

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FİBRİL BİYOPOLİMERLERİN (FİBROİN, KERATİN)
SPEKTROSKOPİK VE DİNAMİK-MEKANİK
ÖZELLİKLERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI**

Baki AKSAKAL

F.B.E. Fizik Anabilim Dalı Fizik Programında Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

95070

Prof. Dr. Demir Tiryaki
İST. TIP FAK.,
Biyofizik A.B.D.,
CAFA, 34390-İSTANBUL

Tez Danışmanı Prof.Dr.Shaval V.MAMEDOV

Senel Boydağ

NeuJ.

İSTANBUL, 2000

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

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
KISALTMA LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
ÇİZELGE LİSTESİ.....	vii
ÖNSÖZ.....	viii
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Giriş.....	1
1.2 Proteinlerin Yapısı ve Bazı Özellikleri.....	2
1.2.1 Peptidler ve polipeptidler.....	2
1.2.2 Proteinlerin bileşimleri.....	5
1.2.3 Lifli proteinlerin ikincil yapısı.....	10
1.2.4 α -sarmalı.....	11
1.2.5 β -keratini.....	14
1.3 Fibril Proteinlerde Dış Faktörlerin Etkisi Altında Oluşan Serbest Radikalli Süreçler..	16
1.3.1 77 K'de UV ışınlarının etkisi altında proteinlerde oluşan ilk serbest radikaller ve bunların foto reaksivonları	16

3.1 İpek Fibroininin ve Yün Keratininin Dinamik-Mekanik Özellikleriyle Serbest Radikalli Reaksiyonların Karşılaştırılması ve Sonuçlar.....	70
KAYNAKLAR.....	72
Ek 1 Tez Çalışması sırasında yapılan konu ile ilgili yayınlar.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	81



KISALTMA LİSTESİ

ESR	Elektron Spin Rezonansı
IR	İnfrared
SR	Serbest radikal
UV	Ultraviolet
AIY	Aşırı İnce Yapı



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1	İyonlaşmamış biçimde 20 farklı amino asitin yapısı.....	3
Şekil 1.2	Bir polipeptid zincirinin genelleştirilmiş yapısı. Oklar N terminalinden C terminal yönünü işaret etmektedir. Peptid bağı tekrar eden $N-C_{\alpha}-C$ birimleri polipeptid iskeletini oluşturmaktadır.....	4
Şekil 1.3	Peptid bağının yapısı: a)Bu yapı peptid bağı, bir 'tek C-N bağı', olarak göstermektedir, karbonil grubunun karbonu ve oksijeni arasındaki bağı bir 'çift bağı' dır ve amid N çiftleşmemiş bir çift elektrona sahiptir; b)Bu yapıda, peptid bağı bir 'çift bağı' dır ve karbonil grubunun karbon ve oksijeni arasındaki bağı, karbonil grubunun oksijeni çiftleşmemiş bir çift elektrona olan bir 'tek bağı' dır; c)Bu rezonans hibrid, peptid bağının daha doğru bir temsilini vermektedir. Elektronlar karbonil grubunun oksijeni, karbonil grubunun karbonu ve amid azot atomları ile paylaşılmaktadır. Peptid grubunun 6 atomu peptid bağının kısmi çift bağı karakterinden dolayı bir düzlemde dir. Karbonil oksijen kısmi negatif ve azotta kısmi pozitif yüke sahip olduğu için, peptid grubu polardır.....	5
Şekil 1.4	Solda α -amino asitlerin ve sağda tipik peptid yapısı. Amino asit kalıntıların R grupları peptidlerin yan zincirleridir.....	6
Şekil 1.5	Proteinlerin konformasyonu.....	8
Şekil 1.6	X-ışını verilerinden peptid bağlantısının boyutları, karanlık bölgede 6 atom bir düzlemde bulunmaktadır. Merkezi C-N bağı, bazı çift-bağı karakterine sahip olduğu için, bu düzlem katı olma eğilimindedir.....	11
Şekil 1.7	Polipeptid zincir iskeletinde sınırlı dönme. Her 3. bağı karardır ve peptid bağlantısı düzleminde sabittir. Diğer iskelet bağları dönmek için serbesttir.....	12
Şekil 1.8	α -sarmalı : a) sağa doğru dönen α -sarmalının oluşumu. Katı peptid bağlarının düzlemleri sarmalın uzun eksenine paraleldir. b) α -sarmalının ortalama boyutları. Atma ve kalıntı başına yükseklik 5.4 Å ve 1.5 Å'lük birinci ve ikinci periyodikliğe karşılık gelir. Bu çizim sola doğru dönen sarmal yapısını göstermektedir; c) ve d) zincir içindeki hidrojen bağlarını gösteren modelleri.....	13
Şekil 1.9	Polipeptid zincirinin β konformasyonu: a) β yapısındaki 3 paralel zincirin şematik gösterimi. Tüm R grupları sayfa düzleminin üstüne veya altına izdüşüm şeklindedir; b) Zincirler arası hidrojen bağları; c) bir paralel β -sheet'in yapısı; d) anti paralel bir β -sheet'in yapısı. Hidrojen bağları liflere diktir ve hidrojen bağı çiftler arasındaki boşluk alanlar bir geniş, bir dar şeklindedir.....	15
Şekil 1.10	Proteinlerde aromatik amino asitlerin ve onların kalıntıların iyonizasyon yolları: 1-keyfi bir viskozite. UV-ışın şiddeti 10 mW' dan büyüktür; 2-küçük viskozite. UV-ışının keyfi bir şiddeti; 3-büyük viskozite. UV-ışının keyfi bir şiddeti.....	17
Şekil 1.11	Elektronun birleşme yerini gösteren peptid zincirinin şeması.....	18

Şekil 2.1	ESR'in gözlenme şartı(dış manyetik alanın etkisi ile çiftleşmemiş elektronların enerji seviyeleri parçalanır.Rezonans şartı $h\nu=g\beta_B H$; serbest elektronlar için $\nu=2.8\times 10^6\text{Hz}$).....	29
Şekil 2.2	Küçük yük aralığında $\log\tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı 1) AgCl-200°C, 2) Al-400°C, 3) PMMA70°C.....	33
Şekil 2.3	Sabit sıcaklıkta $\log\tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	34
Şekil 2.4	Farklı sıcaklıklarda kapron için $\log\tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	34
Şekil 2.5	Farklı σ değerleri için($\sigma_1<\sigma_2<\sigma_3$), $\log\tau$ 'nın sıcaklığın tersi ile değişiminin incelenmesi.....	36
Şekil 2.6	Kırılmanın ilk aktivasyon enerjisini bulmak için kullanılan ΔU 'nın σ 'ya bağlılığı.....	37
Şekil 2.7	Dayanıklılığı ölçen manivela cihazının şeması.....	41
Şekil 2.8	Yün keratininde oda sıcaklığında ESR spektrumu : a)yün fibrillerinin manyetik alana paralel durumu; b) fibrillerin manyetik alana dik durumu.....	54
Şekil 2.9	77 K'de UV ile ışınlanmış yün keratininde ESR spektrumu; b)sıcaklık 333 K'e doğru arttıkça 20 dakika içerisinde ESR spektrumunun değişmesi.....	55
Şekil 2.10	Oda sıcaklığında yün keratininde toplam ESR sinyali.....	56
Şekil 2.11	Daha geniş bir manyetik aralığında beyaz yün keratininde merkezi sinyalin oluşumu.....	57
Şekil 2.12	Siyah yün keratininde, $\Delta H_m = 0.6\text{ mT}$ ve $g = 2.0054$ olan çok şiddetli sinyal.....	58
Şekil 2.13	a)İpek fibroininin 130 K'deki ESR spektrumu..... b)İpek fibroininin 293 K'deki ESR spektrumu.....	59 60
Şekil 2.14	Beyaz yün keratininde UV ışımanın etkisiyle oluşan serbest radikalın yok olma kinetik eğrileri; I_0 , I-standart ve deneysel örneklerde ESR spektrumun integral şiddeti.....	61
Şekil 2.15	Beyaz yün keratininde 77K' de UV ışımasıyla oluşan serbest radikalın ilk miktarının sıcaklığa bağlılığı; 1-hızlı reaksiyonlara iştirak eden serbest radikal, 2-yavaş reaksiyonlara iştirak eden serbest radikal, 3-stabil radikaller.....	61
Şekil 2.16	Pigmentli yün keratininde serbest radikalın toplanma kinetiği: 1-beyaz yün, 2-siyah yünde UV ile oluşan, 3-pigmentin paramanyetik merkezleri.....	62
Şekil 2.17	UV'den önce nemi alınmış siyah yün örneği için $\log\tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	62
Şekil 2.18	UV'den önce nemi alınmış kahverengi yün örneği için $\log\tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	63
Şekil 2.19	UV'den önce nemi alınmış beyaz yün örneği için $\log\tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	63
Şekil 2.20	Nemi alınmış Yün keratinlerinin mekanik gerilimlerinin (σ) UV-ışınının dozuna ($1/I^2$) bağlılığı.....	64
Şekil 2.21	Farklı pigmentli yünler için farklı sıcaklıklarda $\log\tau$ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	64
Şekil 2.22	Farklı pigmentli yün örnekleri için $\log\tau$ 'nın sıcaklığa bağlılığı; a)beyaz ve siyah yün için, b)kahverengi yün için.....	65
Şekil 2.23	Nemi alınmış farklı pigmentli yün örnekleri için kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı.....	66
Şekil 2.24	Log τ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	66
Şekil 2.25	Farklı sıcaklıklarda Log τ 'nın σ 'ya bağlılığı.....	67
Şekil 2.26	İpek örneği için Log τ 'nın $1/T$ 'ye bağlılığı.....	67
Şekil 2.27	İpek örneği için U' nun σ 'ya bağlılığı.....	68
Şekil 2.28	İpek örneği için σ ve γ 'nın t 'ye bağlılığı.....	68

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1	Fibroinin yapısını oluşturan başlıca amino asitler ve yüzdeleri.....	9
Çizelge 1.2	Keratinin yapısını oluşturan başlıca amino asitler ve yüzdeleri.....	9



ÖNSÖZ

“Fibril biyopolimerlerin (fibroin, keratin) spektroskopik ve dinamik-mekanik özelliklerinin karşılaştırılması” adlı yüksek lisans tezimi yöneten, ve bu çalışma sırasında beni yönlendiren, teorik ve deneysel açıdan tecrübelerinden faydalandığım sayın hocam Prof.Dr.Shaval V. Mamedov’ a, Elektron Spin Rezonansı ölçümleri sırasında bize her türlü imkanı sağlayan Gebze Yüksek teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü Başkanı sayın Prof.Dr.Bekir Aktaş’a , Spektrumların elde edilmesinde bizzat ölçümlerde yardımını esirgemeyen sayın Arş.Gör.Resul Yilgin’a , örneklerin dinamik-mekanik ölçümlerinde deneysel tecrübesiyle bana yardımcı olan sayın hocam Doç.Dr.Vilayet A.Alekperov’a , tezin yazılması, grafiklerin çizilmesi ve her türlü aşamada yardımlarını esirgemeyen başta sayın Arş.Gör.Dr.Yeşim Lenger Özcanlı’ya ve Polimer Fiziği grubundaki diğer arkadaşlarıma ve ayrıca tezde emeği geçen Fizik Bölümündeki arkadaşlarıma ayrı ayrı teşekkür ederim.

Tezin oluşumundaki değerli arkadaşlarımdan akademik yardımlarının dışında bana maddi, manevi her türlü desteği veren aileme ayrıca teşekkürü bir borç bilirim.

BAKİ AKSAKAL

Haziran, 2000

ÖZET

Tezin amacı endüstride geniş kullanılan ipek ve yünün yapısının önemli kısmı olan fibroin ve keratin isimli fibril proteinlerde Elektron Spin Rezonansının (ESR) ve dinamik-mekanik özelliklerinin (kırılma gerilimi σ , yaşam ömrü τ ve yapıya hassas parametre γ , ve sıcaklığa dayanıklılık) ölçülmesi sonuçlarını deneysel incelemek, bunları karşılaştırmak ve mümkün olan orantılıkları belirtmektir. Bu amaca ulaşabilmek için ESR metodu ve manivela kaldırıcı mekanizması kullanılmıştır. Dış etkiler olarak sıcaklık kinetiği, UV ve γ ışınları, ve farklı rutubetlilik derecesi kullanılmıştır.

İlk defa oda sıcaklığında her iki fibril proteinde karmaşık ESR spektrumu gözlenmiştir ve spektrumun içerdiği bütün piklere uygun olan serbest radikalli süreçlerin mekanizmaları incelenmiştir. Diğer taraftan, 77 K' de UV ve γ ışımanın etkisi altında ESR spektrumu gözlenmiş, bu spektrumdaki piklerin doğası incelenmiş ve sıvı azottan oda sıcaklığına geçildikçe oluşan rekombinasyon kinetiği araştırılmıştır. Ayrıca, bundan önceki yayınlarımız kullanılarak oda sıcaklığından 500 K'e kadar ESR spektrumun değişmesi ve fibroin ve keratindeki SR' lerin sıcaklığa dayanıklılığı öğrenilmiştir. Aynı doğal örneklerde hem hiçbir etki olmadan hem de UV etkisi altında yıpranma özellikleri (σ , τ , γ) ölçülmüş ve serbest radikalli süreçlerin kinetiğiyle karşılaştırılmıştır. Neticede, bir ters orantılık açıklanmıştır, yani SR'lerin derişimi arttıkça mekanik istikrarın azaldığı gözlenmiştir. Nihayet, bu süreçlerde nemli ve nemi alınmış örneklerde UV etkisinin farklı olduğu ilk defa gösterilmiştir.

ABSTRACT

The aim of the thesis is to examine experimentally the measurement results of the Electron Spin Resonance (ESR) and dynamical-mechanical properties (tensile strength of breaking σ , lifetime τ , structure-sensitive parameter γ , and temperature durability) of the fibrillar proteins so called “fibroin and keratin” which are important parts of the structures of silk and wool widely used in industry, compare them, and determine the possible proportionalities. In order to realize this aim, ESR method and Lever Mechanism was used. As external effects, temperature kinetics, UV and γ irradiation, and different humidity ratios were chosen.

For the first time, at room temperature in both fibrillar proteins a complex ESR spectrum was observed and the mechanisms of the processes with free-radical (FR) appropriate to the peaks involved in spectrum were examined. On the other hand, at 77 K under the effects of UV and γ irradiation ESR spectrum was observed, the nature of the peaks in the spectrum was ascertained. Moreover, the recombination kinetics process occurring while the temperature was being increased from liquid hydrogen temperature to the room temperature was investigated. In addition, by using our previous studies, the variations of ESR spectrum till 500 K and the durability of FRs against temperature were learnt. In the same type of samples both without any effect and under UV effect the degradation properties (σ , τ , γ) were measured and compared with the kinetics of the processes with FR. Consequently, an inverse proportionality was determined, that is, it was observed that the higher the concentration of FRs the less the mechanical strength. Besides, in these processes, for the first time it was shown that the effects of UV irradiation in the samples of different humidity degree are of different origin.

1. GENEL BİLGİLER

1.1 Giriş

Son yıllarda polimer malzemelerinin ve biyopolimerlerin en önemli problemlerinden biri teorik ve pratik olarak endüstri süreçlerinde kullanılma parametrelerinin iyileştirilmesidir. Polimerlerin yıpranma dayanıklılığına ait pek çok araştırma farklı dış faktörlerin etkisi altında (foto-, termo-, mekano- yıpranma ve parçalanma vb...) yapılmıştır ve halen araştırmalar devam ettirilmektedir.

Temelde tüm polimerlerin ve elyaf biyopolimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri, bunların molekül ve aşırı molekül yapısına (konformasyon, konfigürasyon, moleküller arası Van der Waals ve hidrojen bağları, düzenli ve düzensiz oluşumlar vb...) bağlıdır. Bu açıdan doğal ipek fibroini ve yün keratini elyaf polimerler arasında en ilginçleridir. Çünkü bunların hem fiziksel ve kimyasal özellikleri hem de kullanılma parametreleri sentetik polimer elyaflarının kullanılma parametrelerinden daha iyidir. Diğer taraftan, bunların iyi yalıtkan özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı bu tür malzemeler hafif sanayide, tıpta vb. alanlarda geniş olarak kullanılır. Son yıllarda, polimer sanayi ürünleri, polimer kompozitleri temelinde üretilir ve bu kompozitleri güçlendirmek için elyaflar kullanılır. Bunlar iki yolla polimeri güçlendirebilirler: 1) uzun elyafların temel polimerde taşıyıcı armatür(bağlayıcı) şeklinde kullanılmasıyla ve 2) boyutları milimetreler civarında olan kristalizasyon merkezleri rolü oynayacak şekilde katılmasıyla. Her iki yöntemle özellikleri daha iyi olan kompozitler alınabilir. Bu açıdan ipek fibroini ve yün keratini elyafları da geniş olarak kullanılabilir. Malzemelerin yapılma ve ürünlerin kullanılma süreçlerinde, malzemeler birkaç dış faktörün etkisi altında kalarak yıpranır. Yıpranma sırasında iki tür yıpranma süreci oluşur. Bunlardan birincisi zincire benzer serbest radikalli(SR) parçalanma ve oksitleşme süreçleri; ikincisi ise polimerlerin fiziksel-kimyasal yapısı ve özelliklerinin kötüleşmesi sonucunda oluşan istikrar ve kullanılma parametrelerinin kötüleşmesi sürecidir. Bu süreçlerin iyi anlaşılabilmesi için hem SR'li süreçler hem de dinamik-mekanik ve istikrar özelliklerinin incelenmesi gerekir. Bunun için aynı kaynaktan alınmış, aynı işlem sürecinden geçmiş, aynı polimer örnekleriyle inceleme yapılmalıdır. Kaynaklarda böyle komple bir inceleme son yıllara kadar yoktu, yani bazı araştırmacılar bazı polimer örnekleri için sadece SR'li süreçleri inceler, diğer araştırmacılar ise dinamik-mekanik parametreleri incelerdi. Sonuç olarak, farklı örneklerde yapılan bu iki sürecin karşılaştırılması doğru değildi. İlk defa son yıllarda Sh.V.Mamedov ve çalışma grubu tarafından fibril biyopolimerlerden olan ipek fibroini ve yün keratininin özellikleri böyle komple bir incelemeyle araştırılmıştır [1, 2, 7, 8, 10, 11, 30-37, 51-54, 57-65,

68-79, 95-97, 106, 107]. Bundan önce L.P.Kayuşhin, K.M.L'vov ve çalışma grubu da globüler proteinlerde serbest radikalli süreçleri incelemişlerdir [48-50, 66]. Fakat bunlar da fiziksel-mekanik özelliklerle bu süreçleri karşılaştırmamışlardır.

Diğer taraftan, araştırma yıllarında mevcut olan cihazların hassasiyeti düşük olduğundan bu proteinlerde yalnız mekanik gerilim ve UV(Ultraviolet) ışınlarının etkisi altında serbest radikalli süreçler incelenmiştir ve bu proteinlerde etki olmadan mevcut olabilen serbest radikalli süreçler ve dinamik-mekanik özellikler hiç incelenmemiştir. Bu yönde yapılan araştırmalar ilk defa Yıldız Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, Polimer Fiziği Araştırma Grubu tarafından son yıllarda incelenmeye başlanmıştır [8, 80-85]. Bu Yüksek Lisans tezinde yapılan çalışmalar ise bu ifade edilen konunun bir devamıdır ve sonuç olarak, bu Yüksek Lisans tezinin amacını şu şekilde ifade edebiliriz:

1)İpek fibroininde ve yün keratininde dış faktörlerin etkisi olmadan her iki sürecin, yani SR'li parçalanma ve sıcaklık fluktuasyon parçalanmasını deneysel olarak araştırmak ve mekanizmalarını teorik olarak incelemek ;

2)İpek fibroininde ve yün keratininde doğada bunları etkileyen önemli dış faktörler olan mekanik gerilim, UV-ışını, ve nemin etkisiyle oluşan SR'li süreçlerin araştırılması ve bunların karşılaştırılması. Yukarıda belirttiğimiz amaca uygun olarak proteinler hakkında genel bilgilere kısaca değinelim.

1.2 Proteinlerin Yapısı ve Bazı Özellikleri

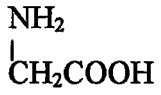
1.2.1 Peptidler ve polipeptidler

Tüm proteinler polipeptidlerden, polipeptidler peptidlerden, bunlar ise 20 farklı amino asit(Şekil 1.1) ve onların türevlerinden peptid bağları vasıtasıyla oluşur. Örneğin, alanin amino asitinin ampirik denklemi $C_3H_7O_2N$ ve yapı denklemi ise aşağıdaki gibidir :

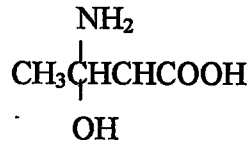


Merkezdeki karbon atomu zayıf atomdur ve C_α - atomu olarak adlandırılır, çünkü bu atomun eksenini etrafında dönmesi(konformasyona uğraması) kolaydır.

