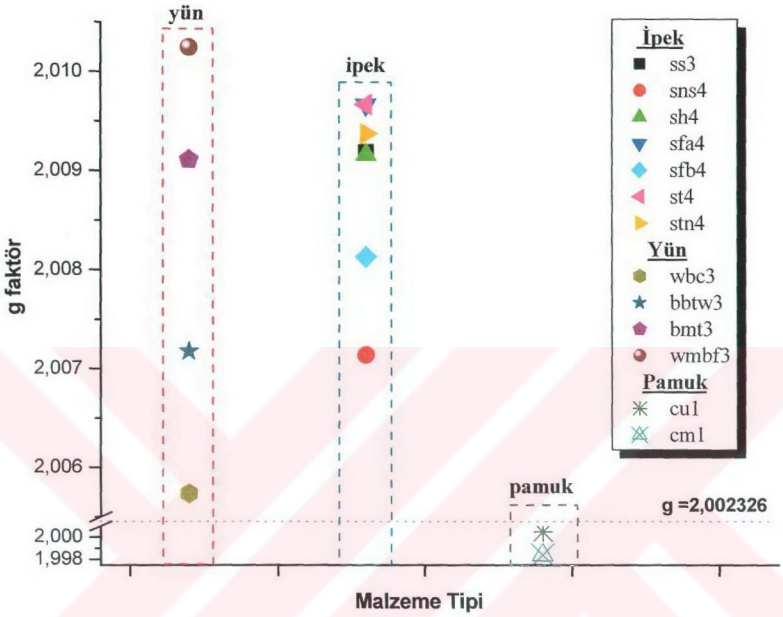


Şekil 4.12 Menemen pamuğunun farklı tavlama sıcaklıklarında alınan spektrumları.

Literatürdeki kaynaklara göre pamukta normal koşullar altında SR gözlenmemiştir. Ama yaptığımız ölçümlerde pamukta az da olsa kararlı SR bulunmuş ve spin konsantrasyonları hesaplanmıştır (Ek 3). Bu kararlı SR'lerin kaynağı fenoksi (phenoxy) radikalleri olduğu düşünülmektedir. Fenoksi radikallerinden bifenil (biphenyl) katı malzemelerde oda sıcaklığında bile kararlı olabilirler (Özcan, 1984).

Bu özellikle 100 °C'de suyun uzaklaştırılmasıyla ortaya çıkan merkez pikimiz belirginleşmiştir. Diğer örneklerimizin oda sıcaklığından 100 °C'ye kadar yükseltmelerinde merkez pikimizin altında kalan alanlarındaki (SR konsantrasyonu) artış burada da gözlenir. Ayrıca burada diğerlerinden farklı olarak pikimizin simetrikliğini de görebiliriz. İşlem görmemiş pamuğun (merzifon pamuğu) %90'ından fazlasını oluşturan selüloz biyopolimerinde hidroksil (OH⁻) grupları oldukça fazladır. Pamuğun çok iyi boyanabilme özelliği ile de ilişkili olan, su veya sulu çözeltilerin OH⁻ grupları ile reaksiyona girmesiyle ESR de daha karmaşık (perdeleme, girişim vb.) pikler gözlenir ve merkez pik şiddeti azalır. Bu olay 1-cm grafiğinde 60 °C ve 80 °C piklerinde görülmektedir. 1-cm grafiğimizde 100 °C'ye kadar ısıtılan örneğimizin OH⁻ grupları ile bağlı olan su (nem) uzaklaştırılmıştır. Ve böylece daha belirgin bir pik gözlenmiştir. Özetle; pamuğun SR sayısı nemli ortamda azalır,

ısıtılarak nemin ortadan kaldırılmasıyla, sıcaklıkla orantılı SR sayısı artar, bununla birlikte nemin uzaklaştırılmasıyla pik simetrileşir.