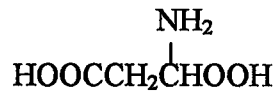
Glisin (Gly)



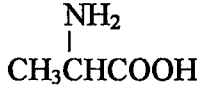
Tironin (Thr)



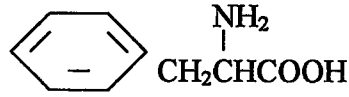
Aspartic asit (Asp)



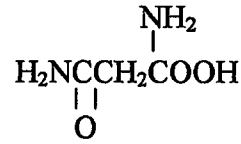
Alanin (Ala)



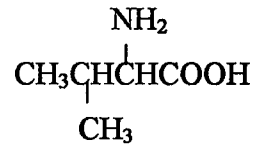
Fenilalanin (Phe)



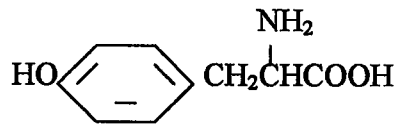
Aspargin (Asn)



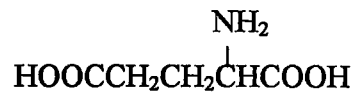
Valin (Val)



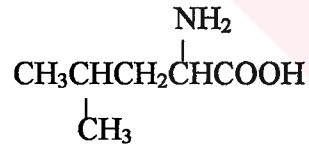
Tirozin (Tyr)



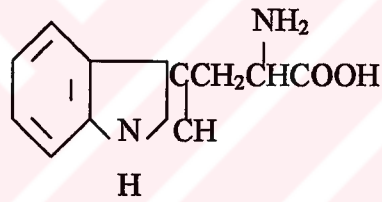
Glutamik asit (Glu)



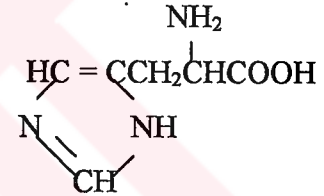
Leusin (Leu)



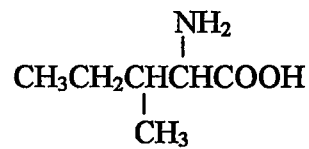
Triptofan (Trp)



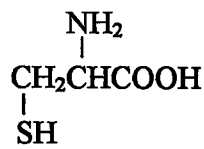
Histidin (His)



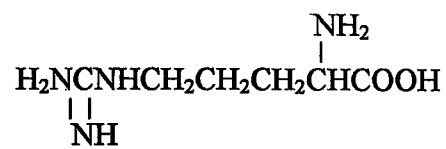
İsoleusin (Ile)



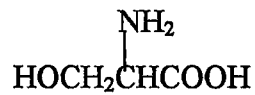
Sistein (Cys)



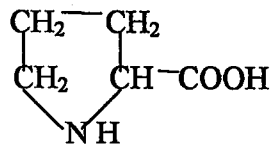
Arginin (Arg)



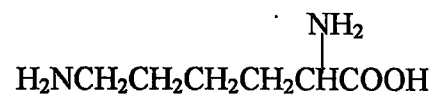
Serine (Ser)



Prolin (Pro)



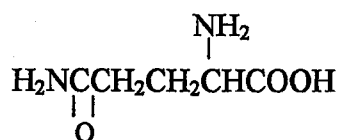
Lizin (Lys)



Metionin (Met)

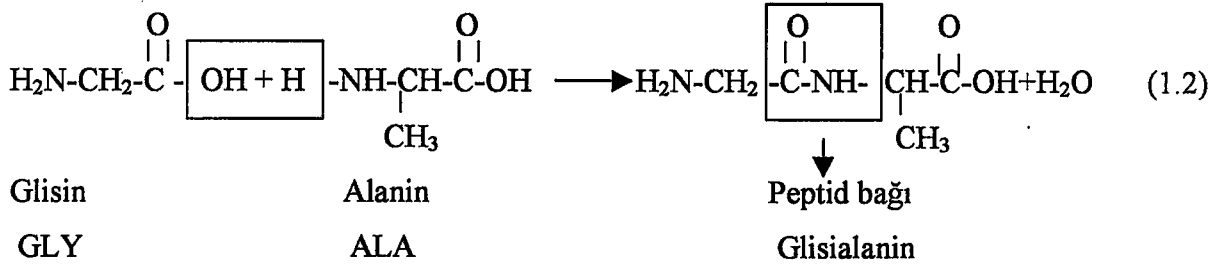


Glutamin (Gln)

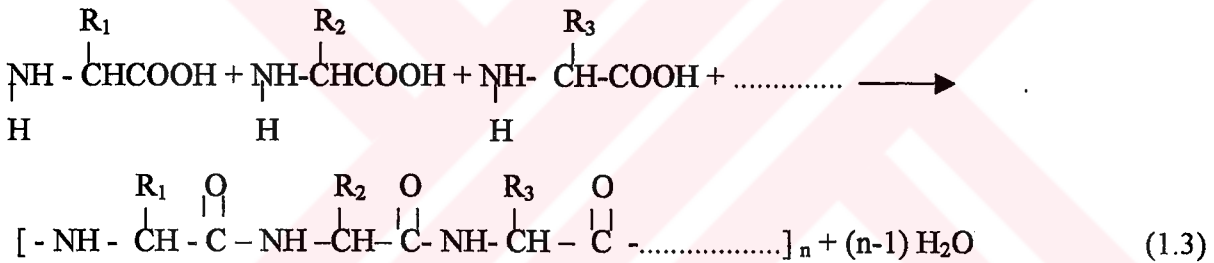


Şekil 1.1 İyonlaşmamış biçimde 20 farklı amino asitin yapısı [57].

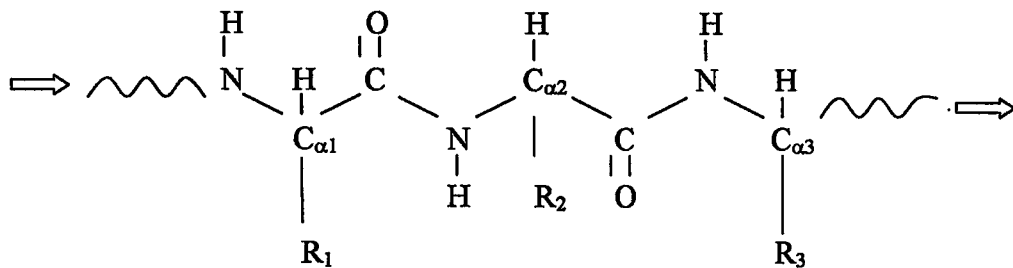
Peptid bağları, amino asitlerin polimerleşmesi sırasında oluşturdıkları kovalent bağlardır ve bir amino asidin α -karboksil grubu ile diğer bir amino asidin α -amino grubu arasında bir molekül su ayrılması ile aşağıdaki gibi meydana gelir :



En basit peptid sadece iki amino asit içerir ve dipeptid olarak adlandırılır. Üç, dört, beş... amino asit kalıntısı içeren peptidler tripeptid, tetrapeptid,..olarak adlandırılır. Bir çok amino asit kalıntıları içeren peptidlere polipeptid denir. Polipeptidlerin oluşumuyla ilgili genel formül aşağıdaki gibidir :

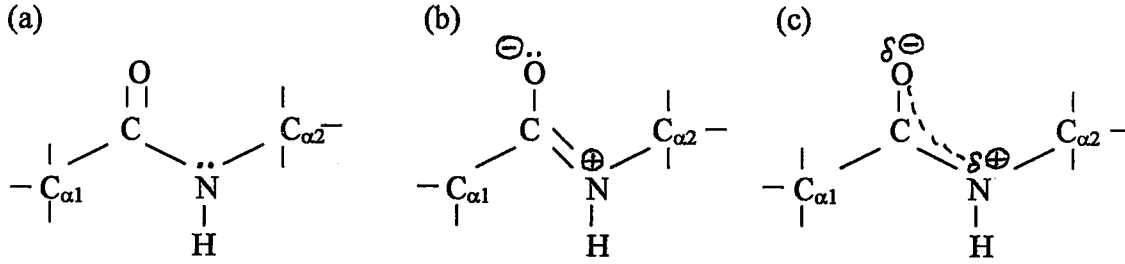


Bir polipeptid zincir iskeleti birbirlerine peptid(amid) bağla bağlı, tekrar eden $\text{N}-\text{C}_\alpha-\text{C}$ birimlerinden oluşmaktadır(Şekil 1.2). İskelete bağlı diğer birimler ise, amid hidrojenleri, karbonil oksijenler, ve α -karbonuna bağlı çeşitli yan zincirlerdir.



Şekil 1.2 Bir polipeptid zincirinin genelleştirilmiş yapısı. Oklar N terminalinden C terminal yönünü işaret etmektedir. Peptid bağı tekrar eden $\text{N}-\text{C}_\alpha-\text{C}$ birimleri polipeptid iskeletini oluşturmaktadır [40].

Bir peptidin karbonil grubunu, şekil 1.3a'daki gibi karbon ve oksijen arasındaki bir çift bağla çizmek yaygın olmasına rağmen, peptid bağındaki atomların gerçek doğası bu yapı ile şekil 1.3b' deki yapı arasındadır. Daha doğru bir temsil ise şekil 1.3c' de rezonans hibrid şeklinde gösterilmiştir.



Şekil 1.3 Peptid bağının yapısı: a)Bu yapı peptid bağını, bir 'tek C-N bağ'ı, olarak göstermektedir, karbonil grubunun karbonu ve oksijeni arasındaki bağ bir 'çift bağ'dır ve amid N çiftleşmemiş bir çift elektrona sahiptir; b)Bu yapıda, peptid bağı bir 'çift bağ'dır ve karbonil grubunun karbon ve oksijeni arasındaki bağ, karbonil grubun oksijeni çiftleşmemiş bir çift elektrona olan bir 'tek bağ'dır; c)Bu rezonans hibrid, peptid bağının daha doğru bir temsili vermektedir. Elektronlar karbonil grubunun oksijeni, karbonil grubunun karbonu ve amid azot atomları ile paylaşılmaktadır. Peptid grubunun 6 atomu peptid bağının kısmi çift bağ karakterinden dolayı bir düzlemedir. Karbonil oksijen kısmi negatif ve azotta kısmi pozitif yüke sahip olduğu için, peptid grubu polardır [40].

Bir peptid grubunun, karbonil karbon-azot bağı tipik karbon-azot bağından daha kısadır fakat tipik çift karbon-azot bağlarından daha uzundur. Bu bağ yaklaşık %40 çift bağ karakterine sahiptir. Oksijen azottan daha elektronegatif olduğu için peptid bağının lokalleşmiş elektronları oksijene doğru kaymaktadır. Bu sebepten dolayı peptid grubu polardır. Karbonil oksijen kısmi bir negatif yüke sahiptir ve hidrojen bağlarındaki hidrojen alıcısı gibi davranır. Azot ise kısmi pozitif yüke sahiptir ve böylece zayıf asidik ---NH grubu, hidrojen bağlarında hidrojen verici gibi davranır. Peptid bağlarının çift bağ karakteri C-N bağı etrafında serbestçe dönmeyi engelleyecek yeterlidir. Bunun sonucunda, peptid grubu düzlemseldir. Fakat, proteinlerde her bir N-C_{α} ve $\text{C}_{\alpha}\text{---C}$ bağları etrafında dönme meydana gelebilmektedir.

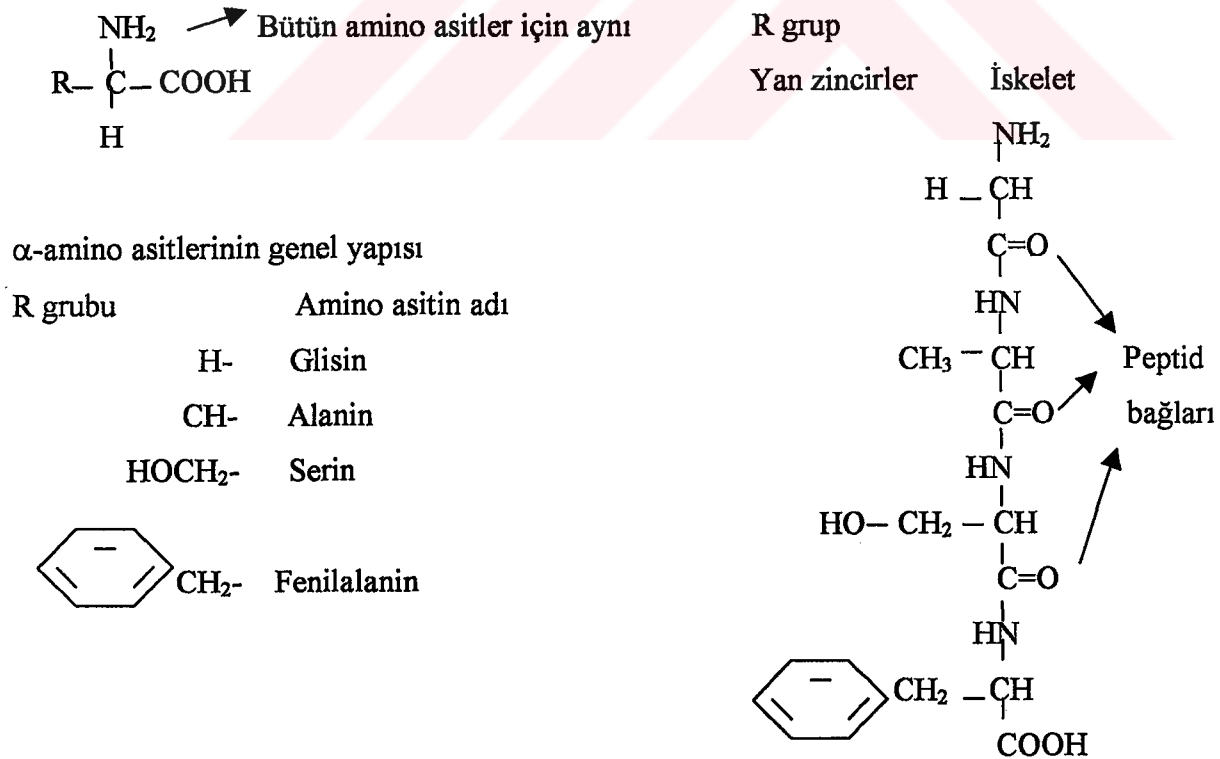
1.2.2 Proteinlerin bileşimleri

Birçok protein saf kristal formda ayrılır. Proteinler karbon, hidrojen, oksijen ve bazıları ise kükürt içerir. Bazı proteinler ise ekstra elementler içerir, özellikle fosfor, demir, çinko ve bakır. Proteinlerin moleküler ağırlıkları çok yüksektir, fakat asit hidrolizlerinde protein molekülleri bir seri, düşük molekül ağırlıklı basit organik bileşikler verirler. Bunlar birbirlerinden R gruplarının veya yan zincirlerin yapıları ile farklılaşan α -amino asitleridir

(Şekil 1.4). Sadece 20 farklı α -amino asit ortak olarak proteinlerin yapı bloklarında bulunmaktadır (Şekil 1.1).

Protein moleküllerinde, amino asit kalıntıları uzun dallanmamış polimerleri oluşturmak için birbirlerine peptid bağla bağlanırlar. Polipeptid zincirleri olarak adlandırılan böyle polimerler yüzlerce amino asit birimini içermektedir ve bir protein molekülünde ise birden fazla polipeptid zinciri bulunabilmektedir. Bunun yanında, protein molekülleri sadece değişen uzunlukta rastgele polimerler değildir; her bir tip protein molekülü belirli bir kimyasal bileşim, molekül kütle, ve kendisinin amino asit yapı bloklarının sıralı düzenine sahiptir.

Proteinler bileşimlerine göre basit ve 'konjuge' olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Basit proteinler hidrolizlerinde sadece amino asitler veren ve diğer organik ve inorganik hidroliz ürünleri vermeyen proteinlerdir. Genelde % 50 Karbon, % 7 hidrojen, % 23 oksijen, %16 azot ve % 0 dan 3'e kükürt içerirler. 'Konjuge' proteinler sadece amino asit değil aynı zamanda diğer organik ve inorganik bileşenler veren proteinlerdir. 'Konjuge' proteinin amino asit olmayan kısmına onun prostetik grubu denir. Protein moleküllerinin mol ağırlıkları 10000 ile birkaç milyon arasındadır. Polimerleşme derecesi ise 100 ile birkaç bin arasındadır.



Şekil 1.4 Solda α -amino asitlerin ve sağda tipik peptid yapısı. Amino asit kalıntılarının R grupları peptidlerin yan zincirleridir [57].

Prostetik grup içermeyen bir basit proteindeki amino asit yapı blok moleküllerinin yaklaşık sayısı molekül ağırlığının 120'ye bölünmesiyle hesaplanabilir. Proteinlerdeki 20 farklı amino asitin ortalama ağırlığı yaklaşık 138'dir ve her bir peptid bağı oluşturmak için bir molekül su (mol ağırlığı 18) ayrıldığı için, ortalama amino asit kalıntı ağırlığı yaklaşık 120'dir.

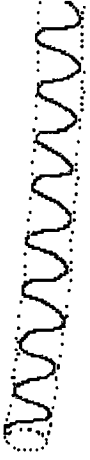
Proteinlerde, polipeptid zincirinin kovalent iskeleti formal olarak en azından tek bağlıdır. Böylece, polipeptid zincirlerinin mümkün sonsuz sayıda konformasyona sahip olacağı ve verilen herhangi bir değişimlere uğrayacağı düşünülür. Fakat, şu anda bir proteinin polipeptid zincir veya zincirleri normal sıcaklık ve pH şartları altında, onun ana konformasyonu olarak adlandırılan yalnız bir konformasyona sahip olacağı kesindir. Bu konformasyon diğer bütün mümkün formlardan çok daha karardır.

Proteinler, konformasyonlarına göre lifli ve globüler proteinler olmak üzere iki sınıfa ayrılır(Şekil 1.5). Lifli proteinler su veya sulu çözeltilerinde çözülme fiziksel olarak sert maddelerdir. Uzun lifler veya katmanlar oluşturmak için tek bir eksen boyunca paralel bir biçimde düzenlenmiş polipeptid zincirlerinden oluşmaktadırlar. Lifli proteinler hayvanların bağlantı dokularında temel yapısal elemanlardır (örn. Saçın, tırnağın, derinin α -keratini).

Lifli protein grubu genelde ipek fibroini, yün keratini, kollajen ve jelatini içerir. İpek fibroinin yapısı karmaşıktır ve yaklaşık olarak $[-AlaGly-]_n$ şeklinde gösterilebilir. Onun molekül zinciri yapısı Şekil 1.9' daki gibidir. Kimyasal bileşiminde toplam 16 amino asit bulunur. Bunların % 80'nini alanin, glisin ve serin oluşturur. Fibroin proteinini oluşturan başlıca amino asitler Çizelge 1.1'de verilmiştir. Yün keratininin de yapısı fibroinin yapısına benzer fakat fibroinden iki farkı vardır :1)Ala ve Gly amino asitlerinin farklı oranı ; 2)yün keratininin yapısında önemli miktarda sülfür içeren amino asitlerin (sistein ve sistin) bulunmasıdır. Keratinin yapısını oluşturan amino asitlerden başlıcaları ve oranları Çizelge 1.2'de verilmiştir.

Diğer taraftan globüler proteinler yoğun küresel şekilde sıkı olarak katlanmış polipeptid zincirlerinden oluşmaktadır (Şekil 1.5). Bir çok globüler protein sulu sistemlerde çözülebilir ve kolayca yayılırlar (dağılırlar). Genelde hücrede hareketli veya dinamik fonksiyona sahiptirler. Protein yapılarının farklı seviyelerini ve yönlerini işaret etmek için bazı belirli terimler kullanılır. Birincil yapı terimi, polipeptid zincirinin kovalent iskeletini işaret eder ve özellikle onun amino asit kalıntılarını belirtir.

Lifli Proteinler



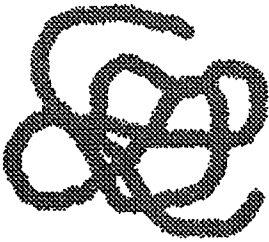
α -Sarmalı



(a) (b)

Mikrofibrillerden fibrillerin oluşması :
(a) fibriller ; (b) mikrofibriller

Globüler Proteinler



Tek zincir



Oligomerik

Şekil 1.5 Proteinlerin konformasyonu [83].

Çizelge 1.1 Fibroinin yapısını oluşturan başlıca amino asitler ve yüzdeleri [12].

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

İkincil yapı, özellikle lifli proteinlerde olduğu gibi, uzatılmış(gerilmiş) veya sarmal şeklindeki polipeptid zincirlerinin konformasyonunu işaret eder. Üçüncül yapı, polipeptid zincirlerinin, sıkı ve yoğun bir biçimde katlanmış küresel protein yapısını oluşturmak için bükülen veya katlanan polipeptid zincirinin durumunu işaret eder (Şekil 1.5). Daha genel bir terim, konformasyon, proteinlerdeki peptid zincirinin ikincil ve üçüncül yapısının birleşmiş şeklini işaret eder. Dördüncül yapı ise birden fazla zincire sahip olan bir proteinin bireysel polipeptid zincirlerinin uzayda düzenlenmesini ve dallanmasını işaret etmektedir.

Çizelge 1.2 Keratinin yapısını oluşturan başlıca amino asitler ve yüzdeleri [12].

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

1.2.3 Lifli proteinlerin ikincil yapısı

Çeşitli lifli proteinlerin x-ışını kırınım analizlerinde, bunların polipeptid zincirlerinin belirli bir yönde yöneldikleri kaydedilmiştir. Saç, yün ve diğer belirli lifli proteinler, polipeptid zincirlerinin eksenleri boyunca yaklaşık 5.0-5.5 Å'luk tekrar eden birimler veya belirli bir periyodikliğe sahip olduğunu gösteren oldukça benzer kırınım desenleri vermiştir. Bu gözlemler, bu lifli protein ailesindeki (α -keratinleri) polipeptid zincirlerinin, tümüyle gerilmiş bir polipeptid zincirinin bu boyutlarda boşluklar veremeyeceği için, bazı düzenli yollarda burulduğunu yada katlandığını önermektedir.

Diğer taraftan, ipek liflerini oluşturan fibroin proteini, 7 Å'luk birim tekrarını öneren farklı x-ışını kırınım desenine sahiptir. α -keratinleri (saç ve yün) buharlaşmadan sonra, gerildikleri zaman ipeğin kırınım desenini andıran, periyodikliği yaklaşık 6.6 Å'lü kırınım desenini vermektedirler. Keratinin gerilmiş şekli β -keratini olarak işaret edilmiştir. α ve β keratinlerindeki peptid zincirlerinin farklı yollarda katlandıkları ortaya çıkarılmıştır. X-ışınları analizinde lifli protein kollajenin üçüncü tip periyodiklik gösterdiği bulunmuştur.

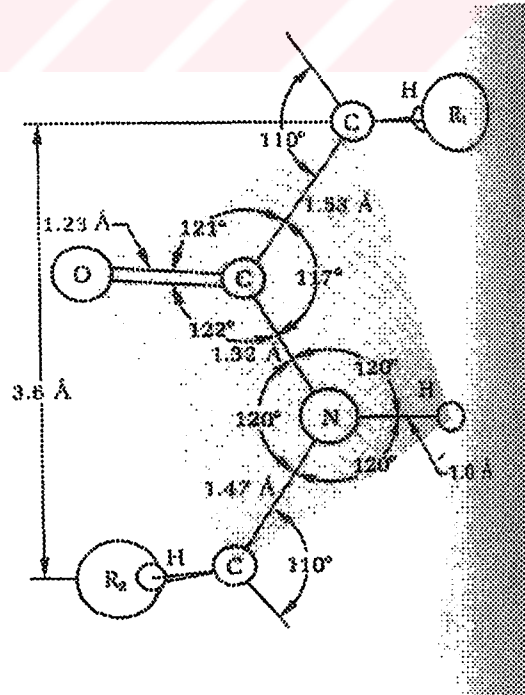
Proteinlerdeki peptid zincirlerinin konformasyonları üzerine yapılan daha sonraki çalışmalardan dipeptid ve tripeptid ve amino asitlerin kristallerinin x-ışını kırınım desenleri kaydedilmiştir. Buradan, her molekülün kesin 3 boyutlu yapısı ve özellikle peptid bağının kendi yapısı çıkarılmıştır. En önemli sonuç ise, bir çok tek C-N bağından daha kısa olan, peptid bağlantısının C-N bağının bazı çift bağ karakterine sahip ve böylece serbestçe dönmeyeceğidir. Diğer dört atom ve iki α karbon atomu tek bir düzlemde bulunmaktadır; karbonil grubunun oksijeni ve -NH- grubunun hidrojeni sırasıyla bağın solunda ve sağında durmaktadır (Şekil 1.6).

Bu konfigürasyon peptid grubunu oluşturan atomların rezonans kararlılığının sonucudur. Bu bulgulardan peptid zincirinin iskeleti, metilen gruplar (-CHR-) ile ayrılan göreceli olarak katı düzlemler serisinin oluşumu olarak resim edilebilir (Şekil 1.7). R gruplarının doğası ne olursa olsun, 100 kalıntılı bir peptid zincirinde, iskelette formal olarak 300 tek bağ vardır. Fakat, böyle bir zincirde potansiyel olarak tam dönme serbestliğine sahip sadece 200 tek bağ vardır.

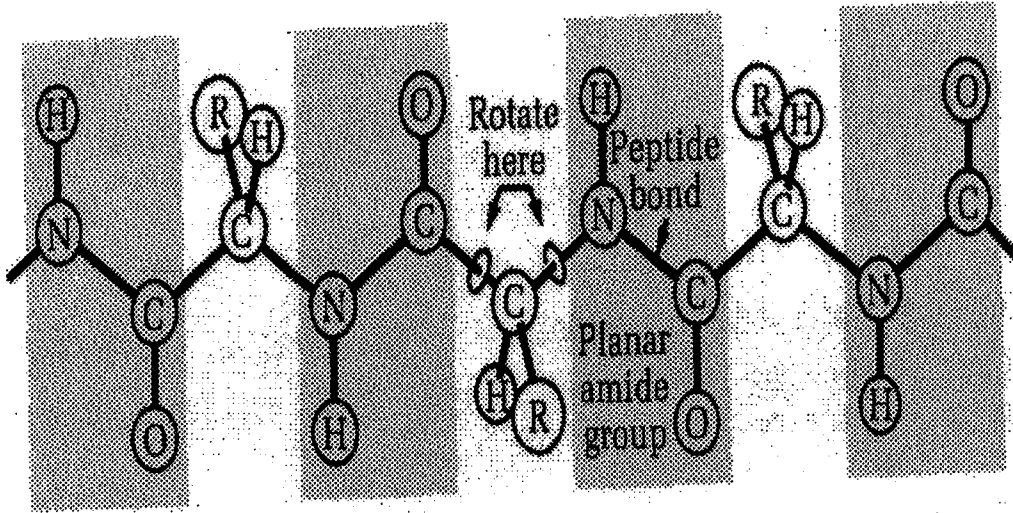
1.2.4 α -sarmalı

Bilim adamları (Pauling ve Corey), özenle oluşturulan modellerin yardımıyla, peptid bağları ve onların belirli boyutları-ölçüsünde bir peptid zincirinin burulabileceği veya katlanabileceği mümkün yolları araştırmışlardır. Özellikle, α -keratinindeki 5.0–5.5 Å'lük tekrar eden birimlerin sebebini izah edebilecek konformasyonları araştırmışlardır. En basit yapı düzeninin Şekil 1.8'de gösterilen sarmal yapı olduğu bulunmuştur. α -sarmalı denilen bu yapıda, her bir dönüşte yaklaşık 3.6 amino asit kalıntısı vardır. Amino asitlerin R grupları, iskelet tarafından oluşturulan oldukça sıkı sarmaldan dışarı doğru uzanırlar. Böyle bir yapıda, tekrar eden birim, α -keratininin x-ışınları analizinde gözlenen 5.0-5.5 Å'lük birinci periyodikliğe karşılık gelen, bir tek sarmalın eksen boyunca dönüşü yaklaşık 5.4 Å'lük bir yüksekliktir. Bu sarmalda, aynı zamanda kırınım desenlerinde gözlenen 1.5 Å'lük küçük periyodikliğe karşılık gelen kalıntı başına boşluk yaklaşık 1.5 Å'dür. α -sarmalının birbirini izleyen sarmalları arasında meydana gelen H bağlarının oluşumuna izin verdiği için diğer mümkün sarmal düzenler yerine α -sarmal düzeni yeğ tutulur.

α -sarmalında her bir H bağı bir peptid bağının elektronegatif N atomuna tutturulmuş H atomu ve onun gerisindeki dördüncü amino asitin karbonil grubunun oksijeni arasında oluşur (Şekil 1.8).



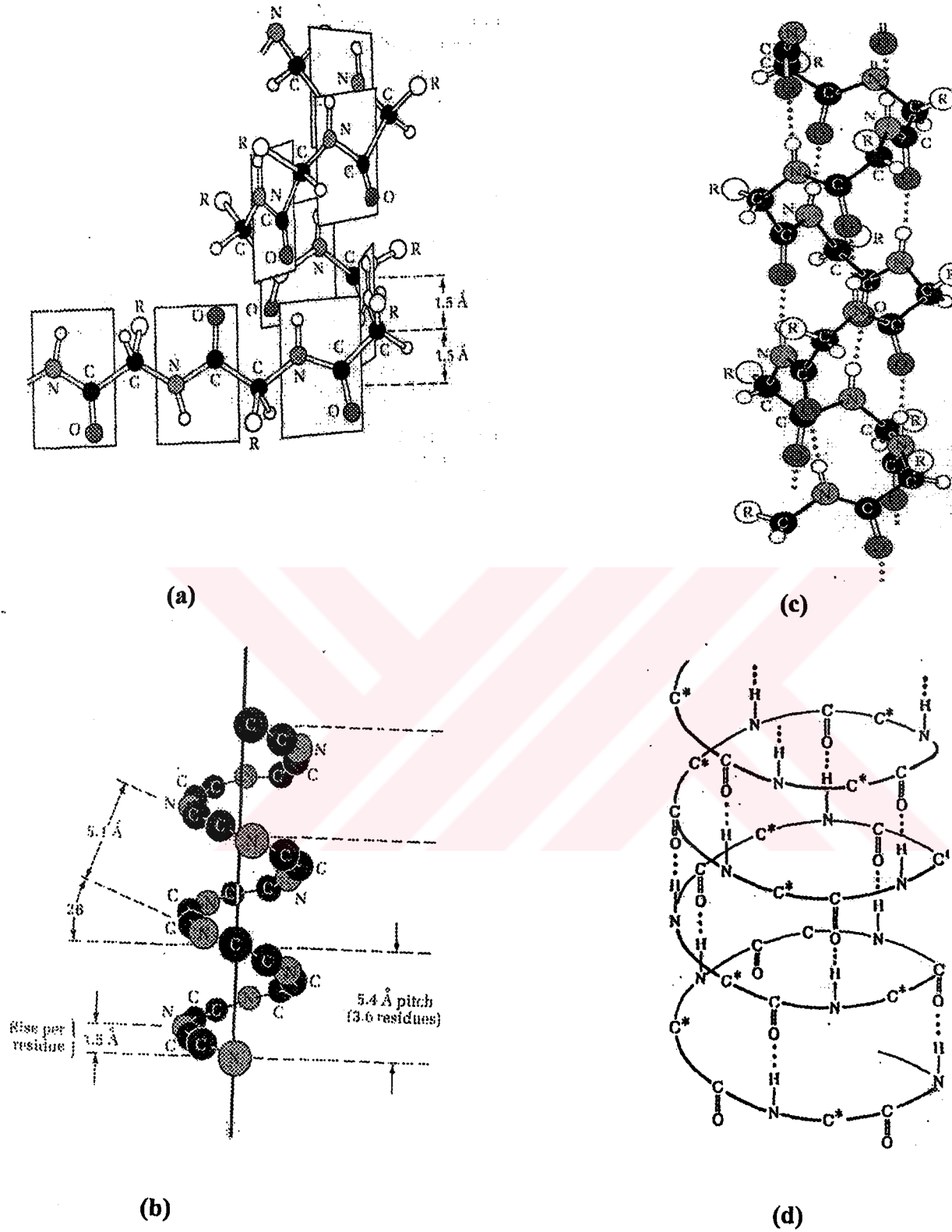
Şekil 1.6 X-ışını verilerinden peptid bağlantısının boyutları, karanlık bölgede 6 atom bir düzlemde bulunmaktadır. Merkezi C-N bağı, bazı çift-bağ karakterine sahip olduğu için, bu düzlem katı olma eğilimindedir [57].



Şekil 1.7 Polipeptid zincir iskeletinde sınırlı dönme. Her 3. bağ karardır ve peptid bağıntısı düzleminde sabittir. Diğer iskelet bağları dönmek için serbesttir [83].

Anlamalı olarak, H bağlarının elektrik vektörü öyle yönelmiştir ki sonuçta hemen hemen maksimum bağ dayanıklılığını verirler. En önemlisi ise zincirin her peptid bağının hidrojen bağına katılmasıdır; sistem maksimum olarak hidrojen bağı olur. Peptid zincirlerinin diğer sarmalanma yolları mümkündür fakat bunlar ne proteinlerin α -keratin ailesindeki tekrar eden birimlerin karakteristik boşluklarını izah edebilmekte ne de kararlı olmaktadır. Peptid zincirlerinin α -sarmal konfigürasyonunu kendiliğinden oluşturması beklenebilir, çünkü bu biçim en kararlı ve en az serbest enerjiye sahiptir.

Bir α -sarmalı L veya D amino asitleriyle oluşabilir. Fakat, amino asitler ya L ya da D tipli olmalıdır çünkü bir sarmal L ve D amino asit kalıntılarının bir karışımını içeren bir peptid zincirini oluşturamaz. Doğal olarak oluşan L-amino asitlerden ya sağa doğru dönen veya sola doğru dönen sarmallar yapılabilir; fakat sağa doğru olan sarmal anlamalı bir şekilde daha karardır. İncelenen bütün ana proteinlerde, L-amino asitlerin α -sarmalı sağa doğru dönen yapıdadır. Genellikle, lifli α -keratinlerin sağa doğru burulan α -sarmalı düzenlerindeki paralel peptid zincirlerinden oluştuğı kabul edilir. Saç ve yünde, 3 veya 7 α -sarmalı, 3 lifli veya 7 lifli sarmal oluşturmak için birbirlerinin etrafında sarılabilirler. Verilen bir peptid zincirinin kararlı bir α -sarmalı oluşturma eğilimi zincirdeki R grupların sırası ve doğasıyla belirlendiğı için, bütün peptid zincirleri α -sarmal biçiminde bulunamazlar.

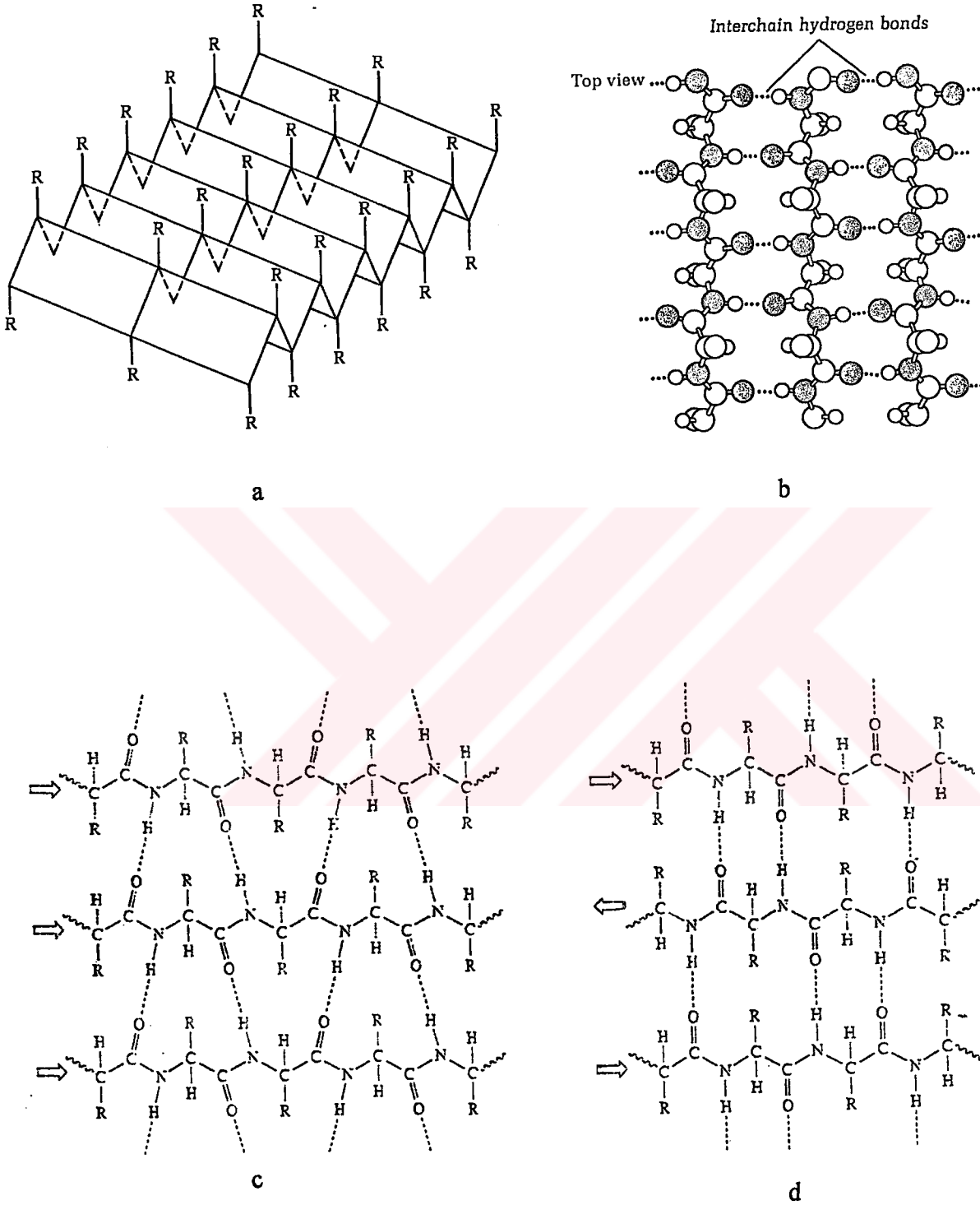


Şekil 1.8 α -sarmalı :a) sağa doğru dönen α -sarmalının oluşumu. Katı peptid bağlarının düzlemleri sarmalın uzun eksenine paraleldir; b) α -sarmalının ortalama boyutları. Atma ve kalıntı başına yükseklik 5.4 Å ve 1.5 Å'lık birinci ve ikinci periyodikliğe karşılık gelir. Bu çizim sola doğru dönen sarmal yapısını göstermektedir. c) ve d) zincir içindeki hidrojen bağlarını gösteren modelleri [12, 57].

1.2.5 β -keratini

α -keratin elyafları neme, ısıya, ve hemen hemen kendilerinin iki kat uzunluğa gerilmeye maruz bırakıldıklarında, ipek fibroinin kırınım desenlerini andıran x-ışınları kırınım desenleri vermektedir. Pauling ve Corey, buharlaşma boyunca α -keratini yapısından β -keratini 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 kanıtını sağlamışlardır. β -konformasyonundaki paralel zincirler, zincirler arasındaki hidrojen bağlarıyla çapraz olarak bağlı, kırılmış katmanlar denilen yapıları oluşturur (Şekil 1.9). Bütün peptid bağlantıları bu çapraz bağlanmaya katkıda bulunur ve böylece yapıya büyük bir kararlılık verirler. R grupları, kırılmış tabakanın zig-zag düzlemlerinin üstünde veya altında bulunmaktadır. Bir tip ipek fibroininde, birbirini takip eden amino asit glisindir ve böylece tabakanın bir yanındaki tüm R grupları H atomlarıdır. Alanin, fibroinin kalan amino asitlerinin 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 arasında iki fark daha vardır. α -keratininde bütün peptid zincirleri paraleldir, yani aynı yönde uzanır, halbuki fibroinde komşu peptid zincirleri anti paraleldir ve zıt yönlerde uzanır. Aynı zamanda, komşu peptid bağları arasındaki zincirler arası -S-S- çapraz bağları sağlamak için düzenlenen bir çok sistin kalıntılarını içerir. Bunlar α -keratinlerine büyük kararlılık ve dayanıklılık verir. Fakat, onların -S-S- çapraz bağları -SH biçimine indirgenmeyle kırıldıkları zaman, α -keratinleri yaklaşık 100 kalıntılı ayrı peptid zincirlerine ayrışır. Fibroin hiçbir -S-S- çapraz bağlarına sahip değildir.



Şekil 1.9 Polipeptid zincirinin β konformasyonu: a) β yapısındaki 3 paralel zincirin şematik gösterimi. Tüm R grupları sayfa düzleminin üstüne veya altına izdüşüm şeklindedir; b) zincirler arası hidrojen bağları; c) bir paralel β -sheet'in yapısı; d) anti paralel bir β -sheet'in yapısı. Hidrojen bağları liflere diktir ve hidrojen bağlı çiftler arasındaki boşluk alanlar bir geniş ve bir dar şeklindedir [40, 57].

1.3 Fibril Proteinlerde Dış Faktörlerin Etkisi Altında Oluşan Serbest Radikalli Süreçler

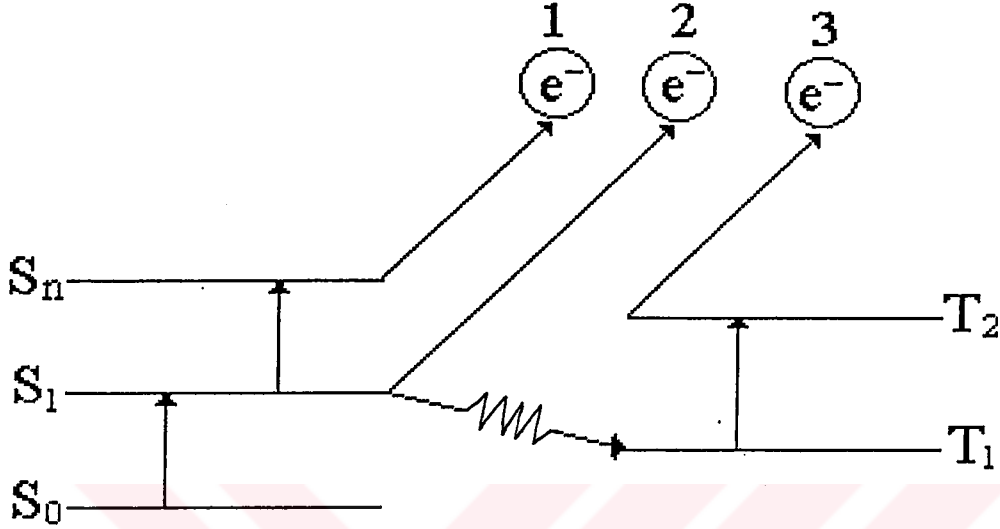
Sentetik polimerlerde olduğu gibi biyopolimerlerin yıpranması, termik işlemi, depolama ve kullanılma süresinde fiziko-kimyasal dönüşümler sonucunda oluşur ve malzemelerin bir bütün olarak özelliklerinin kötüleşmesine neden olur. Örneğin, sıcaklık, termik oksitleşme, radyasyon, fotokimyasal, mekanik ve elektrik gerilimler, lazer ve kozmik ışınların etkisi altında yıpranma süreçlerinde zincire benzer serbest radikalli reaksiyonlar oluşur [25]. Bunlar, Elektron Spin Rezonans(ESR) yöntemiyle iyi incelenebilir. Bu etkiler altında oluşan serbest radikalli reaksiyonların mekanizmasını kısa olarak ayrı ayrı inceleyelim.

1.3.1 77 K' de UV ışınlarının etkisi altında proteinlerde oluşan ilk serbest radikaller ve bunların foto reaksiyonları

UV ışınlanma etkisi altında protein molekülünün fiziko-kimyasal özellikleri önemli ölçüde değişir, yani aromatik amino asit kalıntıları parçalanır, çözülme, viskozite, optik aktivite, soğurulma spektrumları vb. değişir [55, 56, 87, 88, 98, 103]. Önce UV-ışının etkisi altında aromatik amino asit kalıntıları elektronun singlet ve triplet uyarılmış seviyelerine geçer. Sonra ise bunlar değişikliklere uğrayarak SR'lerin ve son ürünlerin yani fotolizin kararlı malzemelerine dönüşür. Protein moleküllerinin çok bileşenli sistemler olduğu açıktır ve bunların yapısı hem 200-300 nm aralığında ışın soğuran triptofan, tirozin, fenilalanin, histidin hem de sülfür içeren sistin ve sistein amino asit kalıntıları şeklinde kromofor gruplarını içerir [18, 19, 114].

UV-ışının aromatik amino asit kalıntıları tarafından yutularak oluşturulan foto süreçleri çok iyi araştırılmıştır. UV-ışının proteinlerin sulu çözeltileri tarafından yutulması sonucunda sıvılaştırılmış elektronlar oluşur [26, 99]. Bu paramanyetik merkezlerin soğurulma spektrumları 350nm' den 900nm' ye kadar olan aralığı kapsar ve bu sırada $\lambda_{\max}=700\text{nm}$ ve $\epsilon_{\max}=1.58 \cdot 10^4 \text{ lt/mol.cm}$, ve yaşama süresi 10^{-5}s 'dir. Bu tür elektronlar 77K'de buzun kristalin örgüsünde yerleştğinde kararlı olurlar. γ -ışınlanmış proteinin sulu-baz çözeltilerinde 77 K' de tutulmuş elektronlar yarı genişliği $\Delta H_m=1.4\text{mT}$ ve $g=2.0012$ olan singlet ESR spektrumu verir [102, 114]. g-faktörü elektronun ortamına bağlıdır ve yakalanmış elektronlar ise $\lambda_{\max}=600\text{nm}$ olan geniş soğurulma spektrumunu oluşturur. Yakalanmış elektron 90K'e kadar ısıtıldığında veya 77K'de görünen ışığın etkisi altında katyon-radikaller ile yeniden birleşebilir ve sonuçta protein için özel lüminesans gözlenir [114]. Kapılmış elektronların tüm

özellikleri örnekte iyice gözlenir ve gerçekten proteinlerde aromatik amino asit kalıntılarında iyonizasyon sonucunu kanıtlar. Bu konular üzerine yapılan yoğun incelemeler vardır ve bu araştırmalarla iyonizasyonun ışınlanma şartlarına ve polimer örneğinin durumuna bağlı olarak farklı türde oluştuğu gösterilebilir(Şekil 1.10).



Şekil 1.10 Proteinlerde aromatik amino asitlerin ve onların kalıntılarının iyonizasyon yolları: 1-keyfi bir viskozite. UV-ışın şiddeti 10 mW' dan büyüktür; 2-küçük viskozite. UV-ışının keyfi bir şiddeti; 3-büyük viskozite. UV-ışının keyfi bir şiddeti [85]

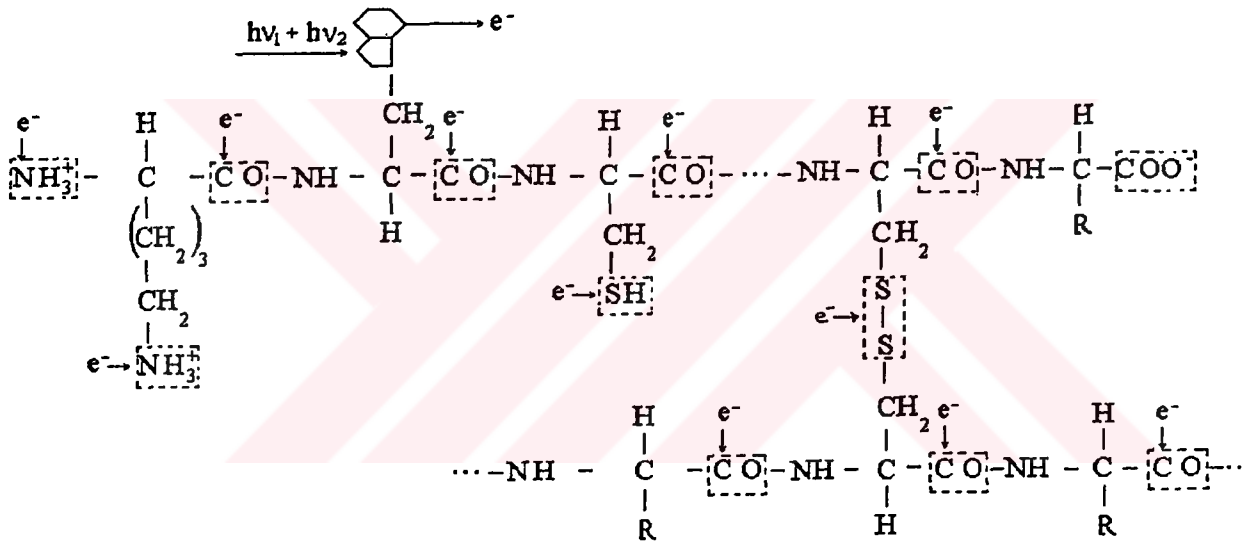
Işının etkisi altında radikallerin oluşum hızı: I , düşen ışın şiddetine (1.4) denklemindeki gibi bağlıdır [63, 64].

$$\frac{dR}{dt} = kI^n \quad (1.4)$$

Burada, k - hız sabiti, t - zaman ve R - radikallerin konsantrasyonu. Eğer UV-ışın kaynağı sürekli ışınlanma ve küçük şiddete sahipse, 77 K' de iyonizasyon süreci iki kuantumlu olur. Bu sırada ikinci kuantu yutan aromatik amino asit kalıntılarının uyarılmış triplet seviyeleridir [48-50, 66, 92-94]. Sıcaklık arttıkça sistemin viskozitesi azalır ve süreç bir kuantumlu olur [4, 13, 28, 89]. UV-ışın kaynağının şiddeti arttıkça (UV lambasından impuls lazerlerine geçtikçe) aromatik amino asit kalıntılarının birinci singlet seviyesi önemli olabilir ve doyma olayı oluşabilir. Bu durumda, daha yüksek uyarılmış singlet seviyelerinin dolması ve bundan sonra iyonizasyonu oluşabilir. Örneğin, triptofanın birinci uyarılmış singlet seviyesinin yaşama süresi 10^{-9} s' ye eşit olabilir. Eğer uyarıcı impulsun devam süresi 'intercombination conversion' süresinden düşük ise o zaman impulsun etkilediği sürede triplet seviye dolamaz ve foto iyonizasyon süreci yalnız singlet seviye vasıtasıyla oluşur [5, 89].