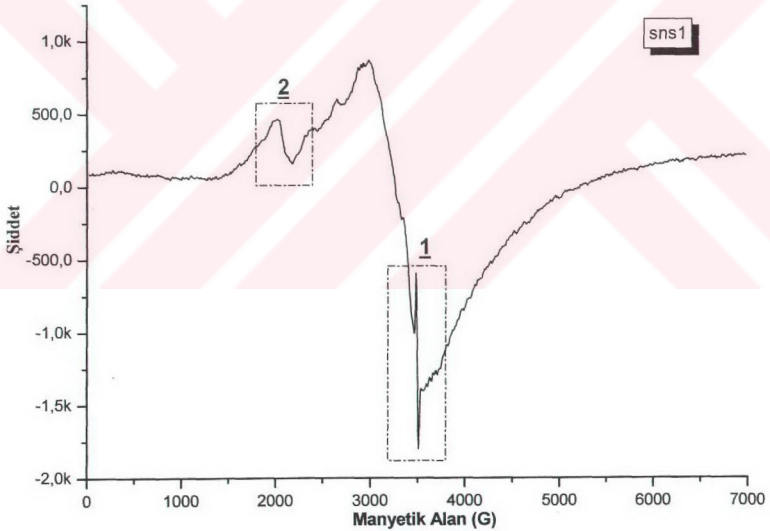
Şekil 4.13 Lifli biyopolimerlerin (yün, ipek ve pamuk) oda sıcaklığında gözlenen merkez piklerinin g faktörü değerleri.

Lifli biyopolimerlerden yün, ipek ve pamuğun oda sıcaklığında gözlenen merkez piklerinin malzeme tiplerine göre g faktörü değerleri malzemelerin iç yapısına bağlı olarak farklılık gösterir. Bu malzemelerde bulunan merkez pik ile kendini karakterize eden kararlı serbest radikallerin eşleşmemiş elektronları, ipekte yüne oranla işlem görse de fazla değişiklik göstermez. Bu da ipeğin (kararlı eşleşmemiş elektronlarının) yüne oranla herhangi bir katkı veya dış etki altında göstereceği tepkinin daha kararlı olacağı sonucunu götürür.

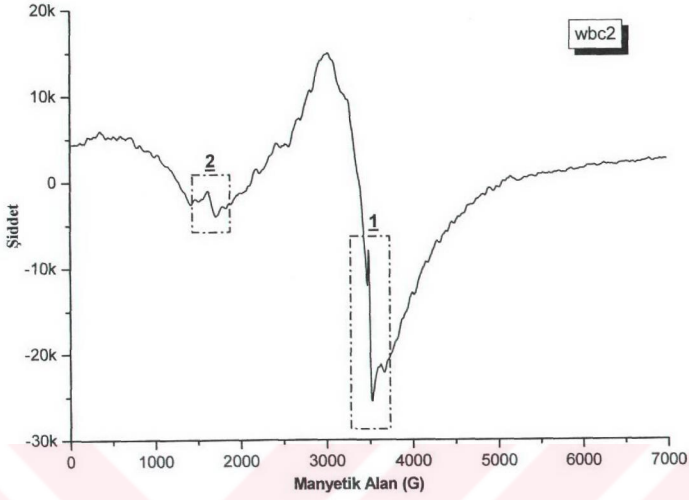
Yün ve ipek protein, pamuk ise selüloz tabanlıdır. Bu yüzden, merkez piklerin verdiği g faktörü değerleri iç yapılarının karakteristiği olarak yün ve ipek'te yakın değerlerde pamukta ise bunlardan farklı değerlerde olur.

ESR çalışmaları genellikle, düşük sıcaklıklarda, vakumla oksijensiz ortam oluşturularak herhangi bir malzemeye dış bir etkiye maruz bırakarak yapılır. Bu dış etkiler ile oluşan malzemelerdeki SR'lerin yüksek aktifliklerinden dolayı yaşam ömürleri oldukça kısadır, oluşur oluşmaz bir yapıyla birleşerek yok olurlar ve bunları ESR cihazı tespit edemez. Bu yüzden düşük sıvı azot sıcaklıklarında çekilmeleri gerekmektedir. Aynı zamanda bu SR'ler normal şartlarda çevrelerinde her zaman bulunan oksijenle okside-bileşikler oluşturarak ve de havadaki değişik gazlarla (NO , SO_2 , vb.) reaksiyona girerek yok olabilirler. Bundan dolayı da vakumlu ortamda çekilmeleri gerekmektedir.