Neticede, UV-ışını etkisi altında proteinlerde iyonizasyonun ilk aşaması fotokimyasal etkidir. Bu sırada iyonizasyon serbest elektronun ve aromatik amino asit kalıntısının katyon-radikalinin meydana gelmesine neden olur. Şekil 1.11' de elektronun protein molekülü ile 77 K' de reaksiyonların şeması gösterilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi elektron hem peptid bağlarının (-C-O-) karbonil grupları, (-S-S-) disülfüt ve (-SH-) sülfühidril grupları, lizin ve argininin (NH_3^+) amin grupları hem de son (-COO⁻) karboksil grupları tarafından tutulur.

Tüm bu reaksiyonlar sırasında UV ışınlandırılmış proteinler için elektronun proteinde fazla miktarda olan karbonil gruplarıyla reaksiyonları önemlidir. Bunun dışında sülfür içeren proteinlerde ise elektronun disülfüt ve sülfühidril grupları ile reaksiyonları önemlidir [86].



Şekil 1.11 Elektronun birleşme yerini gösteren peptid zincirinin şeması [85]

Elektronun bu toplam radikal reaksiyonlarından çok iyi incelenenleri, elektronun karbonil grubu tarafından yakalanma reaksiyonlarıdır [6, 43, 86, 105]. Sonuçta 77K' de kararlı olan ve 360 nm dalga boyunda ışığı soğuran anyon-radikaller meydana gelir. Bu sırada 360 nm dalga boylu ışının etkisi(-CO-NH-) peptid bağının kırılmasına ve RCO (R-proteinin peptid zincirinin kalıntısı) asil tipli radikalın ve asil olmayan ürünün oluşmasına neden olur.

Disülfüt ve sülfühidril gruplarını ile elektronların reaksiyonları hakkındaki bilgiler UV-ışınlanmanın hem sülfür içeren amino asitler (sistein, sistin) hem de peptidler (oksiteleşmiş ve yeniden oluşmuş) etkisini incelerken elde edilmiştir [48-50, 86]. Bu sırada aromatik amino

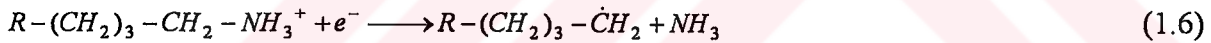
asit kalıntılarının iyonizasyonu sürecinde serbest kalan elektron -S-S- sistin grubu kalıntısı tarafından kapılarak anyon-radikali oluşturur. 77 K' de UV ışınlanmış sülfürü içeren proteinleri 210 K' den yüksek sıcaklıklara ısıttığımızda $-R\dot{S}\bar{S}-$ radikali $-R\dot{S}$ radikaline dönüşür [19]:



250 K' e kadar sıcaklık arttığında hem $-R\dot{S}$ radikalinin hem de ESR spektrumunun yapısı değişir ve meydana gelen yeni radikal ışıktan etkilenmez ve polikristalin proteinlerde 300K' e kadar kararlıdır.

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

Lizin ve arginin tipli amino asit kalıntılarını içeren proteinlerde ise NH_3^+ grubu tarafından elektronun kapılması daha muhtemeldir. Bunun sonucunda, 77K'de aminsizleşme ve $R-(CH_2)_3-\dot{C}H_2$ radikali meydana gelir [86]:



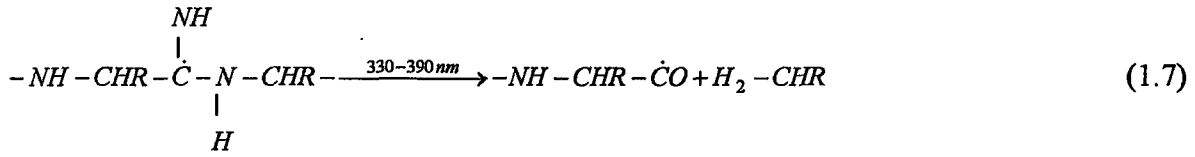
Sonuç olarak, proteinlerin yapısında olan kromofor gruplarının soğrulma aralığında UV ışınlanmanın 77 K' de etkisi altında kromofor gruplarının iyonlaşması ve katyon-radikallerin meydana gelmesi gözlenir. İnjekte edilmiş elektronlar ise biyopolimerin farklı grupları tarafından yakalanarak anyon-radikallerini oluşturur. Bu sırada, 77 K' de katyon ve anyon-radikallerinin ışın soğurma aralığındaki ışının etkisi bu radikallerin dönüşmesine ve diğer radikallerin oluşmasına neden olur. Bu radikallerin doğası tam olarak incelenmiştir [1, 2, 7, 10, 11, 30-37, 48-54, 58-66, 68-88, 95-97, 103, 106, 107]. Bu söylenenleri ayrı ayrı dış faktörlerin etkisi altındaki durumlarda ipek fibroini ve yün keratini için inceleyelim.

1.3.2 Fotoliz

Yukarıda söylediğimiz gibi UV-ışını etkisiyle polimerlerde ve biyopolimerlerde serbest radikaller oluşur ve bu da moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirir. Bu sırada

iyon-radikal ve elektron oluşur. İyon-radikali $\Delta H_m = 1.8-2.4 \text{ mT}$ ve $g \approx g_e$ olan singlet sinyale neden olur. Protein molekülünün UV-ışınını soğurmayan diğer kısımlarında lokalleşmiş,

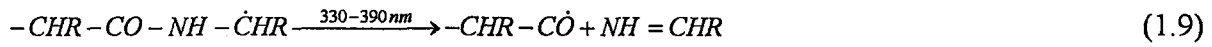
çiftleşmemiş elektron ise iyi ayırt edilmeyen dublete neden oluyor. Peptid grubunun ($-\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{NH}-$) bu radikalleri R_2 olarak adlanır ve peptid bağının karbonil gruplarına elektronların birleşmesinden meydana çıkar. Amidlerde ve peptidlerde oluşan bu R_2 radikalleri de $\lambda = 330-390 \text{ nm}$ aralığındaki ışıktan etkilenir ve



reaksiyonunda $-\text{CHR}-\dot{\text{C}}\text{O}(R_3)$ asil radikallerini oluşturur [48-50,66]. R_3 radikalleri de $\lambda > 520 \text{ nm}$ ışıktan etkilenir ve aşağıdaki reaksiyon meydana gelir :



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



Sonradan, $\lambda > 520 \text{ nm}$ ve $\lambda = 330-390 \text{ nm}$ ışınlarda ve defalarca ışınlanırken tüm bu söylediğimiz radikaller yukarıda belirttiğimiz reaksiyonlar sonucunda dönüşerek ışıktan etkilenmeyen R_5 radikaline dönüşür ve bu radikalın doğası tam olarak belli değildir.

Sıcaklık 300 K 'e kadar arttırıldığında R_2 , R_3 , R_4 , R_5 radikalleri kaybolur ve dublet spektrumuna sahip olan ve $\Delta H_m = 1.8 \text{ mT}$ olan dublet spektrum gözlenir ve bu spektrumun da doğası tam olarak belli değildir. Kaynaklarda, bu spektrumun ($-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}-$) radikaline ait olduğu söylenilir ve bu radikal glisin kalıntısında C_α atomundan hidrojen atomunun

kopmasıyla açıklanır. Diğer bir düşünceye göre bu sinyal, peptid bağındaki karbonil grubuna ait oksijen üzerinde, elektronun lokalleşmesinden oluşmaktadır :



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

1.3.3 Mekanik parçalanma

Sentetik ve biyopolimerlerin yıpranma ve parçalanmasının bir türü de mekanik olarak parçalanmasıdır. Bu valslama, frezeleme, kırma vb. sonucunda meydana gelir ve yukarıda belirttiğimiz kaynaklara göre zincire benzer serbest radikalli reaksiyon mekanizmasıyla oluşur. Bu sırada ilk etki polimer zincirinde ve kalıntılarında kimyasal bağın kırılmasıdır. Her bir kırılmada iki son serbest radikal oluşur. Bundan sonra ikincil reaksiyonlar (serbest valensliğin taşınması, rekombinasyon, radikallerin çevresindeki moleküllerle karşılıklı etkileri vb.) oluşur. Vinil yapıllı polimerlerin parçalanma sürecinde 77 K' de polimer zincirinin kırılması sonucunda $-CXY-CH_2$ ve $-CH_2-\dot{C}XY$ radikalleri oluşur. Bu radikaller çok yüksek reaksiyon kabiliyetine sahiptir ve kolayca foto reaksiyon oluştururlar. Sonuçta, radikallerin rekombinasyonu oluşur. Bir çok araştırma yapılmasına rağmen, bu süreçlerin mekanizmaları (yani elektron göçü ve serbest radikallerin yok olması) tam olarak belli değildir. [48-50, 66] kaynaklarına göre proteinlerin mekanik parçalanma sürecinde serbest radikaller oluşur ve bu sırada proteinin yapısında sülfürün olması 77K'de triplet gözlenmesine neden olur. Parçalanma süresini ve sıcaklığı arttırdığımızda ilkin radikaller dublet spektrumuna sahip ikincil radikallere dönüşür. Daha yüksek sıcaklıklarda ise bu radikaller yok olur.

Uzun zaman, proteinlerin parçalanması sırasında meydana gelen radikallerin doğası belli değildi. Örneğin, kaynak [118]' de doğal ipeğin mekanik parçalanması sırasında gözlenen ESR spektrumlarını $N-C_\alpha$ ve $C_\alpha-C$ bağlarının kırılması sonucunda oluşan $\dot{C}HR-CO-$ ve $-NH-\dot{C}HR$ radikallerine ait olduğu söylendi.

Proteinlerdeki peptid zincirinin kalıntısının keyfi bağının kırılması sonucunda iki farklı radikallerin meydana geldiği biliniyordu. Fakat son iki çalışmada [23, 118] ESR spektrumunu $C_{\alpha} - C$ ve $N-C_{\alpha}$ bağlarının kırılması sonucunda oluşan yalnız bir radikale ait olduğu söylenmiştir.

İpek fibroininin mekanik parçalanma sonucunda meydana gelen radikallerin toplanma ve yok olma kinetiği mekanizmaları, termo- ve foto reaksiyonları sonradan globüler proteinlerde K.M.L'vov vd. [66], fibril proteinler için ise Sh.V.Mamedov, K.M.L'vov vd. detaylı inceleyerek, 77 K'de $C_{\alpha}-C$ bağının kırılması sonucunda $(-NH-\dot{C}HR$ ve $\dot{C}O-NH-)$ radikallerinin oluştuğunu göstermişlerdir. Fibril proteinler için bu SR'li süreçlerin yukarıda söylenilmiş tüm reaksiyonları tamamen kanıtlanmıştır [1, 2, 7, 8, 10, 11, 30-37, 51-54, 57-65, 68-86, 95-97, 106, 107].

1.3.4 Sıcaklık parçalanması

Yüksek sıcaklıklarda ve gerilmemiş durumda da tüm polimerler kimyasal bağların kırılması ve düşük moleküllü ürünler oluşması sonucunda sıcaklık parçalanmasına maruz kalırlar. Polimerlerde bu sıcaklık parçalanmasının kimyasallığı ve kinetiği bir çok kaynakta incelenmiştir [20, 24, 25, 39, 47, 104, 108, 109]. Sıcaklık parçalanması zincire benzer radikalli süreçtir ve bu sürecin başlaması ana ve yandaş polimer zincirlerinde makromoleküllerin parçalanmasıdır. Sonraki reaksiyonlar ise kinetik zincirin devamı olarak radikallerin dönüşümleri (ayrıca depolimerazasyonu), hem de reaksiyon taşınması ve radikal izomerizasyonudur.

Polimerlerin sıcaklık parçalanmasının iki önemli aşaması vardır. Birinci aşama küçük aktivasyon enerjisi (E_1) olan ve farklı nedenlerden polimer zincirlerinde muhtemelen olan zayıf kimyasal bağlarının kırılmasıdır. Zincirin zayıflama nedeni, katkıların ve oksijenin C-C bağlarının kırılmasına ve oksitleşmesine etkisi, zincirlerdeki hidroperoksit gruplar, bağ kırılmasını kolaylaştıran moleküller arası gruplar, kararlılığı azaltan yandaş katılımlar vb. faktörlerdir. Bunların etkisi sonucunda bazı aktif ve aktif olmayan ürünler oluşur ve bunlar ESR, IR, kütle spektrometre yöntemleriyle gözlenir.

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

Polimerlerin sıcaklık parçalanması saf halde oluşmaz ve zayıf oksijen ortamında hızlanır. Yani termo oksitleşmesi oluşur ve bu da yine zincire benzer reaksiyonlarla oluşur ve molekül kütlelerini önemli ölçüde azaltır. Bu süreçlerde hem SR oluşması hem de rekombinasyon meydana çıkar, yani hem kırılma süreçleri hem de rekombinasyon meydana gelir. İpek fibroinin ve yün keratininin sıcaklık parçalanması ve bu süreçte oksijenin rolü kaynaklarda çok az incelenmiştir [22, 91].

Makromoleküllerin parçalanması ve sonraki oksitlenmesi serbest radikalli süreçler olduğundan ve bunlar yapı değiştirmeleri oluşturduğundan tüm yukarıda söylenen parçalanma süreçlerinin incelenmesi için spektroskopik yöntemlerin (ESR, IR ve UV- yutulma, vb.) uygulanması daha uygundur. Yukarıda söylediğimiz gibi bu çalışmalar 1980'li yıllarında Sh.V.Mamedov, L.P.Kayushin, K.M.L'vov vd. tarafından incelenmiştir [1, 2, 7, 8, 10, 11, 30-37, 48-66, 68-86, 95-97, 106, 107] ve 1997'den sonra Yıldız Teknik Üniversitesinde devam ettirilmektedir.

Bu bölümün sonunda birkaç önemli noktayı vurgulamak isterim :

1)İlk defa [1, 2, 10, 51, 52, 68, 106, 107] çalışmalarında Sh.V.Mamedov vd. hiçbir etki altında olmayan ipek fibroininde, zayıf singlet ESR sinyali gözlemiştir ve bunun 'doğal' serbest radikallere ait olduğunu söylemişlerdir. Makasla fibroin parçalanırken ESR sinyalinin şiddeti iki defa artmıştır. Bu sonuçtan dolayı, bu yazarlar bu basit singletin ilk radikallerin dönüşümü sırasında(yalnız mekanik parçalanma süreci için) oluşan ikincil radikallerden dolayı olduğunu söylemişlerdir. O zamanın spektrometrelerinin hassasiyeti düşük olduğundan bu olay tam olarak incelenmemiştir. Sonuçta bu radikaller ipek elyaflarının sentezi ve sarılması sırasında kusurların meydana gelmesinden oluşur. Bu olay yün keratini için bu güne kadar hiç incelenmemiştir. Daha Sonra farklı etkiler altında(UV ve mekanik parçalanma) ipek fibroininde ve yün keratinindeki SR'ler [7, 8, 10, 11, 30-37, 52-54, 58-65, 69-82] çalışmalarında detaylı olarak incelenmiştir. Bu sırada ESR sinyallerinin çok bileşenli ve karmaşık bir spektruma sahip olduğu gözlenmiş ve oda sıcaklığına geçtikçe bu spektrumun singlet spektrumuna geçtiği söylenmiştir.

2)Farklı yazarlar ipek fibroininde ve yün keratinindeki SR'li süreçleri incelemiş fakat bu süreçlerin aynı örneklerde ısı dönüşümleri ve dinamik mekanik özelliklerine bağlılığını incelememişlerdir. Bu olay son yıllardaki bazı makalelerde de görülmektedir [21, 22, 100, 111-113]. Fakat, bu makalelerin yayınlandığı dergilerin çoğuna ulaşmak zor olduğundan bu

makalelerdeki detaylı bilgiler hakkında tam olarak bilginiz yoktur ve biz sadece bu yayınların özetlerine göre yorum yaptık. Buna göre, bazı yayınlarda dinamik mekanik özellikler çözümlerinde incelenmiş bunların SR' li süreçlerle ilişkileri incelenmemiştir. Bu yönde ilk defa Mamedov vd. [1, 2, 7, 8, 10, 11, 30-37, 51-54, 57-65, 68-86, 95-97, 106, 107] çalışmalarının bazılarında [2, 10, 51, 52, 68] bu yöntemli çalışmalar için araştırmalar yapılmış fakat sonuçlandırılmamıştır. Özellikle yün keratini için çok az incelenmiştir.

Bu iki genel sonuç ipek, yün ve onların temelindeki ürünler endüstrisinde malzemelerin istikrar ve yıpranma özelliklerinin önceden söylenebilmesi açısından çok önemlidir. Bu kısa inceleme ve bu iki sonuçtan görüldüğü gibi tezin amacı bunları açıklama yönündedir.



2 DENEYSEL ÇALIŞMALAR

2.1 Deneysel Yöntemler

2.1.1 Elektron spin rezonans(ESR)

Elektron Paramanyetik Rezonansı (EPR)(buna Elektron Spin Rezonansı-ESR da denilir) 1944 yılında E.K.Zavoyski tarafından keşfedilmiş ve şu anda birçok bilim alanında(fizik, kimya, biyoloji, tıp v.s...) uygulanmakta ve gelişmektedir. ESR maddenin bütün agregat hallerinin(gaz, sıvı, katı) önemli özelliklerini ve bazı yapı elementlerini(paramanyetik atom ve iyonlar, boyalaşma merkezleri, yarıiletkenlerde donar ve akseptorlar, organik radikaller v.s...) "atomal manyetiklerin" durumuna göre inceler. Manyetik rezonans yukarıda belirtilen yapıllı maddelerde gözlenir. Spin rezonansının teorisi ve pratik yöntemleri kaynaklarda geniş olarak verilmiştir [42, 117]. Bundan dolayı bunlar hakkında çok kısa bilgi verelim. Çiftleşmemiş spinleri olan yani μ manyetik momentine sahip sistemler B manyetik alanına sokulduğunda, manyetik moment alan eksenini etrafında Larmor frekansına uygun frekansla döner.

$$\nu_L = g \frac{e B}{4 \pi m_e} \quad (2.1)$$

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

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S_s(S_s+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}, \quad (2.2)$$

dır. J-orbital ve spin momentinin vektörel toplamı, L-orbital moment, S_s -spin momentidir. Saf spin momenti için $g=2$, saf orbital momenti için ise $g=1$ 'dir.

Eğer aynı zamanda olarak yukarıdaki denkleme uygun yüksek frekanslı manyetik alan etkirse o zaman bu manyetik alanın enerjisi yutulur. Genel halde, manyetik alana sokulmuş paramanyetik parçacığın hamiltoniyeni,

$$H = \sum_i \left[\frac{1}{2m_e} \left(\vec{P}_i + \frac{e\vec{A}_i}{c_h} \right)^2 - e\phi_i + 2\beta_b \vec{S}_i \vec{H} - \frac{e\hbar}{2m_e^2 c_h^2} \vec{S}_i \vec{E} \times \vec{P}_i \right] + \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{r_{ik}} H' + H'', \quad (2.3)$$

şeklinde yazılır. Burada H' -spin içermeyen rölativistik kısım, H'' -elektronların birbiri ile karşılıklı manyetik etkilerini gösteren küçük değerli kısımlardır.

Hamiltoniyein birinci kısmı kinetik enerjiye, ikinci kısmı çekirdeğin ve onun çevresindeki iyonların potansiyel enerjilerine, üçüncüsü spinle dış manyetik alanın karşılıklı etkisine, dördüncüsü spin-orbital karşılıklı etkilerine, beşincisi ise elektronların birbirini itmesinin potansiyel enerjisine aittir.

Bu ifadede m_e -elektron kütlesi, e -elektron yükü, c_h -ışık hızı, β_b -Bohr magnetonu, $\vec{P}_i$ -ve $\vec{S}_i$ -i.elektronun momentu ve spini, ϕ_i -ve $\vec{A}_i$ -i.elektronun yerleştiği yerde skaler ve vektörel potansiyelleri, $\vec{E}_i$ -ve $\vec{H}$ -elektrik ve homojen manyetik alanları, r_{ik} -i. ve k. elektronlar arasındaki mesafedir.

Hamiltoniyein bu şekli Dirac teorisinden, ışık hızından küçük hızlar için ve bu sırada spinor kısımları gözönüne almamak şartı ile bulunmuştur.

Merkezi alanda elektronlar için spin yörünge karşılıklı etkileri aşağıdaki gibi yazılır :

$$\frac{e\hbar^2}{2m_e^2 c_h^2} \left(\frac{\vec{E}}{r} \right) \vec{s} \cdot \vec{\ell} = L, \quad (2.4)$$

Bu ifadenin matematiksel hesaplaması aşağıdaki gibi olur ve L ile gösterilir. Spin yörünge karşılıklı etkisini şöyle de yazabiliriz.

$$\sum L_i \propto \ell_i, \quad (2.5)$$

Burada $\hbar \vec{\ell}$, $\vec{r} \times \vec{p}$ hareket miktarının yörünge momentini gösterir.

$\vec{A}$ potansiyeli simetrik olan bir hesaplama sisteminde çalıştığımızı kabul edelim, yani

$$\vec{A} = \frac{1}{2} \vec{H} \times \vec{r}. \quad (2.6)$$

Koordinat başlangıcı olarak hareket etmeyen çekirdek kabul edilir. Teorinin sonucunun hesaplama sistemine bağlı olmadığını kaydedelim. Söylenenlere uygun olarak, elektronun kinetik enerjisi aşağıdaki gibi yazılır:

$$\frac{1}{2m_e} (\vec{p} + \frac{e\vec{A}}{c_h})^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + \frac{e}{2m_e c_h} \vec{H} \cdot \vec{r} \times \vec{p} + \frac{e^2}{8m_e c_h^2} (\vec{H} \times \vec{r})^2 = \frac{\vec{p}^2}{2m_e} + \beta_b \vec{\ell} \cdot \vec{H} + \frac{e^2}{8m_e c_h^2} (\vec{H} \times \vec{r})^2 \quad (2.7)$$

buradan,

$$H = \left[\sum_i \left(\frac{\vec{p}_i^2}{2m_e} - \frac{ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{r_{ik}} \right] + [V] + \text{spin - orbital karşılıklı etkiye uygun kısım} + \left[\beta_b \vec{H}(\vec{L} + 2\vec{S}) \right] + \left[\frac{e^2}{8m_e c_h^2} \sum_i (\vec{H} \times \vec{r}_i)^2 \right] + \text{küçük değerli kısım} \quad (2.8)$$

burada $\vec{L} = \sum_i \vec{\ell}_i$, $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ 'dir.