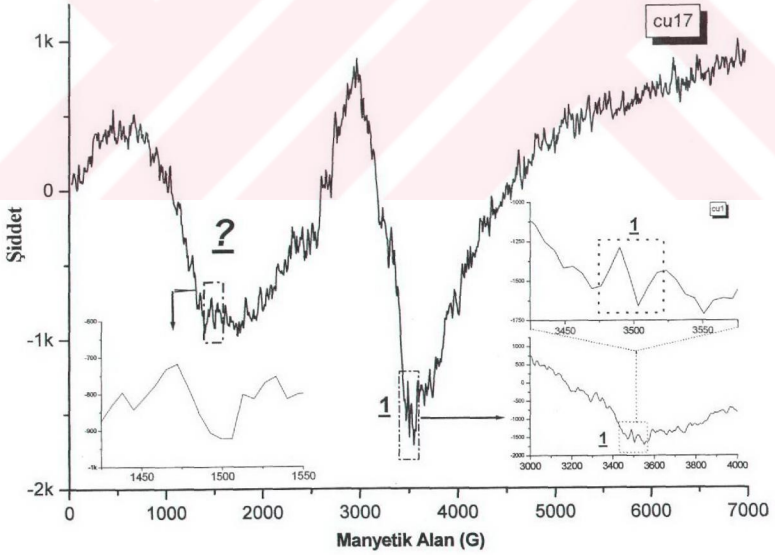
Bizim çalışmamızda seçilen örnekler gündelik tüketim malları statüsünde maruz kalacağı şartlar olan, oda sıcaklığından 100°C 'ye kadar olan sıcaklıklarda ve vakum kullanılmadan, kısacası normal şartlar altında çekilmiştir. Yün ipek ve pamuk, için şimdiye kadar gösterilen spektrumlardaki CP'ler kararlı SR'lerle ilgilidirler. Yün ve ipeğin CP'leri melanin pigmentinden oluşan ikincil tip bir radikal olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.14 İpeğin (sns) ESR spektrumunda metal kompleksi ve merkez piki.



Şekil 4.15 Yünün (wbc) ESR spektrumunda metal kompleksi ve merkez piki.



Şekil 4.16 Pamuğun (cu) ESR spektrumunda metal kompleksi ve merkez piki.

4.1 Sonuçlar

İlk defa kaynaklardan farklı olarak hiçbir dış etki olmaksızın ipek ve yünde oda sıcaklığında karmaşık ESR spektrumlarında pikler grubumuz tarafından gözlemlenmiş olup, bu çalışmada da pamukta zayıf da olsa singlet bir pike rastlanmıştır. Bu çalışmanın genel sonuçları incelediğimiz biyopolimer malzemeler için;

1. Sıcaklığın artmasıyla SR sayısı (N) artar ve yıpranma hızlanır.
2. Sıcaklığın artmasıyla CP'lerin g-faktör değerlerinde kesin değişimler gözlenmemiştir.
3. Saf malzemeler fabrikasyon sürecinde işlem gördüklerinde merkez pik g değerlerinde değişimler gözlenir. Bu, o malzemeye ait SR'nin ya niteliğinin değiştiğini ya da katkılarla oluşan yeni ortama özgü bir g değerine kendini evirdiğini gösterir. Bu çerçevede, fabrikasyon süreçlerinde özellikleri iyileştirilmeye çalışılan veya bir yönü ile iyileştirilirken diğer bir özelliği kötüleşen malzemelerin yıpranmaları, N değerleri izleyerek takip edilebilir.
4. Pamuk, yün ve ipeğe göre daha kristalli bir yapıya sahip olduğundan, sıcaklığının artırılması ve neminin uzaklaştırılmasıyla beraber SR sayısında diğerlerine göre daha fazla artış gösterir.
5. Tüm spektrumlarda gözlenen CP'ler kararlı SR'lerdir. Bu SR'lerin normal şartlar altında ve oda sıcaklığında gözlenebilmesi onların yaşam ömürlerinin oldukça uzun oldukları anlamına gelir. SR'lerin kararlı yapıda olmaları malzemede bulunan geçiş metalleri ile organik radikallerin bağ yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Bandow, S., (1996), "Magnetic properties of nested carbon nanostructures studied by electron spin resonance and magnetic susceptibility", *Journal of Applied Physics*, 80(2): 1020-1027.