H Hamiltoniyeni $H_1, H_2, H_3, H_4, H_5, H_6$ şeklinde birkaç kısma bölünürse daha kolay olur. H_1 -kısımı serbest iyon için spine bağlı olmayan bir kısımdır ve çoğu hallerde bu hamiltoniye'nin temel kısmıdır, H_2 -kısımı komşu atomların elektrostatik alanı sonucunda olan potansiyel enerjidir ve kristal içi alanı adlanır. H_4, H_5 -dışarı magnetik alanla farklı karşılıklı etkilerin enerjisidir ve H_4 'e "Zeeman kısmı" denir:

$$H_4 = \beta_b \vec{H}(\vec{L} + 2\vec{S}), \quad (2.9)$$

H_5 ise diamanyetik özellikleri gösterir,

$$H_5 = \frac{e^2}{8m_e c_h^2} \sum_i (\vec{H} \times \vec{r}_i)^2 \quad (2.10)$$

Manyetik moment operatörü, Hamilton operatörünün manyetik alana göre diferansiyelini alarak bulunur, yani

$$\vec{\mu} = -\frac{\partial \vec{E}}{\partial \vec{H}} = -\beta_b (\vec{L} + 2\vec{S}) - \frac{e^2}{4m_e c_h^2} \sum_i \left[\vec{r}_i^2 \vec{H} - (\vec{r}_i \vec{H}) \vec{r}_i \right] \quad (2.11)$$

Bu ifadede birinci kısım dış alan olmadığında moment değeridir; ikinci kısım ise $\vec{H}$ ile orantılı, induksiyon momentidir. Elektronun orbital momenti $-e \vec{r} \times \vec{v} / 2c_h$, $-\beta_b \vec{\ell} = -e \vec{r} \times \vec{p} / 2m_e c_h$ ifadesinden ikinci kısım kadar fark eder, çünkü $m_e \vec{v} = \vec{p} + e \vec{A} / c_h$ 'dir. Eğer $\vec{H}$ alanı Oz eksenini doğrultusunda ise o zaman "diamanyetik" kısım momentinin ifadesinde Oz boyu aşağıdaki bileşene eşit olur:

$$-\frac{e^2}{4m_e c_h^2} (x^2 + y^2) H_z \quad (2.12)$$

Bu kısım da dik bileşene sahiptir ve xz ve yz ile orantılıdır. $-\beta_b (\vec{L} + 2\vec{S})$ kısmı paramanyetik özellikleri yansıtan özel momenttir ($H=0$ için).

Hamiltoniye'nin bu kısımlarını bunların etkinliğine göre aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz:

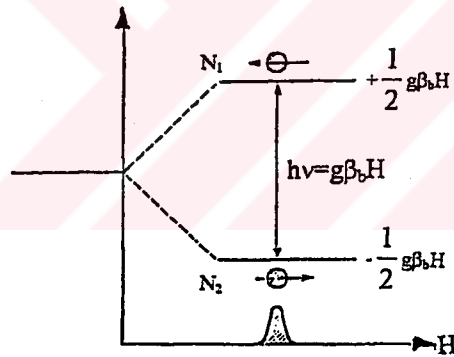
1. Serbest iyonun spine bağlı olmayan kısmının enerjisi, 10^5 cm^{-1} ,
2. Kristalin içindeki elektrik, manyetik vb. alanların enerjisi, 10^4 cm^{-1} ,
3. Spin-orbital karşılıklı etkiler, 10^2 cm^{-1} ,
4. "Zeeman olayı", 1 cm^{-1} ,
5. Diamanyetizm, 10^{-4} cm^{-1} .

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 momenti 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-Hamiltoniye şeklinde olan Hamiltoniyenden yararlanılır.

Bu çalışmada, fibril biyopolimerlerde (ipek fibroini ve yün keratini) spin rezonansı çalışmalarının sonuçları verilecektir. Burada, serbest radikaller için $l=0$ seviyesi diğer seviyelerden çok uzakta olduğu için hamiltoniyende olan bütün ek kısımları gözönüne almayabiliriz ve spin $\pm \frac{1}{2}$ hali için, spin rezonansı şartı $h\nu=g\beta_b H$ olur.

Bu hal için enerji seviyesinin parçalanması şekil 2.1'de gösterilmiştir. Burada H gauss ile ifade edilen dış manyetik alandır. Çağdaş spektrometreler ~ 9000 MHz de çalışmaktadır.

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 yapıli spektrum denir. Paramanyetik parçacığın nüklear çekirdek spinleri varsa, elektronun enerji seviyeleri elektron-nüklear spinlerinin karşılıklı etkileri nedeniyle daha fazla seviyelere ayrılır, spektrum daha karmaşıklaşır ve süper aşırı ince yapı oluşur.



Şekil 2.1 ESR'ın gözlenme şartı(dış manyetik alanın etkisi ile çiftleşmemiş elektronların enerji seviyeleri parçalanır. Rezonans şartı $h\nu=g\beta_b H$; serbest elektronlar için $\nu=2.8 \times 10^6$ Hz)
[42]

Spin rezonansı spektrumunun bazı parametreleri maddenin yapısına, çiftleşmemiş elektronların lokalleştiği atom ve moleküler gruplara, bunların çevresine v.s... bağlıdır, yani bu parametreleri ölçmekle maddenin özellikleri hakkında önemli bilgiler alınabilir. Bu parametrelerden en önemlileri spektrum çizgisinin şiddeti(I), çizgi genişliği(yutulma spektrumu için çizginin diferansiyel şekli için ise pik-pik eni- ΔH veya ΔH_m), g-faktör, aşırı ince yapı ve çizgi şekli(Lorentz yada Gauss şekli)'dir.

g-faktör yukarıda söylediğimiz Landé faktöründen farklıdır, çünkü çiftleşmemiş elektron çevresinde olan diğer elektronlarla, nükleer spinleri ile v.s. karşılıklı etkidedir. Bu faktörün incelenmesi çiftleşmemiş spin etrafında olan yapı hakkında önemli bilgi verir. Çizginin şekli ve genişliği çiftleşmemiş elektronlarla lokalleşen kısımların(polimerler için zincir kırılmaları, paramanyetik katkılar, manyetik aşırı bileşimler v.s...) kimyasal yapısı, serbest radikalli oksitleşme olayları, polimerizasyon ve yıpranma mekanizmaları v.s... hakkında önemli bilgi verir. Diğer taraftan, eğer polimerde serbest radikallerin konsantrasyonu ve konsantrasyonun değişimi tayin edilirse, o zaman polimerin yıpranma hızı, yukarıda söylendiği gibi dinamik-mekanik özelliklerinin kötüleşmesini v.s... incelenebilir.

İncelenen örnek, rezonatorun manyetik alanına dahil edilir ve ESR spektrumu kaydedilir. Paramanyetik parçacıkların konsantrasyonu aşağıdaki denklemle bulunur [14] :

$$N = N_0 \frac{I (\Delta H_m)^2}{I_0 (\Delta H_{om})^2} , \quad (2.13)$$

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

2.1.2 Polimerin yıpranma mekanizmaları ve dinamik-mekanik özelliklerini ölçme yöntemleri

Cisimlerin spesifik özellikleri olarak belirlenen istikrar özellikleri hakkında birçok teori geliştirilmiş, bunlar birbirini çürütmemiş, birbirini tamamlamıştır. Katı cisimlerin istikrarını değerlendiren ilk yöntem istikrarın teorik hesaplanması($\sigma_{\text{teorik hesaplama}}$) yöntemi olmuştur. Ayrıca, araştırmacılar uygun maddenin kristal örgüsünün enerji değerini kullanarak kırılma dayanıklılığını hesaplamışlardır. Fakat, bulunan teorik istikrar değerleri deneysel değerlerden çok büyük çıkmıştır, örneğin yemek tuzu(NaCl) için $19.6 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ bulunmuştur ve bu gerçek değer olan $5.2 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ 'den 400 kez fazladır. Teorik hesaplama yönteminde malzemedeki kusur gözönüne alınmamıştır. 1920'lerde Griffith [18, 98] tarafından camlar için yıpranma ve parçalanma teorisi verilmiştir ve bu teorinin diğer yapıları cisimlere de ait olabileceği belirlenmiştir. Griffith'in teorisine göre istenilen maddelerde kusurlu yapı mevcuttur ve bundan dolayı teorik ve deneysel sonuçlar önemli ölçüde farklı olur. Griffith'in düşüncesine

göre çatlağın uzunluğu küçük olduğunda parçalayıcı gerilimin değeri büyük olur. Bu sırada çatlağın sonundaki gerilim örnekteki ortalama gerilimden büyük olduğunda yani çatlak sonunda gerilimin toplanması durumunda malzemenin parçalanması (kırılması) oluşur. Bundan sonraki bir dizi deneysel sonuçlar, Griffith'in maddenin parçalanması sürecinde çatlakların rolü teorisini kanıtladı. Griffith aynı zamanda istikrarın yüzey enerjisine bağlılığını belirledi:

$$\sigma_{\text{parçalanma}} = \sqrt{2E\gamma / \pi\ell} , \quad (2.14)$$

burada E-Young modülü ya da esneklik modülü, ℓ -çatlağın uzunluğu, γ -parçalanma yüzeyinin birim alanını oluşturmak için gerekli olan enerjidir. Bu denklem anorganik camlar için net olarak uyarlanır, fakat diğer malzemeler için, özellikle polimerler için önemli sapmalar olabilir. Deneysel ve teorik olarak bulunmuş yüzey enerjileri (γ) birbirinden önemli ölçüde farklıdır. Bunun nedeni, hesaplama sırasında mecburi ve yüksek esneklik deformasyonlarının gözönüne alınmaması, polimerlerin ve diğer malzemelerinin deformasyonunun relaksasyon karakterinin gözönüne alınmamasıdır. Neticede Griffith teorisinin önemli dezavantajı, hesaplamalarda yalnız tek tip deformasyonu, yani esnek deformasyonu gözönüne alması diğer mekanik kayıpları ve sürecin zamana bağlılığını gözönüne almamasıdır.

Maddenin istikrar özellikleri hakkındaki teorik gelişmenin sonraki aşaması istatistik teorisinin gelişmesi ile olmuştur. Bu teoride katı cisim, kusurlar dağıtılmış sürekli bir ortam gibi düşünülür. Bu kusurların dağılımı homojen değildir ve bunlar hem cismin hacminde hem de yüzeyinde düzgün dağılmamıştır, sonuçta örneğin parçalanması en "etkili" kusurlarda oluşur. Bundan dolayı aynı bir tür polimer için örneklerin istikrar özelliklerinde büyük farklılıklar gözlenir, bu da incelenen malzemenin yapısının farklılığı nedeniyledir.

Bu düşüncelere dayanarak istikrar özelliklerinin istatistik teorisi geliştirilmiştir [3, 47, 101, 111, 119, 120]. Bu teorisin temel anlamı aynı tür cisimlerde bile, farklı doğada ve farklı derecede tehlikeye sahip kusurların mevcut olmasıdır. O zaman aynı maddenin incelenen örnekleri, farklı tehlikedeki kusurlara sahiptirler. Örneğin istikrar, en tehlikeli kusurla tayin edilir.

Bu teoriyi incelemeden önce yıpranma ve parçalanma mekanizmalarında kullanılan bazı önemli terimleri açıklayalım: İlk önceki incelemelerde deformasyon eğrilerinden parçalanma

geriliminin değeri olarak polimer örneğinin kırılma anındaki "sınır gerilimi" bulunur. Bu terim polimer örneğinin bütünlüğünün veya sürekliliğinin kaybolmasına neden olan(kırılma ve kopma) normal ya da teğet geriliminin kritik(sınır) değerini gözönüne alır, bundan düşük gerilimlerde parçalanma oluşmaz.

Yukarıda söylendiği gibi, parçalanma sürecinin karakterine bu tür bakış doğru değildir, çünkü çok küçük gerilimlerde bile yük büyük hızla ve uzun süreli etki ettiği zaman madde parçalanır. Bu ise parçalanma mukavemetinin yükün etki süresine bağlılığını gösterir.

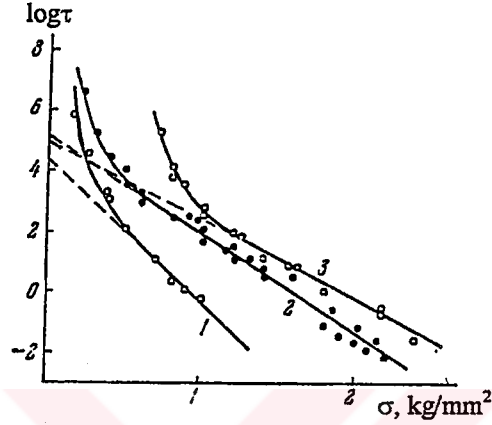
Statik yükleme süresinde istikrarın zamana bağlılığına malzemenin statik yorulması, dinamik yük etki ederken istikrarın zamana bağlılığına ise malzemenin dinamik yorulması denir. Çoğu zaman bu iki terim birleştirilerek genelde "malzemenin yorulması" olarak adlandırılır ve bütün malzemele.in deformasyonu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

Dayanıklılık, örneğe yükün etki etme anından onun kırılması anına kadar olan süreye denir. Bu, bütün malzemelerin istikrar özelliklerinin temel karakteristiğidir. Dayanıklılığının kullanılma şartlarına bağlılığını incelemek parçalanma sürecinin fiziksel özelliklerini araştırmak gerekir. Polimer malzemelerinin dayanıklılığının sistematik incelenmesi Zhourkov ve çalışma arkadaşları [3, 47, 101, 111, 119, 120] tarafından yapılmıştır. İlk deneyler polimer malzemelerinin statik yükleme şartlarındaki dayanıklılığına aittir. Yükleme gerilimi öyle seçilmeli ki incelenen malzemelerin dayanıklılığı 10^5 - 10^{10} arasında değişmelidir. Bu deneylerden dayanıklılığın (τ) logaritmasının gerilime bağlılığının

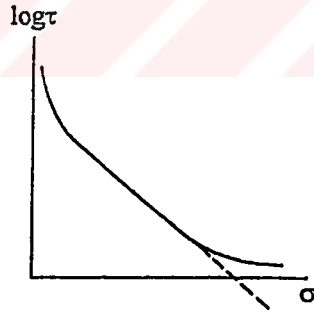
$$\tau = Ae^{-\alpha\sigma_p}, \quad (2.15)$$

denklemleri ile tayin edilen bir doğru olduğu belirlenmiştir. Burada σ_p -parçalayıcı gerilim; A ve α maddenin doğasına bağlı olan sabitlerdir. Görüldüğü gibi, bu deneyler Griffith teorisinden bulunmuş denkleme uygundur ve bu teorisinin dezavantajlarını daha önce açıkladık. Diğer taraftan, $\sigma \rightarrow 0$ olduğunda (küçük yüklerde) doğru kesin olarak yukarı eğilir ve asimtotik olarak ordinat eksenine yaklaşan bir eğriye çevrilir(Şekil 2.2). Bu tabii haldir, çünkü aksi takdirde dış gerilim olmadığında cisim kendi kendine parçalanabilir ki bu da doğru değildir. Çok miktarda deneyler bunu kanıtlamış ve bütün malzemeler için bunun doğru olduğu gösterilmiştir. Bu tür eğim yüksek gerilimlerde de oluşmalıdır. Çünkü katı cisimlerde esnek dalgaların taşınma hızı sınırlıdır(Şekil 2.3). Yukarıda söylenenlere rağmen, büyük bir gerilim

aralığında, çok küçük ve çok büyük gerilim değerleri dışında, $\log \tau - f(\sigma)$ bağılılığı doğrusal olarak kalır ve polimer fiziğinde deneyler bu aralıkta yapılır. Ayrıca, yıpranma ve parçalanmanın fiziksel doğasının analizi yapılır. Bu çalışmada bütün deneyler ve yıpranma mekanizmaları bu doğru orantılılık aralığında incelenecektir. Yukarıdaki (2.15) nolu denklem bu şekilde önce Aleksandrov ve Zhourkov tarafından verilmiş ve yukarıda belirtilen çağdaş haline (2.16 denklemi) Zhourkov tarafından getirilmiştir.

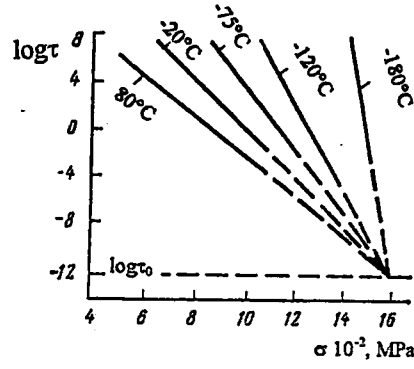


Şekil 2.2 Küçük yük aralığında $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağılılığı 1) AgCl-200°C, 2) Al-400°C, 3) PMMA-70°C [109]



Şekil 2.3 Sabit sıcaklıkta $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağılılığı [109]

Dayanıklılığın gerilime lineer bağılılığı çok geniş sıcaklık aralığında geçerlidir (Şekil 2.4). Sıcaklık düşük oldukça doğrunun eğimi büyük olur, yani A ve α 'nın değerleri daha büyük olur. Şekil 2.4'dan görüldüğü gibi, $\log \tau = f(\sigma)$ bağılılığı çok küçük sıcaklıklarda kesin olarak bir doğru ile ifade edilir. Yani, σ 'nın çok küçük değişimleri $\log \tau$ 'yu çok büyük astronomik değerlerine getirir. Kırılmanın ani olarak oluştuğu farzedilir; bundan dolayı istikrar sınırı ve kritik parçalanma düşünceleri meydana çıkmıştır.



Şekil 2.4 Farklı sıcaklıklarda kapron için $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağılılığı [109]

Çok sayıda deneysel incelemelerin sonucunda Zhoukov yıpranma ve parçalanma sürecinin kinetik (yani sıcaklığa ve zamana bağlı) süreç olduğunu söylemiş ve parçalanma gerilimi (σ), yük altında olan malzemenin dayanıklılığı (τ -yaşama süresi) ve mutlak sıcaklık (T) arasındaki ilişkiyi gösteren aşağıdaki denklemi yazmıştır :

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT}} \quad (2.16)$$

Burada U_0 -kimyasal bağın kırılma aktivasyon enerjisi, τ_0 -atomların denge durumu etrafında titreşim periyodu ve γ -yapıya bağlı olan parametredir. (2.16) denklemi Zhoukov denklemi olarak adlanır ve $A = \tau_0 e^{U_0/kT}$ ve $\alpha = \gamma/kT$ olursa (2.15) denkleminde dönüşür. (2.16) denklemi sadece deneysel ilişkiyi göstermez, aynı zamanda derin bir fiziksel anlama da sahiptir. Gerçekten de bu denklemi,

$$\tau_{\text{efektif}} \approx \frac{1}{\nu_0} e^{\Delta U/kT}, \quad (2.17)$$

Boltzmann-Frenkel denklemi ile karşılaştırdığımızda bu anlam tam olarak açıklanmaktadır. (2.17) denkleminde τ_{efektif} -keyfi aktivasyon süreçlerinin efektif süresi, yani atomların aktivasyon engelini aşması için gerekli olan süredir; ν_0 -katı cisimlerde atomların denge durumu etrafında sıcaklık titreşimlerinin frekansıdır ve 10^{13} s^{-1} 'e eşittir; kT -bu tür sıcaklık titreşimlerinin ortalama enerjisidir; ΔU -ise atomlar arasındaki karşılıklı etkilere bağlı olan potansiyel kuyusudur.

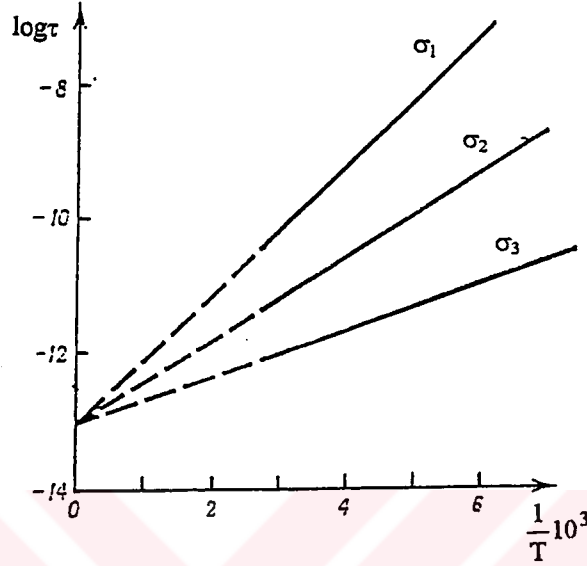
Aktivasyon engellerini bütün atomlar değil, yalnız $kT \gg \Delta U$ olan atomlar, yani fazla kinetik enerjiye veya sıcaklık enerjisinin atomlarda homojen dağılmaması nedeniyle olan "Fluktuasyon enerjisine" sahip olan atomlar aşabilir.

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

Neticede, Aleksandrov ve Zhourkov'un teorisi genelde termofluktuasyon teori olup ve yıpranma ve parçalanma süreci bu teoriye göre kinetik bir süreçtir, yani zamana ve sıcaklığa bağlı bir süreçtir. Bu teoriden önce ve sonra bazı teoriler meydana çıkmış, bu teoriler Griffith-Aleksandrov-Zhourkov teorisini çürütmemiş, tersine, onun bir dalı gibi bu teoriyi doğrulayarak geliştirmiştir. Örneğin, Eyring [38] 'in sel teorisinde de moleküllerin bir durumdan diğer duruma sıçrayışla geçmesi ve yalnız sıcaklığa bağlı "uyarılmış" durumlardan geçmenin mümkün olabileceği gösterilmiştir. Tobolsky [110] Eyring'in teorisini geliştirmiş ve gerilimin bir eksen boyunca etki ettiği hali incelemiştir. Bu iki teori yukarıda söylenilen Griffith-Aleksandrov-Zhourkov teorisinin temeli olmuştur. Zhourkov ve diğerleri ile aynı zamanda Bueche [15-17] polimerlerin ve metallerin parçalanmasında ana kimyasal bağların kırılmasının en önemli rol oynadığını göstermiş ve camsı geçiş sıcaklığından düşük sıcaklıklarda bazı maddeler için yukarıdaki denklemin geçerliliğini kanıtlamışlardır. Bir kaç yıl sonra Hsiao ve Kausch [47] yönlendirilmiş polimerler için bu teoriyi yeniden geliştirmiş ve Zhourkov ve Bueche'nin kinetik kavramı ile ve Hsiao'nun [41, 45, 46] anizotrop katı cisimlerin deformasyon teorisini birleştirmiştir. Fakat bu teoride moleküllerarası karşılıklı etkiler gözönüne alınmamış ve yalnız mekaniksel özelliklerin yönelim ve bir eksenli esnek elementlerin özelliklerine bağlı olduğu kabul edilmiştir.

Polimerlerin yıpranma ve parçalanma süreçlerinin izahı için olan teorilerin bir kaçını kısaca gözden geçirdik. Fakat, çağdaş polimer fiziğinde yine de Zhourkov'un yukarıda açıklanmış termofluktuasyon kinetik teorisi daha çok geçerlidir. Bu sebepten biz (2.16) denklemini kullanacağız. Bu denklemdaki parametrelerin fiziksel anlamlarını aşağıda geniş olarak inceleyelim:

Genelde polimerlerin istikrar parametrelerinin bulunması için polimer örneklerinin farklı gerilim ve sıcaklıklardaki dayanıklılığı incelenir. Aynı zamanda, $\log \tau$ 'nın σ 'ya bağılılığı da araştırılır (Şekil 2.4). $\log \tau$ 'nın $1/T$ 'ye bağılılığını incelerken bir seri doğru çizgi elde edilir ve bunlar extrapole edildiğinde ordinat ekseninde yerleşen "kutup" denilen noktada kesişirler (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Farklı σ değerleri için ($\sigma_1 < \sigma_2 < \sigma_3$), $\log \tau$ 'nın sıcaklığın tersi ile değişiminin incelenmesi [109]

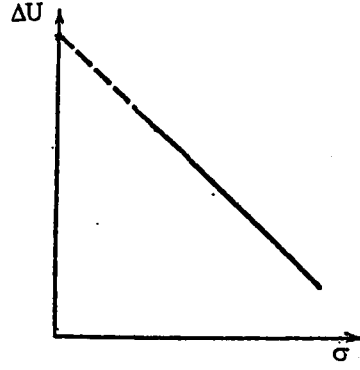
Gerçekten de bu doğru çizgilerin denklemi (2.16) denkleminin logaritması alınarak bulunabilir,

$$\log \tau = \log \tau_0 + \frac{U_0 - \gamma \sigma}{2.303 k} \frac{1}{T}, \quad (2.18)$$

$\log \tau_0$ -bu doğruların ordinat eksenini kestiği değerdir ve gerçekten yukarıda söylenilen değeri verir ($\log \tau_0 = -13$; $\tau_0 = 10^{-13} s$ ve $\nu_0 = 10^{13} s^{-1}$). Bu doğru çizgilerin tanjantına göre ΔU 'yu bulabiliriz (bunun değeri σ küçük oldukça daha büyük olur).

$$\Delta U = U_0 - \gamma \sigma \quad (2.19)$$

denklemden belli olduğu gibi, ΔU 'nun σ 'ya bağılılığı da bir doğru olacaktır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6 Kırılmanın ilk aktivasyon enerjisini bulmak için kullanılan ΔU 'nun σ 'ya bağılılığı
[109]

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

İstikrar parametrelerinden olan γ 'nın fiziksel anlamı aşağıdaki gibi açıklanabilir: $\gamma\sigma$ cismin kırılması sırasında dış kuvvetlerin yaptığı iştir. Eğer, atomlar arasındaki bağın kırılması, onların merkezleri arasındaki mesafe iki kat olduğunda (yani atomlar onların çapları mesafesine (ℓ) ayrıldığında) meydana gelirse, bu sırada kırılmaya harcanan iş

$$\gamma \sigma = f_a \ell, \quad (2.20)$$

burada f_a - her bir atomu etkileyen kuvvettir.

Eğer yük kesit alanında olan bütün atomlar arasında homojen dağılmışsa, o zaman her atoma etkileyen kuvvet $\sim \sigma \ell^2$ olur. Bu sırada

$$\gamma \approx \ell^3 \approx V_a, \quad (2.21)$$

Burada V_a - atomun hacmidir.

Gerçektende γ 'nın birimi hacim birimidir, çünkü U_0 (N.m) ile, σ ise Pa ile ölçülür. γ 'nın farklı malzemeler için değeri V_a 'dan 10-100 defa büyük olabilir. Bu yükün maddede homojen

olmayan dağılımını gösterir. Kırılma yerlerinde etkili olan yük cisimdeki ortalama yükten önemli derecede büyüktür. Bunun neticesinde γ/V_a "yüksek gerilimler parametresi" olarak adlanır. Bu tür yüksek gerilimler gerçek katı cisimlerde her zaman mevcut olan homojensiz olmaya bağlıdır. Bu homojensizlikler atom ve atomlararası mesafelerden önemli ölçüde büyük olabilir ve bundan dolayı buna aşırı atom veya aşırı molekül kategorisine ait parametre denilir.

Neticede γ parametresi cismin yapısı ile ilişkilidir ve değeri, örneğin ısı işlemi, yönelim(oryantasyon), plastifikasyon v.s... süresinde malzeme yapısının değişmesi ile değişir. Buna göre γ yapıya hassas parametre olarak adlandırılır. Eğer (2.16) denklemini $\sigma_{\text{parçalanma}}$ 'ya göre çözersek aşağıdaki sonucu buluruz:

$$\sigma_p = \frac{U_0}{\gamma} \left(1 - \frac{RT}{U_0} \ln \frac{\tau}{\tau_0}\right), \quad (2.22)$$

bu bağıntıdan, U_0 ve γ 'nın kırılma gerilimine etkisi açıklanır: U_0 , bağ kırılma aktivasyon enerjisi büyük oldukça $\sigma_{\text{parçalanma}}$ daha büyük olur; cismin yapısı mükemmel olduğunda ve bu yapıda yük homojen dağıldığında γ daha küçük ve $\sigma_{\text{parçalanma}}$ daha büyük olur.

(2.16) denklemini birçok polimer için geçerlidir. Fakat sıcaklık ve gerilim aralığını büyüttüğümüz zaman, özellikle, deformasyon sırasında yönelen ve yapısı değişen polimerler için bu denklemden önemli sapmalar olur. Bu sapmalar, örneğin, kutup noktasının kayması(yani 10^{-12} - 10^{-13} s'den kayması), bazı hallerde ise $\log \tau = f(\sigma_{\text{parçalanma}})$ doğrusal değil eğrisel olması, bazen de bu çizgilerde kırılma eğim noktalarının olması gibi karakteristiktir. Bu sapmalar hem T_c 'den düşük ve hem de yüksek sıcaklıklarda oluşabilir. Örneğin bu denklem reçineler için geçerli değildir.

Yukarıdaki bilgilerle polimer malzemelerinin istikrar özelliklerinin zamana bağlılığı açıklanır. Bundan dolayı istikrar sınırı, parçalayıcı gerilim v.s... gibi terimler tam olarak geçerli değildir(semboliktir). Neticede, polimer örneğinin hangi süreden sonra parçalanacağını söylemeden polimerin hangi yüke dayanır sorusuna cevap vermek imkansızdır. O halde, parçalayıcı makinalarda polimer testleri yapılırken parçalayıcı gerilim nedir? Testler sırasında polimer örneğinde gerilim yavaş yavaş artar, neticede (2.16) denklemine göre dayanıklılık

exponansiyel olarak azalır. Malzemenin τ dayanıklılığı testin süresi ile eşdeğer olduğunda örnek parçalanır, kırılır. Bu açıklamadan iki sorun ortaya çıkar: 1-parçalanmanın karakteri; 2-kırılan bağların doğası. Kısaca bu iki sorunu inceleyelim: Yapısı ve özellikleri önemli ölçüde farklı olan çok sayıda malzemelerin dayanıklılığın sistematik öğrenilmesi ve istikrar parametreleri olan U_0 , γ ve τ_0 'ın tayin edilmesi, parçalanmanın kinetik karakterli olmasını ve istikrarın termofluktuasyon teorisinin oluşmasını sağladı. Dayanıklılığın gerilime bağlılığından açıkça görülür ki parçalanma zamana bağlı, yani belli bir hızla oluşan süreçtir ve dayanıklılık parçalanma sürecinin hızının ortalama değeri ile ters orantılıdır. Diğer taraftan (2.16) denkleminde görüldüğü gibi dayanıklılık hem gerilim hem de sıcaklığa aynı şekilde bağlıdır. Yani her iki parametre exponenta üzerinde olan parametredir. Bu, yıpranma ve parçalanma sürecinde sıcaklık enerjisinin özellikle, fluktuasyonun önemli olduğunu açıklar. Yani sıcaklık fluktuasyonları kırılma bağ enerjisinden büyük olduğunda bu yerde bağ kırılması ortaya çıkar. Dışarıdan etkileyen gerilim ise bu fluktuasyonların belli bir yönde toplanmasına ve kırılma aktivasyon enerjisinin azalmasına neden olur.

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

Dayanıklılık değerlerinde kullanarak hesaplanan U_0 polimerler için 120-220 kJ/mol, yani kimyasal reaksiyonların aktivasyon enerjilerine yakındır. Çoğu durumda bu değerler polimerlerdeki yapı değişmelerine bağlı değildir, fakat moleküllerarası karşılıklı etkilerin değişimine bağlıdır. Buradan şöyle bir sonuç ortaya çıkar ki, önce kimyasal bağlar gerilimlerin etkisi ile gerilir sonra termik fluktuasyonu ile bu bağlar kırılır. Bu sonuç bazı yöntemlerle (IR Spektroskopisi, ESR, kütle spektroskopisi v.s...) kanıtlanmıştır. Bu deneylerde termoparçalanma için karakteristik olan süreçler, serbest radikallerin oluşması ve bunun sonucunda oksitleşme süreçlerinin şiddetlenmesi olarak gözlenmiştir.

Diğer taraftan, polimerin istikrar özellikleri yalnız atom ve zincirler arasındaki kimyasal bağlara değil, zincirler arası karşılıklı etkilere de bağlıdır, bu da yapıya bağlı parametre olan γ 'yı etkiler. Zincirler arası karşılıklı etki kuvvetleri büyük oldukça γ küçük olur ve yukarıdaki denklemlere göre σ daha büyük olur. Zincirlerarası karşılıklı etki kuvvetleri ise

zincire ait olan atomların doğası ve zincirler arası mesafelere, yani bu zincirlerin istiflenmesine bağlıdır. Sonuncu faktör en önemlisidir, çünkü zincirler arası mesafe arttıkça zincirler arası karşılıklı etki enerjisi kesin olarak azalır. Bundan dolayı, yüksek istikrar özelliklerinin iyi olması için makromoleküllerin sık istiflenmesi gerekir. Bu tür istiflenme sırasında zincirler o kadar uzun olur ve sık yerleşirler ki, zincirler arası kuvvetler ana zincirdeki bağ kuvvetlerinden çok büyük olabilir ve yönlenmiş polimerlerde ilk önce ana zincirdeki bağlar kırılır. Fakat eğer polimer deformasyon sürecinde yönlenmemişse, özellikle polimerlerin yüksek esneklik durumunda, aynı zamanda hem deformasyon hem de parçalanma oluşur ve bu durum örneğin bir kısmının diğer kısmına göre kaymasına neden olur. Sonuçta hem kimyasal hem de moleküller arası bağlar kırılabilir. Neticede, bütün hallerde polimerin yıpranması ve parçalanması sırasında hangi bağların kırılabileceğini net olarak söylemek imkansızdır. Her bir özel durumda yukarıda ifade edilen ölçüleri yapmak ve sonuçları belli teoriler dahilinde incelemek gerekir.

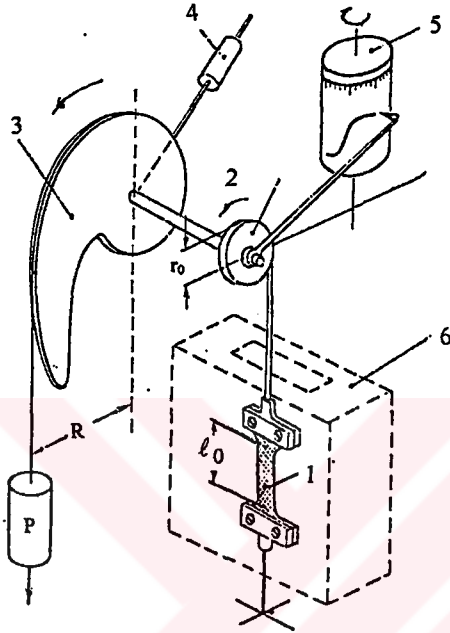
Gerçek katı cisimler için teorik istikrar değeri deneysel bulunmuş değerden yüzlerce defa büyüktür. Bundan dolayı Griffith, gerçek cisimlerin istikrarına yüzeyde olan çatlakların önemli etkisinin olduğunu söylemiştir. Gerçektende Ioffe ve diğerlerinin deneylerinde çatlak olan yüzeyin çözülmesi sonucunda kırılma geriliminin 4 MPa 'dan 1500 MPa'a kadar arttığı gözlenmiştir [109].

Polimer malzemelerinin mekanik etkiler sürecinde çatlamlar gözlenir. Bu çatlama, genelde en gerilmiş yerlerde, örneğin, birleştirmeyerlerinde gözlenir. Yüzeyde bu tür çok miktarda küçük çatlaklar oluşursa o zaman bunlar ışını hem yansıtır hem de saçar. Bu sırada yüzey bulanıklaşır ve gümüş rengini alır, buna göre de bu çatlaklara "Gümüş çatlakları " denir. Bu çatlaklar hem yüzeyde hem de hacimde oluşur ve bunlarda gerilmiş bağların kırılma olasılığı $e^{(U_0 - \gamma\sigma)/kT}$ 'ye eşittir ve amorf kısımlarda daha fazladır [109].

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

Polimer malzemelerinin yük altında dayanıklılığının ölçülmesi için: hem etkileyen çekici gerilim hem de sıcaklık, ölçüler süresinde sabit kalmalıdır. Gerilimin sabitliğini sağlamak önemlidir. Çünkü büyük deformasyonlara sahip olan yumuşak malzemeler için çekme

sırasında örneğin kesit alanı önemli derecede küçülür neticede, sabit yükde gerçek gerilim gitgide artar. Bu amaç için iki tür mekanizma kullanılır: Archimedes kanununa dayanan yüzen cisim mekanizması ve manivela-tipli mekanizma. İkinci tip mekanizma daha çok kullanılır ve örnek uzarken(otomatik olarak) yük küçülür. Yani manivela mekanizmasında manivelanın kolu örnek uzarken uygun olarak azalır. Böyle mekanizmanın etki prensibi Şekil 2.7'de gösterilen şemaya uygundur.



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

Şekil 2.7 Dayanıklılığı ölçen manivela cihazının şeması [101] .

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

Örneğin homojen deformasyonu için hacim sabit kaldığında(eğer böyle değilse Poisson parametresi 0.5'den farklı olur ve manivelanın profil hesaplaması değişmelidir) örneğin kesit alanı S, bağlı deformasyona bağlı olarak aşağıdaki gibi değişir:

$$S = S_0 \frac{1}{1 + \epsilon}, \quad (2.23)$$

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

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

$$\sigma = \frac{F}{S} = \frac{F}{S_0} (1 + \epsilon) \quad (2.24)$$

denklemini ile artar. Sabit gerilim durumu ise, örnek uzarken kuvvet

$$F(\epsilon) = \frac{F_0}{1 + \epsilon}, \quad (2.25)$$

denklemini uygundur. Manivela mekanizmasına göre polimer örneğine

$$F = P \frac{R}{r_0} \quad (2.26)$$

kuvveti etki eder. Sonuçta, σ 'nın sabit kalması için kol ϵ deformasyonu büyüdükçe

$$R = R_0 \frac{1}{1 + \epsilon}, \quad (2.27)$$

şeklinde azalır. Burada R_0 kolun ilk uzunluğudur. Araştırmacılar [111], (2.27) şartının oluşmasını sağlayan manivelanın polar koordinatlardaki denklemini bulmuşlardır:

$$\rho = \frac{R_0}{1 + \epsilon} \sqrt{1 + \left(\frac{r_0}{\ell_0 (1 + \epsilon)} \right)^2}, \quad (2.28)$$

Burada ℓ_0 örneğin uniform kısmının ilk uzunluğudur.

Test malzemelerinin özelliklerine bağlı olarak cihazın genel parametreleri değiştirilebilir. Örneğin, eğer malzemeler zayıf deformasyona uğrarlarsa ($\epsilon \ll 1$), o zaman r_0 yarıçapı örneğin uzunluğuna eşit kabul edilebilir. Eğer deformasyon büyük ise ($\epsilon \approx 2 - 10$, reçineler ve

plastikler), o zaman r_0 / ℓ_0 parametresi daha büyük olmalıdır. Örneğin, $\varepsilon = 2-3$ olursa, pratik olarak cihazın kolu 270 derece döndürülebilir. Manivela mekanizmasının hassas olması için, kaldıraç kısmının büyüklükleri yeterli büyüklükte olmalıdır. Bundan dolayı R_0 / r_0 5-10 kabul edilebilir. Manivela mekanizması hazır olduktan sonra dikkatle ayarlanmalıdır. Bunun için Şekil 2.7' deki 4 denge yükü keyfi bir denge durumunda olacak şekilde ayarlanmalıdır ve manivelayı döndürürken denge durumunda olmalıdır. Cihazda sıcaklık hücresi vardır ve -196°C 'den +1000°C 'ye kadar ölçü yapılabilir.

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

2.2 Örneklerin Hazırlanması ve Ölçüm Yöntemleri

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

Keratin ise hem albinos tavşanların yününden (beyaz yün) hem de koyun yünlerinden (beyaz ve renkli yünler) alınmıştır. Sonra (2:1) oranında kloroform-metilalkol karışımında 6 saat sürekli karıştırılarak yıkanmıştır ve oda sıcaklığında kurutulmuştur. 4-5 mg kütleli ipek fibroini ve yün keratini iç çapı 2 mm olan kuartz tüplerin dibine yerleştirilmiş ve ESR ölçümleri yapılmıştır. İpek fibroininin bazı ölçümlerinde kuartz tüplerin içinden hava 1.3 N/m² e kadar 20 dakika süresinde havası alınmış ve oksijen alevinde kaynak yapılmıştır. Yün

keratini ölçümlerinde, fibriller hem kavitedeki manyetik alana paralel hem de dikey yerleştirilerek yapılmıştır. Paramanyetik merkezlerin konsantrasyonunun(N) sıcaklığa bağlılığının Curie kanununa uygunluğunu kontrol etmek için ESR ölçümlerinin kinetiği sıvı azot sıcaklığından (77 K) oda sıcaklığına kadar Bruker firmasının ESR cihazıyla yapılmıştır. Karşılaştırma yapabilmek için konsantrasyon her zaman birim kütleyle hesaplanmıştır. Örneklerde nemin miktarı kütle kaybına göre hesaplanmıştır. UV-ışınlanmasında, ışınlama dozu kaynaktan olan mesafe ile karşılaştırılmıştır.

Dinamik-mekanik özellikler yukarıda belirtilen, polimer örneğine bir dış kuvvet etki ederken bunun çapının değişmesi sonucunda kuvveti yani gerilimi (σ) sabit tutan manivela mekanizmasıyla (Şekil 2.7) ölçülmüştür. Deneysel sonuçlar, yukarıda söylenilmiş yöntemlerden $\log\tau=f(\sigma)$; $\log\tau=f(1/T)$ ve $U=f(\sigma)$ grafikleri çizilerek incelenmiş, bu mekanizmanın doğruluğu açısından kırılmanın, ya da parçalanmanın aktivasyon enerjisi (U_0), τ_0 , yapıya hassas parametre (γ) hesaplanmıştır.

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

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

2.3 Deneysel Sonuçlar

2.3.1 Fibril proteinlerde(ipek fibroini ve yün keratini) serbest radikalli süreçlerle dinamik mekanik özelliklerinin karşılaştırılması

2.3.1.1Yün keratininde hem hiçbir dış etki olmadan, hem de UV ve γ ışınlarının etkisiyle oluşan ESR sinyalinin kinetiği ve bu süreçte pigmentin, sıcaklığın ve nemin rolü

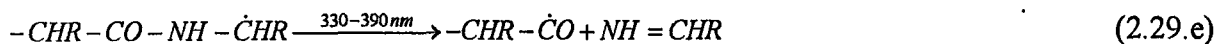
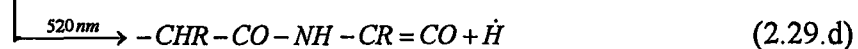
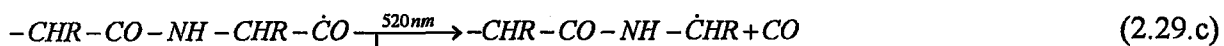
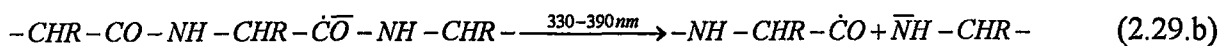
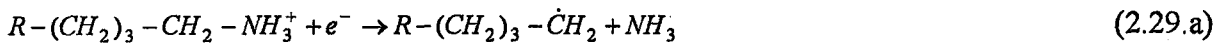
Yukarıda söylenildiği gibi, 77 K'de ışının etkisiyle serbest radikaller oluşur ve sonra bunlar kimyasal reaksiyonlara uğrayarak çeşitli radikaller oluşturur. Bütün (beyaz, kahverengi, gri, siyah v.b.) örneklerde UV ışını etkisi olmadan , oda sıcaklığında ilk defa karmaşık ESR spektrumu gözlenmiştir : düşük manyetik alanlardaki singlet, triplet ve çok güçlü merkezi

singlet (şekil 2.8). 77 K'de UV ışınının etkisinde bırakıldıktan sonra düşük manyetik alanındaki singletin yapısı değişmez, fakat triplet yerine dublet gözlenir (şekil 2.9). İlk iyon radikallerinin bazı sekonder radikallerin reaksiyonları ve doğası iyi incelenmiştir. Protein moleküllerinde UV-ışınlaşma sonucunda oluşan bazı radikallerin doğası araştırılmamıştır. Örneğin, oda ve daha yüksek sıcaklıklarda son serbest radikalli ürünlerin termokararlılığı, ışığın, sıcaklığın ve nemin etkisi altında dönüşümleri incelenmemiştir. Hiçbir dış etkiye maruz kalmayan hem fibril hem de globüler proteinlerde ESR sinyalinin gözlenmesi bizim araştırmalarımıza kadar kaynaklarda yoktur. Yani bu proteinler esasında olan endüstri malzemelerinin (örneğin, ipek, yün, kemikler, adaleler v.s.) işlem ve kullanılma süreçlerinde hammaddenin SR'lerinin sonraki dönüşümleri açısından çok önemlidir. Fibril proteinler özel yapıya sahiptir (amino asit kalıntıları, monomerlerin polipeptid zincirlerinde düzeni ve miktarı, zincirin enine büyüklükleri, uzunluğu v.s.). Diğer taraftan fibril proteinler içeren malzemeler bazı endüstri ürünlerinin temelidir. Globüler proteinlerde SR'ların süreçleri çok iyi incelenmiştir [48-50, 66, 86]. Fibril proteinlerde ise bu süreçlerin incelenmesi Sh.V.Mamedov ve çalışma grubu tarafından 1980'li yıllarda başlamış ve hala devam etmektedir. Bu sırada dünyada ilk defa fibril proteinlerde mekaniksel parçalanma, parçalanmadan sonra oluşan SR'lı süreçler incelenmiş, bunların ortaya çıkma mekanizması araştırılmış, zincirlerin kırılma yerleri gösterilmiş, farklı dalga boylu ışınların etkisi sonucunda SR'lerin dönüşümleri ve bu süreçte sıcaklığın ve nemin etkileri incelenmiştir. Mekaniksel parçalanma sürecinde ilk etki polipeptid zincirindeki C_{α} -C bağının kırılması kanıtlanmıştır [7, 30-35, 59-61, 66]. Sh.V.Mamedov, K.M.L'vov vd. ipek fibroininde UV-ışınlarının etkisi altında oluşan bazı SR'lı süreçleri incelemişlerdir. Fakat hem ipek fibroininde hem de yün keratininde bu serbest radikallere sıcaklığın, nemin etkileri iyi incelenmemiştir. Özellikle bu süreçler yün keratininde çok az incelenmiştir ve pigmentin rolü hiç incelenmemiştir. Bu olayların incelenmesi YTÜ-Fizik Bölümünde devam ettirilmektedir ve bu bölümdeki sonuçlar bizim tarafımızdan elde edilmiştir.