Başer, İ., (1992), *Elyaf Bilgisi*, Marmara Üniversitesi Yayınları, 524, İstanbul.

Charles P. Poole, Jr., (1996), *Elektron Spin Rezonans A Comprehensive Treatise on Experimentel Techniques*, Dover Publications, Inc, Mineola/New York.

David, N. ve Hon, S. (1993), "İnteraction Of Sulfur Dioxide And Nitric Oxide With Photoirradiated Wood Surfaces", *Wood and Fiber Science*, 25(2): 136-141.

Gasymov, O. ve Mamedov, Sh., (1992), "Free-Radical Processes in the Mechanical Destruction of Proteins", *Polymer Science USSR*, 34 (3).

Haken, H., Wolf, H.C., (2000), *The Physics of Atoms and Quanta*, Değişim Yayınları, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Almanya.

Lenger, Özcanlı, Y., (2000), "PE, PE-PP Kompoziti SKN Lastikleri ve Analoji Biyopolimerlerde Spektroskopik ve Dinamik-Mekanik Özelliklerin Araştırılması", Y.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü- Doktora Tezi.

Monti, P.(2001), "Raman Spectroscopic Characterization of Bombyx Mori Silk Fibroin: Raman spectrum of Silk I", 32: 103-107.

Nakamae, K. ve Nishino, T., (1989), "Elastic Modulus of The Crystalline Regions of Silk Fibroin", *Polymer*, 30.

Oliva, C. ve Freddi G. (2003), "Electron paramagnetic resonance and ultraviolet/visible study of compounds I and II in the horseradish peroxidase H2O2

silk fiber reaction system", *Spectrochimica Acta Part A*, (2003) 00: 1-7.

Özcan, Y., (1984), *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği*, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 3176, İstanbul.

Ranby, B., Rabek, J.F., (1977), *ESR Spectroscopy in Polymer Research*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York.

Saçak, M., (2002), *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.

Taylor John R., Zafaritos Chris (1996), *Modern Fizik*, ARTE, İstanbul.

Zhang, H. (2002), "Thermal Properties of Bombyx mori Silk Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, 86: 1817-1820.

İNTERNET KAYNAKLARI

[1]www.eng.auburn.edu/departement/te/ntc/2002/C02-A02.pdf

[2]www.dartmouth.edu/~eprctr/middle.htm

[3]www.springerlink.com/index/JRJ3BK92K08QF255.pdf

[4]www.ccp13.ac.uk/fdr/2002/html/pdf/print/75.pdf

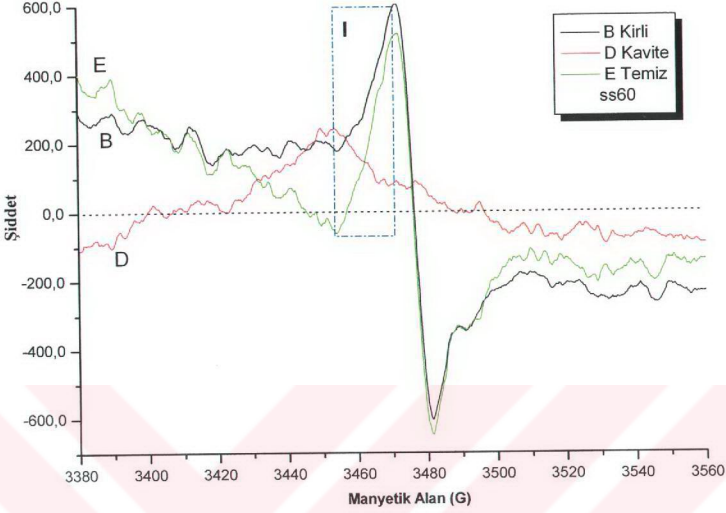
- [5]http://omicron.ch.tuiasi.ro/~thmalu/Symp99_2.pdf
- [6]www.mkn.itu.edu.tr/~ademir/FF_files/frame.htm
- [7]www.sciencedirect.com
- [8]www.tft.csiro.au
- [9]www.bruker-biospin.com/brukerepr
- [10]<http://ierc.scs.uiuc.edu/>
- [11]<http://www.biophysics.mcw.edu/bri-epr/bri-epr.html>
- [12]<http://epr.niehs.nih.gov/stdb.html>



EKLER

- Ek 1 Farklı zamanlarda alınmış kavite kirlilik spektrumları arasındaki farkın değişim miktarı ve kirli spektrumlardan kavite kirliliğinin çıkarılması
- Ek 2 Çalışmamızda kullanılan Win-EPR MP değerlerinin değişimi ile birlikte piklerde gözlenen değişim miktarı
- Ek 3 Normal şartlar altında oda ve tavlama sıcaklıklarında ESR’de ölçülen yün, ipek ve pamuğun spektrumlarının CP analizinde hesaplanan g-faktör, ΔH_m ve N değerleri
- Ek 4 Ölçümler sırasında atanan ESR Cihaz parametreleri ve bunlara karşılık çekilen örneklerimizin kodları

olarak tanır.

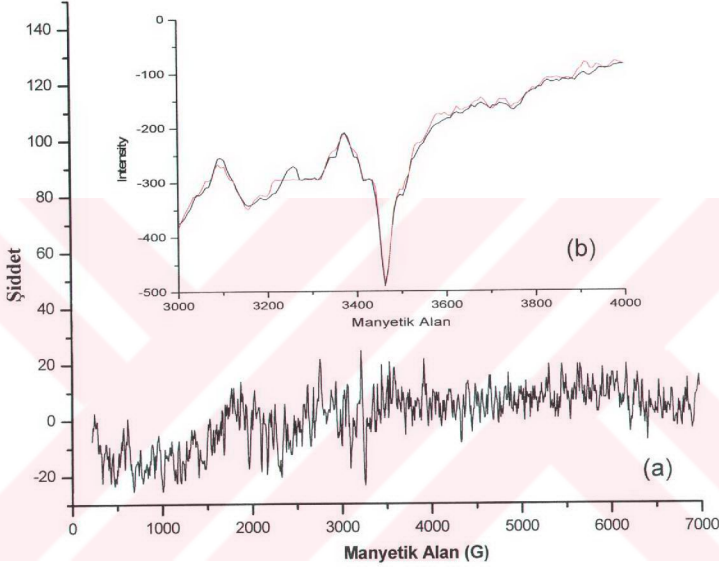


Şekil Ek 1.2 Kavite spektrumu, kirli çekilen ipeğin spektrumu ve fark spektrumu.

Bu Şekil Ek 1.2’de, ilgilendiğimiz CP’in aralığında ESR cihazının kavitesinin kirli olduğu (D spektrumundan) gözlenebilir. Burada; D spektrumu kirli kaviteden, B spektrumu kirli kavite ile çekilmiş örnekten (ss), E spektrumu ise analitik olarak B’den D’nin çıkarılmasıyla elde edilen temiz spektrumdur. Özellikle, CP’mizin sol kanadının altında kalan alanında (I) belirgin bir düşüş görülür. Bu alan değişimi SR sayısı ile orantılı olduğundan, N değerlerini hesaplamada hatalara yol açacaktır. Buradan da anlaşılacağı gibi herhangi bir deneyde deney başında ve sonunda kavitenin spektrumlarının çekilmesi ile kirli olarak çekilmiş spektrumlar temizlenebilir. Sonuç olarak, ESR tekniği ile yapılan çalışmalarda, deneyler sırasında kavitede mekanik temizlik yapılmadan da spektrumlarının çekilebileceğini söyleyebiliriz.