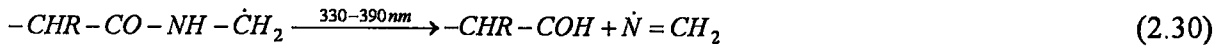
Yukarıda söylediğimiz gibi, geniş manyetik alan aralığında, oda sıcaklığında hiçbir etki olmadan yün keratininde ilk defa çok komponentli karmaşık bir ESR spektrumu gözlenmiştir. Kaynaklarda gözlenilen dubletten farklı olarak oda sıcaklığında beş tür ESR sinyali gözlenmiştir (şekil 2.10): 1) [7, 30-32, 65, 80-86] kaynaklarında gözlenen dublete uygun hem beyaz hem de pigmentli yün keratinindeki $\Delta H_m = 1.1$ mT ve $g = 2.0075$ olan merkezi sinyal [şekil 2.10(1); şekil 2.11(1)]; 2) $\Delta H_m = 2.2$ mT ve $g \approx 2.0562$ olan 'Sülfür' sinyali [şekil 2.10(4); şekil 2.11(4)]; 3) $\Delta H_m = 5$ mT ve $g = 2.1911$ olan sinyal [şekil 2.10(2); şekil 2.11(2)]; 4) çok geniş $\Delta H_m \approx 66.0$ mT ve $g = 2.1575$ olan sinyal [şekil 2.10(3); şekil 2.11(3)]; 5) pigmentli

yün keratininde çok şiddetli $\Delta H_m = 0.6$ mT ve $g=2.0054$ olan sinyal (şekil 2.12). Yün keratininden farklı olarak ipek fibroininde 'sülfür' ve pigmentin merkezi singleti gözlenmemiştir (Şekil.2.13.a-b). Şimdi bu sinyallerin doğasını ayrı ayrı inceleyelim. Bu inceleme için fibril proteinlerde mekanik parçalanma ve UV- etkisi altında oluşan serbest radikalli süreçlerin sonuçları hakkındaki [7, 30-32, 65, 84] yayınlardan yararlanalım Bu incelemelere göre radikallerin rekombinasyonu merdivenli şekilde oluşur (büyük ve küçük hızla) ve hızlı rekombinasyon malzemenin erime yada camsı geçit sıcaklıklarında hem de polimorf geçişlerin sıcaklık aralıklarında oluşur. Bu sırada kristal örgüsü gevşer ve şiddetli difüzyon meydana gelir. Bazı hallerde radikallerin rekombinasyonu söylenilmiş sıcaklıklardan da düşük sıcaklıklarda oluşur. Böylece polimerlerde radikallerin dayanıklılığı bunların fiziksel özelliklerine, özel olarak ikincil yapısına bağlıdır. Örneğin, globüler proteinlerde SR'in rekombinasyonu 133K'den 473K'e kadar, sentetik polipeptidlerde 93K'den 313K' ne kadar olan aralıklarda oluşur. 77K'de UV-ışınlama süresinde meydana çıkan çiftleşmemiş elektronlar enerji seviyeleri iletkenlik bandın altında kalan tuzaklar tarafından kapıldığı farzedilir [66]. Madde ısıtıldığında bu elektronlar tuzaklardan koparak serbest hale geçer ve iletkenlik bandında lokalleşir ve diğer çiftleşmemiş elektronla rekombinasyona uğrar. Kristalin maddelerde, daha uzak mesafede yerleşen radikaller rekombinasyon sürecine katıldığı için bu sıcaklık aralığı da artar [29, 90]. Neticede, merdivenli rekombinasyon sonucunda SR'in bir kısmı belli sıcaklık aralığında yok olur ve diğer kısmı ise kararlı kalır. Hızlı rekombinasyon α -spiralli bölgelerde (kristalin), yavaş rekombinasyon ise α - spirale ait olmayan bölgelerde (amorf bölgelerde) oluşur.

77K'de mekaniksel parçalanma ve UV-ışınlanma sürecinde oluşan SR'lerin meydana çıkması ve foto çevrilmeler hakkındaki bizim sonuçlarımız ve diğer kaynaklardaki sonuçlar, aromatik aminoasit artıklarının iyonlaşması sonucunda serbestleşen elektronların genelde peptid bağlarındaki karbonil gruplarına birleştiği, anyon- radikal oluşturduğu ve sonradan aşağıdaki reaksiyonlarda çevrilmelerinin (çevrilme zincirleri) önemli olduğu gösterilmiştir.



(2.29.e) reaksiyonunda meydana çıkan asil radikaller yeniden (2.29.a)-(2.29.e) reaksiyonlar ile tekrar çevrilebilirler. Bu sırada triptofanla uyarılmış ve glisinin sonunda C olan peptidlerde UV sonucunda oluşan radikallerin foto reaksiyonları iyice öğrenilmiştir. Bu tür örneği ısıtılırken $-NH-\dot{C}HR$ radikalleri bundan önce oluşan $NH=CH_2$ parçacığından hidrojen koparır ve $\dot{N}=CH_2$ radikalini oluşturur. Bu radikalın 77K'de mekaniksel parçalanma sürecinde ipek fibroininde de meydana çıktığı kanıtlanmıştır [68]. Ayrıca bu radikaller 77 K' de fotoreaksiyon sürecinde molekül kopması sonucunda $-NH-\dot{C}H_2$ radikalinden oluşur:



ve (2.29.e) reaksiyonu ile rekabet ediyor. [61]'de $H\dot{C}O$ radikalinin



reaksiyonunda meydana çıktığını göstermiştik. Komponentlerin aşırı ince yapısı(AIY-Hiperfine Structure)12.7 mT olan merkezi spektrum $H\dot{C}O$ radikallere, spektrumun geride kalan kısmı ise (protonlarda AIY'sı 9.0 mT ve azotta 1 mT olan triplet tripleti) $\dot{N}=CH_2$ radikallerine aittir. Bu spektrumun üzerine diğer radikallerin spektrumları da yerleşebilir, fakat küçük ve büyük manyetik alanlarındaki komponentler mutlak gözlenilmelidir. Sonuçta, hem $\dot{N}=CH_2$ hem de $H\dot{C}O$ radikalleri $-NH-\dot{C}HR$ radikallerinden, bunlar ise bütün etkiler altında peptid bağlarında $C_\alpha-C$ bağının kırılması ile meydana çıkar. Dar singlete uygun ($\Delta H_m=1.3\pm0.2$ mT) asil radikalleri $\lambda>520$ nm ışınla ışınlандığında ve ısıtıldığında parçalanır (H ve CO'ya). $\dot{N}=CH_2$ radikallerinin konsantrasyonu ise sıfıra kadar düşer, çünkü aynı zamanda bunlar meydana çıkar.

333-393 K aralığında yün keratinindeki hızlı reaksiyonda iştirak eden radikallerin miktarı artar, yavaş hızlı (yani kristalin bölgelerdeki) reaksiyonda iştirak edenler de ise sabit kalır ve %30' a eşit olur.

Asil radikaller ısıtılırken parçalanarak $-NH-\dot{C}H_2$ radikallerini oluşturur. Aynı zamanda, $-NH-\dot{C}H-CO-$ radikallerinin ise singlet ESR sinyaline ($\Delta H_m\approx1.4$ mT) neden olan fotohassas olmayan radikallerinden oluştuğu bilinmekte fakat bu radikallerin doğası bilinmemektedir.

Yün keratininde serbest radikallerin rekombinasyonu 273 K' de başlar ve 423 K' de biter, bu sırada bütün radikaller reaksiyonda iştirak eder. Yavaş hızlı radikal reaksiyonları 273 K' de başlar 333 K' de biter. Bu sırada bu radikallerin konsantrasyonu 333 K' e kadar artar (%30±3) sıcaklığın sonraki artması süresinde sabit kalır. Hızlı reaksiyonlar 273 K' de başlar, sıcaklık arttıkça bu reaksiyonlarda iştirak eden radikallerin miktarı artar 393 K' den fazla sıcaklıklarda reaksiyonlar biter.

Yukarıda söylenilenleri göz önüne alarak birkaç sonuç yazılabilir: 1) Düşük sıcaklıklarda UV-ışını ve mekanik gerilimin etkisi altında kalan fibril proteinlerde ESR signalinin oda sıcaklığına geçtikçe şekil değişmesine rağmen, ikinci tür radikaller (secondary radicals) hatta 493 K' e gibi kalabilirler; 2) α -spirale dahil olmayan SR'lerin rekombinasyonu daha yavaştır ve yüksek sıcaklıklarda daha kararlıdır.

Sonuç olarak, birinci tipli SR'ler ($\Delta H_m=1.1$ mT ve $g=2.0075$) aşağıdaki gibi meydana çıkar. Önce $C_{\alpha}-C$ bağının kırılması sonucunda $-NH-\dot{C}HR-$ radikaller, bunlardan ise sıcaklık ve UV etkisiyle $-NH-\dot{C}H_2$ ve $H\dot{C}O$ radikaller oluşur. Aynı zamanda fotohassas olmayan diğer radikallerden $-NH-\dot{C}H-CO-$ radikalleri oluşur. Söylediğimiz gibi bütün bu üç radikal 450-490 K'e kadar kararlıdır. Yünün, güneş ışınındaki UV ve infrared (sıcaklık) altında uzun süre aylarca, yıllarca kalarak iki tür reaksiyon oluşturduğu sanılmaktadır: söylediğimiz üç radikalın toplanması ve bunların sıcaklık rekombinasyonu. Denge durumunda oda sıcaklığında bu radikallerin en azından %30-50'si amorf bölgelerde (α -spirale dahil olmayan) kararlıdır. Bu radikallerin toplam sinyalleri ESR merkezi sinyalini ve AIY'sı yaklaşık 12-18 mT olan kenar bileşenleri oluşturur. γ - ve UV-ışınlanma sonucunda girişte söylediğimiz bütün reaksiyonlar oluşur, fakat sonda söylediğimiz üç radikal kararlı kalmaktadır ve oda sıcaklığında sinyalin şiddeti artmalıdır. Gerçekten de beyaz yün keratininde sinyalin şiddeti kesin olarak artar (yaklaşık olarak 2 defa ve daha fazla). Bu artım açık kahve yün keratinine kadar devam eder, koyu kahverengi yün keratininde hiçbir artım yoktur. Siyah yün keratininde ise sinyalin şiddeti 1.7 defa ve daha fazla azalmaktadır. Bu sonuç [7, 30-32, 65, 80-86] yayınlarında bahsedildiği gibi, pigmentin (melaninlerin) ışınlanma sürecinde serbestleşmiş elektronların ve meydana çıkan SR'lerin tuzak(tutucu) rolü oynadığını kanıtlar. Sonuçta bu olay keratini yıpranmadan korur. Diğer taraftan, bu sonuçlar melaninlerin amorf yarıiletkenlerin band teorisine tabi olabildiğini kabul etmemizi sağlar.

(1.3.1) 'de söylediğimiz gibi, yapısında sülfür içeren proteinlerde (1.5) reaksiyonu sonucunda $-R\dot{S}$ radikalleri oluşur, yani ışın ve mekanik etki altında serbestleşen elektronların bir kısmı sülfür atomu üzerine lokalleşir ve parametreleri $\Delta H_m=2.2$ mT ve $g=2.0562$ olan 'Sülfür' sinyali gözlenir ve bundan dolayı bu sinyalin şiddeti değişmelidir. Gerçekten de oda sıcaklığına geçildikçe 'sülfür' sinyalinin şiddeti (1.5-2) defa artar. Yaptığımız deneylerde gözlenen merkezi sinyal melaninlerin sinyalidir. Gerçekten bu sinyalin şiddeti keratinin pigmentlik derecesi arttıkça artar, hem de merkezi sinyalin şiddetinden çok çok güçlü olduğu için onu tam kapsar. Bundan dolayı merkezi sinyalin komponentleri oda sıcaklığında ayırt edilemez. Melaninin sinyali [80-86] kaynaklarında açıklanmıştır. Bu sinyal, ışının etkisi ile hinon→seminon→hidrahinon tipli reaksiyonlarda oluşan semihinon tipli radikallerinden dolayıdır. Bu signal de amorf yarıiletkenler için geliştirilmiş bant teorisine göre izah edilir ve melaninler biyolojik maddenin Brillion Zone iletkenlik bandına yakın güçlü yakalama kabiliyetine sahip bant oluşturur ve serbest radikalleri kaparak zararsızlaştırır. Bu ise biyolojik maddeyi yıpranmadan ve parçalanmadan korur. Gerçekten de yukarıdaki sonuç yani ışının etkisi ile keratinde pigmentlik derecesi arttıkça merkezi sinyalin şiddetinin azalması olayı bunu kanıtlar.

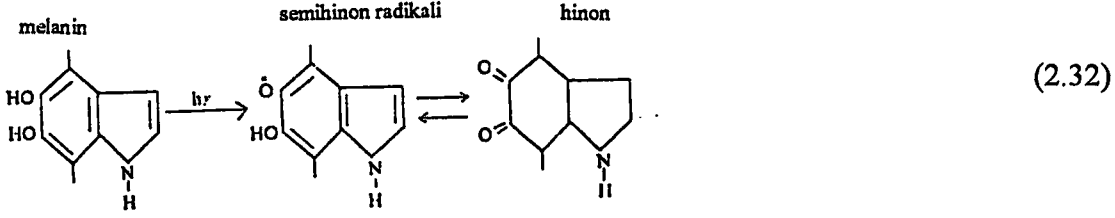
Bazı sinyaller yukarıda söylediğimiz merkezi serbest radikalli sinyalin AIY'larıdır. g-faktörü yaklaşık olarak 2.4644 ve 3.3941 olan iki geniş signal de gözlenilmektedir [Şekil 2.10(5,6), Şekil 2.8(5,6)]. Bu sinyallerin geçiş elementlerine ait olduğu ve bunlar da biyolojik maddede savunma rolü oynadığı düşünülebilir. Gerçekten de, yün fibrilleri rezonatordaki magnetik alana paralel ve dikey olarak koyulduğunda bu sinyallerin hem şekli hem de şiddeti önemli derecede değişir. Yani bu tipli paramagnetik merkezler esasen fibril yönünde yerleşmektedirler ve belli bir biyolojik rol oynar. Bu sonuçlar [80-86] kaynaklarındaki keratinin, dinamik-mekanik özelliklerin değişmesi sonuçları ile de uyum içindedir ve her iki sürecin doğasının aynı olduğu belirlenir.

Keratinin nemliliği arttıkça serbest radikallerin rekombinasyon hızı artar. Yani nem SR yıpranma reaksiyonlarını hızlandırır. Diğer taraftan, polimer sistemlerinde pigmentin miktarı arttıkça nemliliğin miktarı da artar. Bundan dolayı nemlik, pigmentin elektronların yakalayıcı rolü ile rekabet eder. Bu sırada keratinler temelinde olan olan malzemelerin kullanılma parametrelerinin ölçülmesinde nemin rolünü göz önüne almak gerekir.

2.3.1.2 İpek fibroininde ve yün keratinindeki dublet spektrumunun ve yün keratinindeki merkezi singlet spektrumunun mekanizmaları ve serbest radikallerin toplanma rekombinasyon kinetikleri

Oda sıcaklığında 77K'de γ - ve UV-ışınlanmış proteinlerde dublet spektrumuna uygun radikallerin oluşması hakkında iki mekanizma sunulmuştur. Yapılan deneylerde oda sıcaklığında triplet gözlenildiği için birinci mekanizma geçerlidir yani oda sıcaklığında gözlenilen triplet C_{α} -atomundan H atomunun kopması ve $-NH-\dot{C}H-CO-$ radikalinin oluşması sonucudur. Şekil 2.14' deki SR'in toplam konsantrasyonu sıcaklığa orantılı kinetiğinden görüldüğü gibi, iki çeşit-hızlı ve yavaş- reaksiyon oluşur. Bu, ipek fibroini ve kollojendeki gibidir [9, 115]. Şekil 2.14' de görüldüğü gibi, sıcaklığın artması serbest radikallerin bağıl konsantrasyonunu (N_0) azaltır. Hızlı (N_1) ve yavaş (N_2) reaksiyonlarda ise serbest radikallerin konsantrasyonunu artırır. 333-393 K aralığında N_1 artar ve N_2 sabit kalır (%30). Nemli örneklerde SR 'nin termik reaksiyonlarının değişmesi kuru örneklerdeki gibidir ve %20 oranında reaksiyona katılmaktadır. Nem proteinlerdeki düzenli bölgelerin oranını artırabilir. Şekil 2.14' deki kinetik orantılılıklardan temel tüm SR 'in termik işlem eğrileri çizilmiştir (Şekil 2.15). Görüldüğü gibi, termik işlem 273 K'den düşük sıcaklıklarda başlamakta ve 333 K'de tamamlanmaktadır (Şekil 2.15(2)). Bu örneklerde yavaş reaksiyonların miktarı 333 K' e kadar $\%(30 \pm 3)$ artar, sonra ise sıcaklık arttıkça sabit kalır. Hızlı reaksiyon 333 K' den başlayıp artarak 393 K' de tamamlanır. Böylece, yün keratininde UV'nin etkisi ile oluşan radikallerin termik işlenmesi geniş sıcaklık aralıklarında oluşur (Şekil 2.15). Bu amaçla deneysel sonuçları globüler ve diğer fibril proteinler (ipek fibroini, kollojen) için alınan ölçümlerle karşılaştırdığımızda UV etkisine maruz bırakılmış keratindeki SR' in iki rekombinasyon reaksiyonunda düzenli bölgelerin düzeni farklı olan alanların oluşması ile izah edilebilir. Kuru örneklerde düzensiz yapı alanlarındaki SR' in reaksiyonları 333 K' de, nemli örneklerde ise 243 K' de tamamlanmaktadır. Düzenli alanlarda oluşan SR' in tam reaksiyonları kuru örneklerde 393 K'de, nemli örneklerde ise 272 K' de meydana gelir. Yavaş rekombinasyonda SR' in miktarı %30 olduğundan yün keratininde α yapıya dahil olmayan peptid zincirlerinin miktarı da %30-40 dır. Geriye kalan %70 α yapıya sahip peptid zincirlerinin miktarını ifade eder. Yukarıda söylediğimiz gibi, farklı pigmentli yün keratininde UV etkisi olmadan çok şiddetli, $g \approx 2.003$ ve $\Delta H_m \approx 0.8-1.0$ mT olan singlet (serbest radikalli singlet) gözlenir. Spinlerin miktarı pigmentlik derecesi arttıkça artar ve beyaz yünden siyah yüne geçtikçe konsantrasyon oranı 10 kat artarak değişir. Bu oran farklı yünler için farklı olabilir. Daha önceki araştırmalarımızda biyolojik sistemler için bu signalin oluşmasının iki mekanizmasını vermiştik: 1) melaninlere amorf yarı iletkenler için uyarlanıp geliştirilmiş

zone kuramı uygulanabilir. Çiftleşmemiş elektronlar valans ve iletkenlik bandlarının yasak bölgeye yakın olan yerde zone-zone geçişleri ile bağlıdır; 2) Işın kuantum absorpsiyonu melanin pigmentinin monomer biçiminde semihinon radikalının oluşması reaksiyonu vasıtasıyla meydana çıkar:



Böylece melanin hem çok fazla SR, hem de elektron tutucularına sahip olup biyolojik sistemi fotokimyasal yıpranmadan korur. Özellikle, melanin kimyasal protektör ve sistem için toksik olan SR'ler için dezaktivatör rolü oynar.

Yün keratininde pigmentin miktarı arttıkça melanine özgü çiftleşmemiş elektronların konsantrasyonunun artmasına rağmen, UV-ışınmasından oluşan SR 'lerin miktarı ve oluşma hızı temel olarak azalır. Şekil 2.16' da hem beyaz (1) ve siyah (2) yün keratinlerinde UV'nin etkisi ile SR'in toplanma kinetikleri, hem de pigmente ait signalin artma eğrisi gösterilmiştir. Buradan iki sonuç çıkmaktadır: a) Pigmentin sinyali ve keratinlerde UV ile SR'in toplanma kinetiği de tüm proteinlerdeki iki kademeli süreçle oluşur, yani her iki paramagnet merkezler biyopolimerlerin (keratinlerin) kristalin ve amorf bölgelerinde dağılmıştır. Bu durumda da rekombinasyon kinetik usulü kullanılarak α -spirale ait olan ve olmayan polimer zincirlerinin miktarını tayin etmek mümkün olur; b) Şekil 2.16' dan da görüldüğü gibi pigmentli keratinlerde SR'lerin toplanma hızı görülecek şekilde düşüktür. Yapılan hesaplara göre, az pigmentli keratinden çok pigmentliye geçildiğinde bu hız iki kez azalır. Bu olay bizim yukarıda pigmentin biyolojik sistemde elektron tutucu ve foto yıpranma olayında koruyucu rolü oynadığını gösterir.

Bizim deneysel sonuçlarımızdan, ESR sinyalinin şiddeti biyolojik sistemde pigment miktarının testi gibi kabul edilebilir. Fabrikalarda yapay boya içeren yün örneklerinde pigmentin derecesiyle orantılı olmayan ESR sinyali gözlenmiş ve UV etkisiyle SR' ların toplanma-rekombinasyon kinetiği beyaz yündekine benzemektedir. Bu, suni boyalarda pigmentin yalnız ekran rolünü oynayarak biyolojik koruma rolünü oynamadığını kanıtlamaktadır.