Ek 2 Çalışmamızda kullanılan Win-EPR MP değerlerinin değişimi ile birlikte piklerde gözlenen değişim miktarı

Bu analitik işlemin yapılabilmesi için kavite ile örneklerin çekildiği ESR parametreleri özellikle de MP değerlerinin aynı olması gerekmektedir. Piklerimiz şiddeti en temelde MP değerleri etkiler. Bunun değişimi ise ΔH_m , N değerlerini doğrudan etkiler. Buda piklerin yorumlanmasında bazı hatalara yol açabilir.



Şekil Ek 2.1 Mikropower değerleri 19,966 ve 20,02 olarak çekilen boş kavitelerin; (a) 0-7000 G arası (b) incelediğimiz aralık olan 3000-4000 G arası fark spektrumları.

Çalışmamızdaki ESR ölçümleri 19,966-20,02 arası değişen MP değerleri ile elde edilmiştir. Bu ölçümlerde kullanılan boş kavitelerden alınan 0-7000 G arası iki mikropower değeri için spektrum farklarının verildiği bu grafikte; a bu iki spektrumun farklarını, b ise bizim ilgilendiğimiz 3000-4000 G aralığındaki spektrumların farklarını göstermektedir. b'de görüleceği gibi bu değerlerin değişimi CP'lerin şekillerini etkilemeyecek kadar azdır.

Ek 3 Normal şartlar altında oda ve tavlama sıcaklıklarında ESR'de ölçülen yün, ipek ve pamuğun spektrumlarının CP analizinde hesaplanan g-faktör, ΔH_m , ve N değerleri

Çizelge Ek 3.1 Normal şartlarda ve tavlama sıcaklıklarında örneklerin g faktör, ΔH_m , SR sayısı (N) değerleri

Örnek	g-faktör	ΔH_m (G)	N(Spin S./gram)
wbc1003	2,007906	10,26	2,36E+07
wbc803	2,008932	10,12	2,36E+07
wbc603	2,009610	9,09	2,08E+07
wbc403	2,007906	9,82	1,81E+06
wbc203	2,005736	14,66	1,06E+06
ss1003	2,008932	12,90	7,87E+07
ss803	2,007906	9,09	6,89E+07
ss603	2,008932	11,88	3,82E+07
ss401	2,006934	12,32	3,78E+07
ss203	2,009181	9,58	2,49E+06
sns1003	2,008932	11,29	5,73E+07
sns803	2,007906	11,29	4,84E+07
sns603	2,009959	12,46	3,35E+07
sns402	2,008072	12,32	2,71E+07
sns205	2,009993	26,78	3,51E+06
sh1003	2,007906	10,56	3,30E+07
sh803	2,008932	8,80	1,23E+07
sh603	2,009959	10,85	2,57E+07
sh403	2,007906	9,09	6,61E+06
sh204	2,009325	8,80	1,13E+06
cm1003	2,007906	9,68	8,38E+06
cm803	2,008848	8,65	3,69E+06
cm603	2,007906	10,70	1,35E+06
cm201	1,998407	13,59	5,34E+04
bbtw203	2,007315	9,29	4,10E+04
bmt203	2,008263	10,75	5,60E+04
sfa204	2,007747	10,17	3,32E+04
sfb204	2,006834	8,02	1,60E+04
st204	2,008649	10,17	1,89E+04
stn204	2,008299	11,93	2,04E+04
wmbf203	2,009875	8,70	1,80E+04
cu201	2,000450	13,59	5,35E+03

$\text{Wbc } \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 3 \end{bmatrix}$
 ↙ ↓ ↘
 Örnek Kodu Sıcaklık (°C) ESR parametresi

Ek 4 Ölçümler sırasında atanan ESR Cihaz parametreleri ve bunlara karşılık çekilen örneklerimizin kodları

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	15.09.1976	
Doğum yeri	Bursa	
Lise	1990-1993	Çelebi Mehmet Lisesi
Lisans	1996-2000	YTÜ Fen-Edebiyat Fak. Fizik Bölümü
İngilizce Hazırlık	2000-2001	İ.T.Ü. Yabancı Diller Yüksek Okulu
Yüksek Lisans	2001-2004	YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı