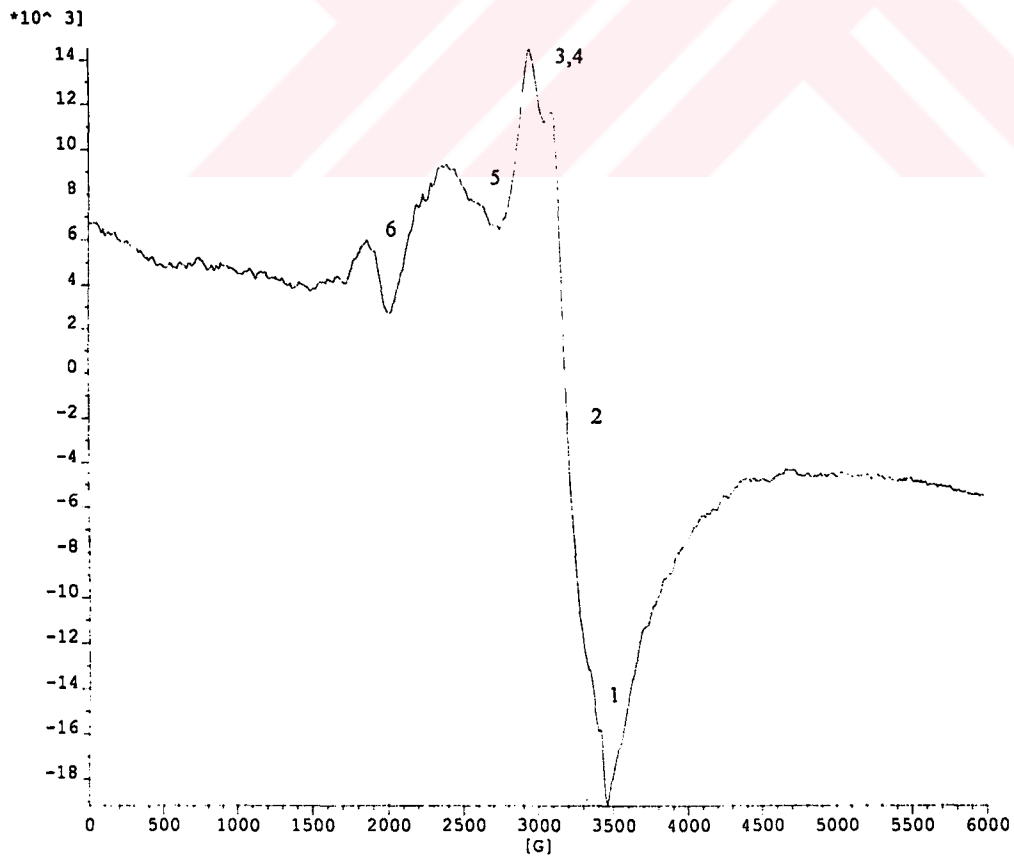
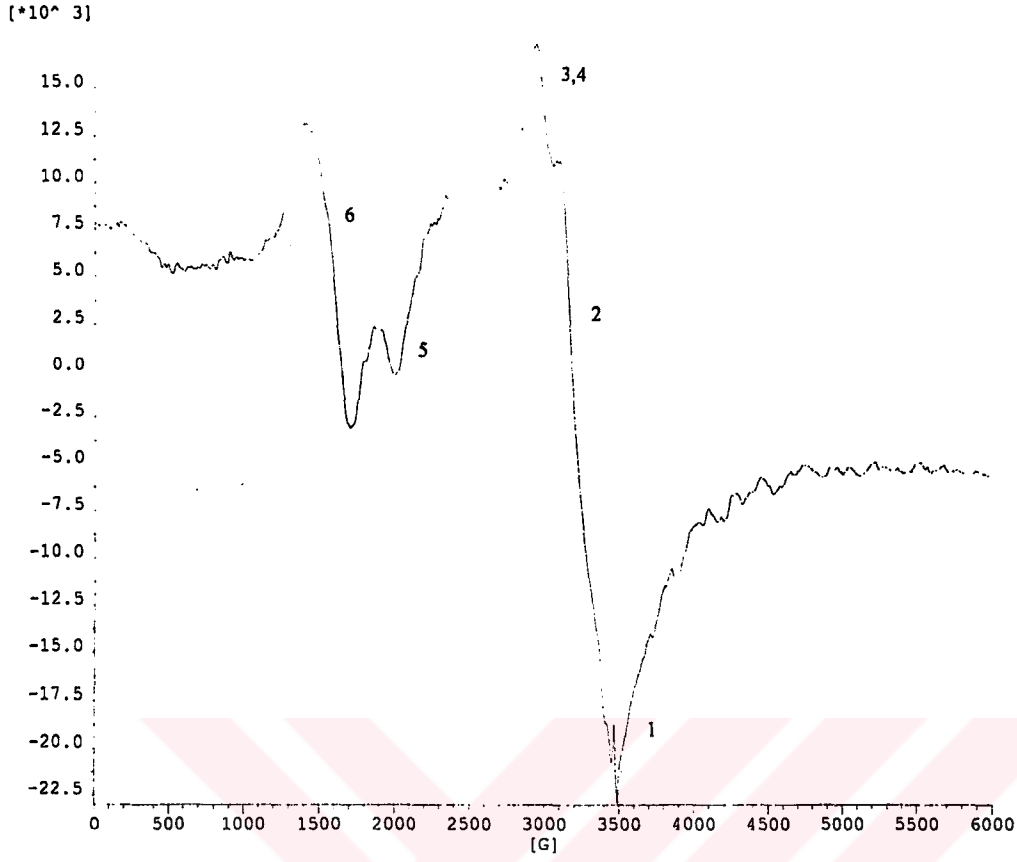
Spin rezonansı uygulamalarından alınmış bazı sonuçlar bu ana kadar kaynaklarda verilen [9, 115] değerlerinden çok farklıdır ve aynı polimer örneklerinin spektroskopik, dinamik-mekanik özellikleri sonuçları arasındaki ilişkiler ilk defa bu yüksek lisans tez çalışmamda açıklanmaktadır. Elde ettiğimiz tüm sonuçlar orjinal olup yün endüstrisinde göz önüne alınabilir.

2.3.1.3 İpek fibroininin ve yün keratininin dinamik mekanik özellikleri ve bunlara UV'nin, pigmentin, sıcaklığın ve nemin etkileri

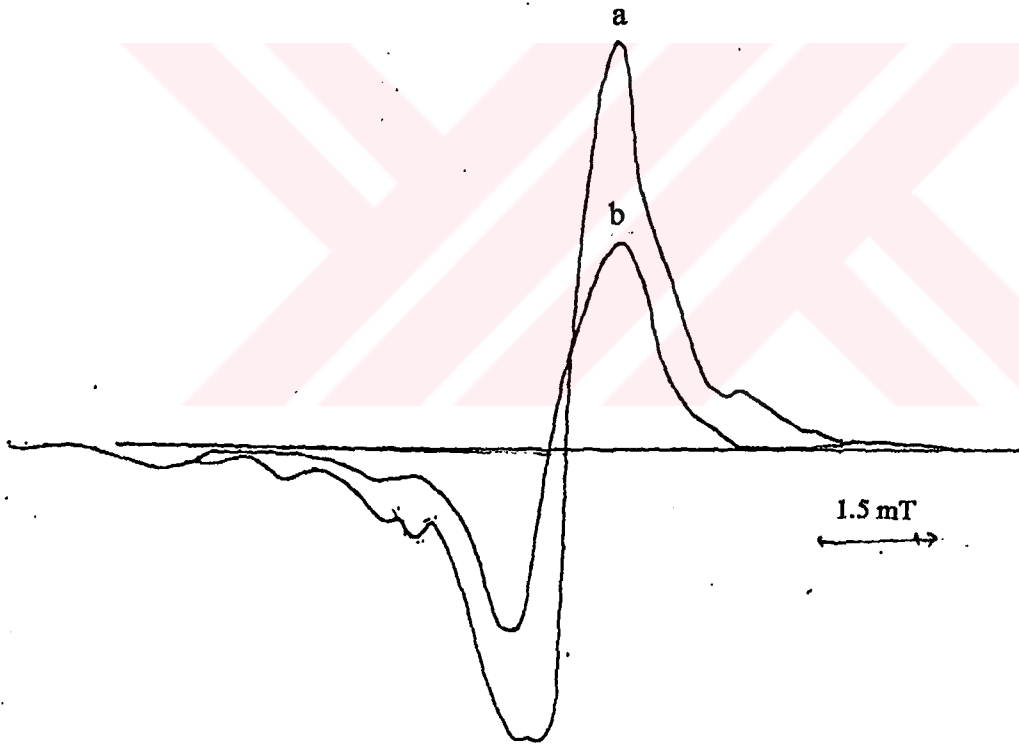
İpek fibroininde ve yün keratinindeki SR'li yıpranma olaylarını ve SR'lerin mekanizmalarını açıkladık. Fakat diğer tipli yıpranma olaylarını incelememiştik. Bu bölümde mekanik gerilim (σ)'nın ve sıcaklığın etkisi ile farklı pigmentli yün keratinlerinin yıpranma ve parçalanma süreçleri incelenmiş ve karşılaştırılmıştır. Yün keratini bu açıdan çok ilginçtir, çünkü bunun yapısında önemli miktarda (%10-12) sülfür vardır (sistin ve sisteindeki disülfür ve sülfhidril gruplarına göre) ve bu proteinin dinamik – mekanik özelliklerini hem de sıcaklıktan dolayı meydana gelen parçalanmayı etkiler. Sülfür içeren proteinlerde disülfür ve sülfhidril gruplarının SR'li süreçlere katılımı bellidir.

Bu çalışmada kullandığımız örneklerde, dinamik-mekanik ölçümlerinin sonuçları Şekil 2.17-2.28 ve Çizelge 2.1- 2.3' de verilmektedir. Şekillerden ısı şiddeti I' lar kaynaktan olan mesafe (l) oranlarıyla verilmiştir. Görüldüğü gibi $\log \tau - f(\sigma)$ bağıllığı bütün örnekler için lineer bir çizgi olup, pigmentlik derecesine bağlı değildir. Diğer taraftan, aynı tür örnekler için U_0 ve τ_0 değişmez. Yani, yün örnekleri için $U_0=37.5$ kJ/mol, $\tau_0=10^{-12}$ s ve ipek örnekleri için $U_0=183.4$ kJ/mol, $\tau_0=10^{-13}$ s olarak bulunmuştur. Bu sonuç bütün hallerde kırılma ve yıpranma mekanizmalarının aynı olup termofluktuasyon doğali olduğunu gösterir ve (2.16) denkleminin geçerli olduğunu kanıtlar. Bu sırada dış faktörlerin (UV-ışın, sıcaklık, nem v.b) etkisinden yukarıda söylediğimiz SR'li süreçler oluşup yıpranma ve parçalanma meydana gelir. Bu etkiler kırılma aktivasyon enerjisini önemli derecede azaltır. $\log \tau$ 'nın sıcaklığı ($10^3/T$) bağıllığından U 'nun σ 'ya bağıllığının grafiği hem ipek hem de yün örnekleri için çizilmiş (şekil 2.23 ve 2.27) ve buradan U_0 ve γ hesaplanmıştır. Bu deneylerden bütün parametrelerin değişmesinin yapıya hassas parametre γ 'nın değişmesine bağıllığı açıklanmaktadır. γ azaldığında yapı daha düzenlenmiş, kusur miktarı az, oksijen reaksiyonların hızı daha küçük olur. Çeşitli örnekler için SR'nin toplanma ve rekombinasyon kinetikleri ile $\log \tau - f(\sigma)$ ve $\log \tau - (10^3/T)$ kinetik enerjilerini, γ 'nın ve σ 'nın değerlerini (Çizelge 2.1-2.3) karşılaştırsak bir ters bağıllık ortaya çıkar :SR'lerin toplanma ve rekombinasyon reaksiyonlarının hızı küçük olduğu

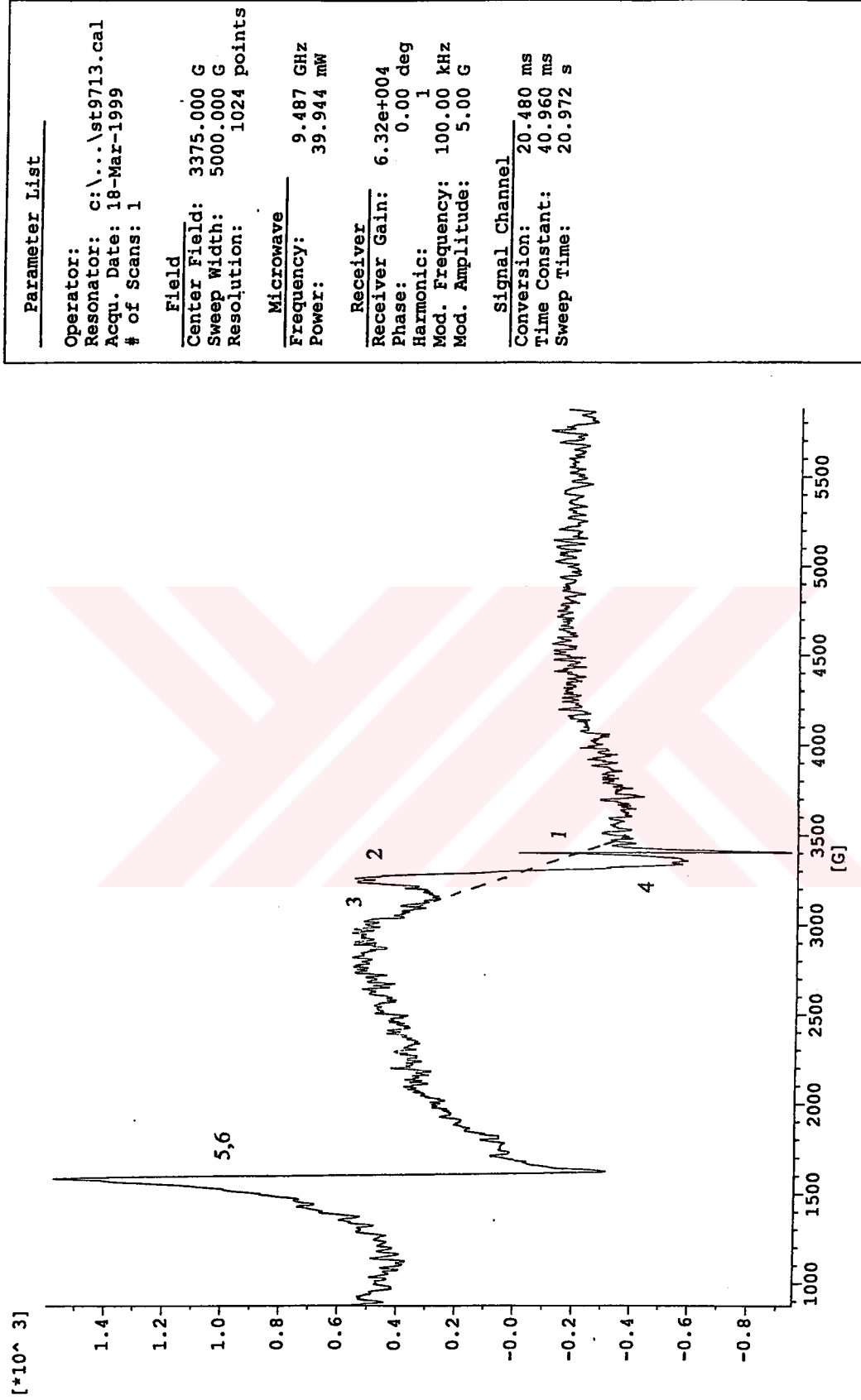
için dinamik-mekanik özellikleri iyileşir. Bu sonuç son 20-30 yılda polimelerde gözlediğimiz deneysel sonuçlar ve kaynaklarda verilmiş sonuçları kanıtlamaktadır. Çizelgelerden ve şekillerden görüldüğü gibi SR'lerin toplanma ve rekombinasyon hızı beyaz yün için en büyük, konsantrasyonu ise hem UV-ışınmasız hem de ışınlamadan sonra büyük, siyah(pigmentlik derecesi maksimum olan) yün keratini için en düşüktür. Bu olay, nemi alınmış yün örnekleri için daha kesin olarak gözlenir. Yani dinamik-mekanik özelliklerin (σ , τ , γ) değişmesi bu değerlerin değişmesi ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Bu, yukarıda söylenen pigmentin rolü hakkındaki mekanizmayı desteklemektedir. Yani pigment UV-ışınma sırasında ortaya çıkan elektronların tuzakları gibi rol oynar, UV-ışınmanın polimere etkisini azaltır ve onu yıpranmadan korur. Bir dielektrik ortam gibi bu süreçlerde nemlilik derecesinin de büyük rolü vardır (Çizelge 2.1-2.3). Pigmentlerin atmosferdeki ve polimerde çözülmüş gazları ve nemi daha fazla absorbe etmesi ve polimeri nemlilikten koruması bellidir. Fakat pigmentin homojen olmayan dağılımından dolayı amorf kısımların oranını arttığından istikrar özelliklerinin bir miktar düşüklüğü gözlenir. Gerçekten de, nemi alınmış ve UV etkisi olan yünlerde ve fibroinde bu olayı deneysel olarak gözledik (Çizelgeler ve şekiller). Beyaz yünün σ ve τ 'ları siyah yüne oranla %15-20 daha büyüktür.



Şekil 2.8 Yün keratininde oda sıcaklığında ESR spektrumu : a) yün fibrillerinin mağnetik alana paralel durumu; b) fibrillerin mağnetik alana dik durumu



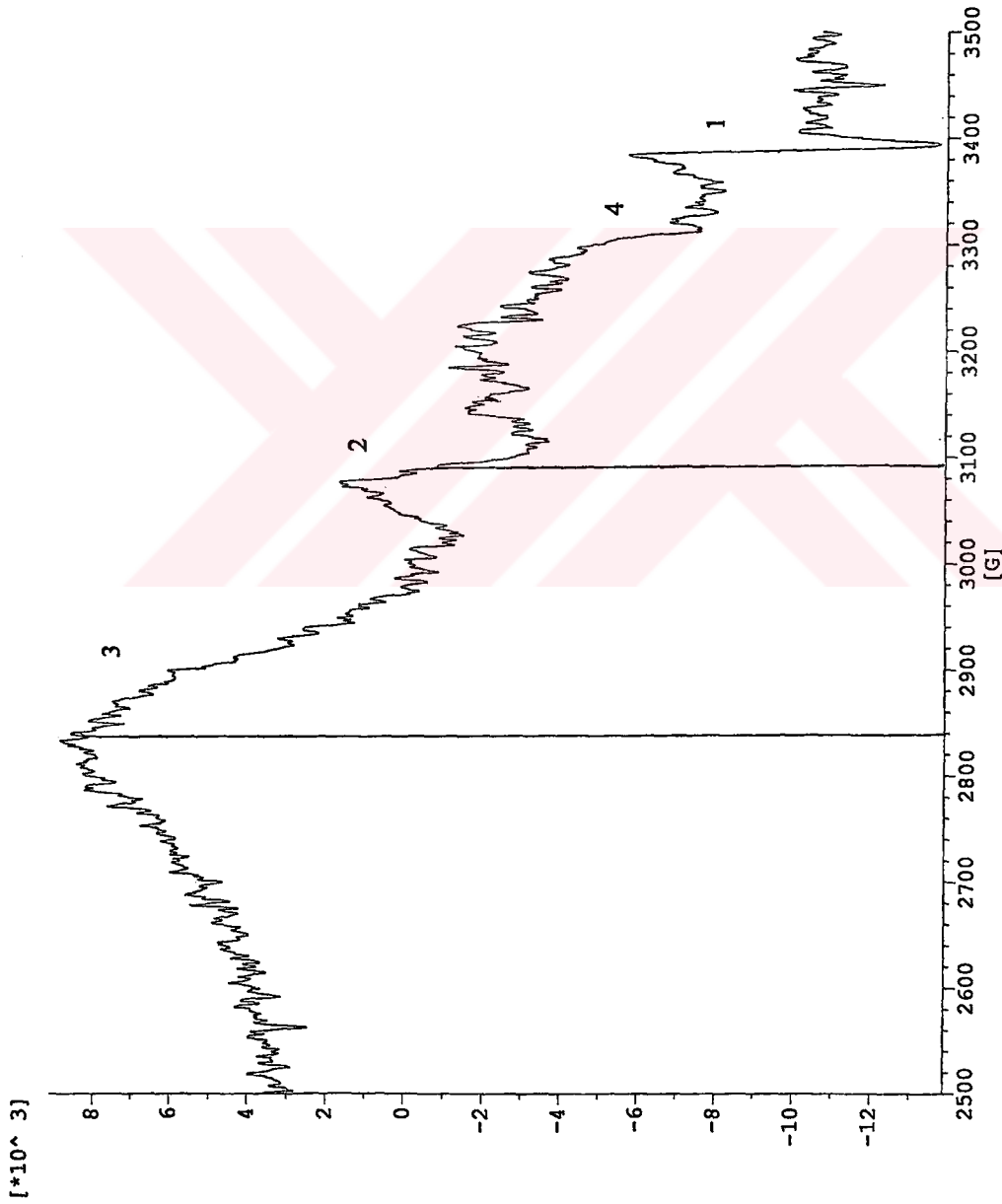
Şekil 2.9 77 K'de UV ile ışınlanmış yün keratininde ESR spektrumu; b) sıcaklık 333 K'e doğru arttıkça 20 dakika içerisinde ESR spektrumunun değişmesi



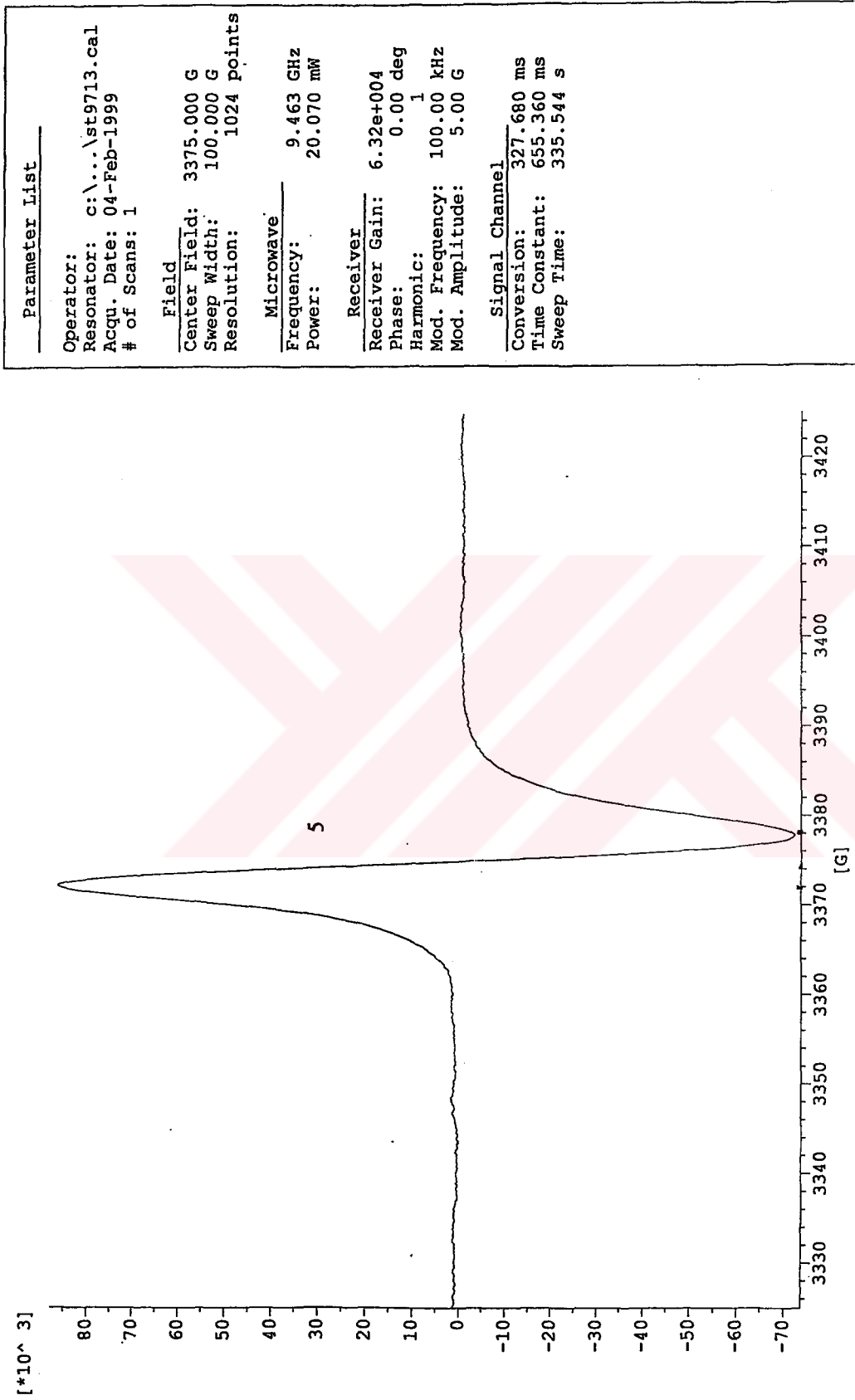
Şekil 2.10 Oda sıcaklığında yün keratininde toplam ESR sinyali



Parameter List	
Operator:	
Resonator:	c:\...\st9713.cal
Acqu. Date:	29-Apr-1999
# of Scans:	1
Field	
Center Field:	3000.000 G
Sweep Width:	1000.000 G
Resolution:	1024 points
Microwave	
Frequency:	9.502 GHz
Power:	20.068 mW
Receiver	
Receiver Gain:	3.99e+005
Phase:	0.00 deg
Harmonic:	1
Mod. Frequency:	100.00 kHz
Mod. Amplitude:	5.00 G
Signal Channel	
Conversion:	40.960 ms
Time Constant:	81.920 ms
Sweep Time:	41.943 s

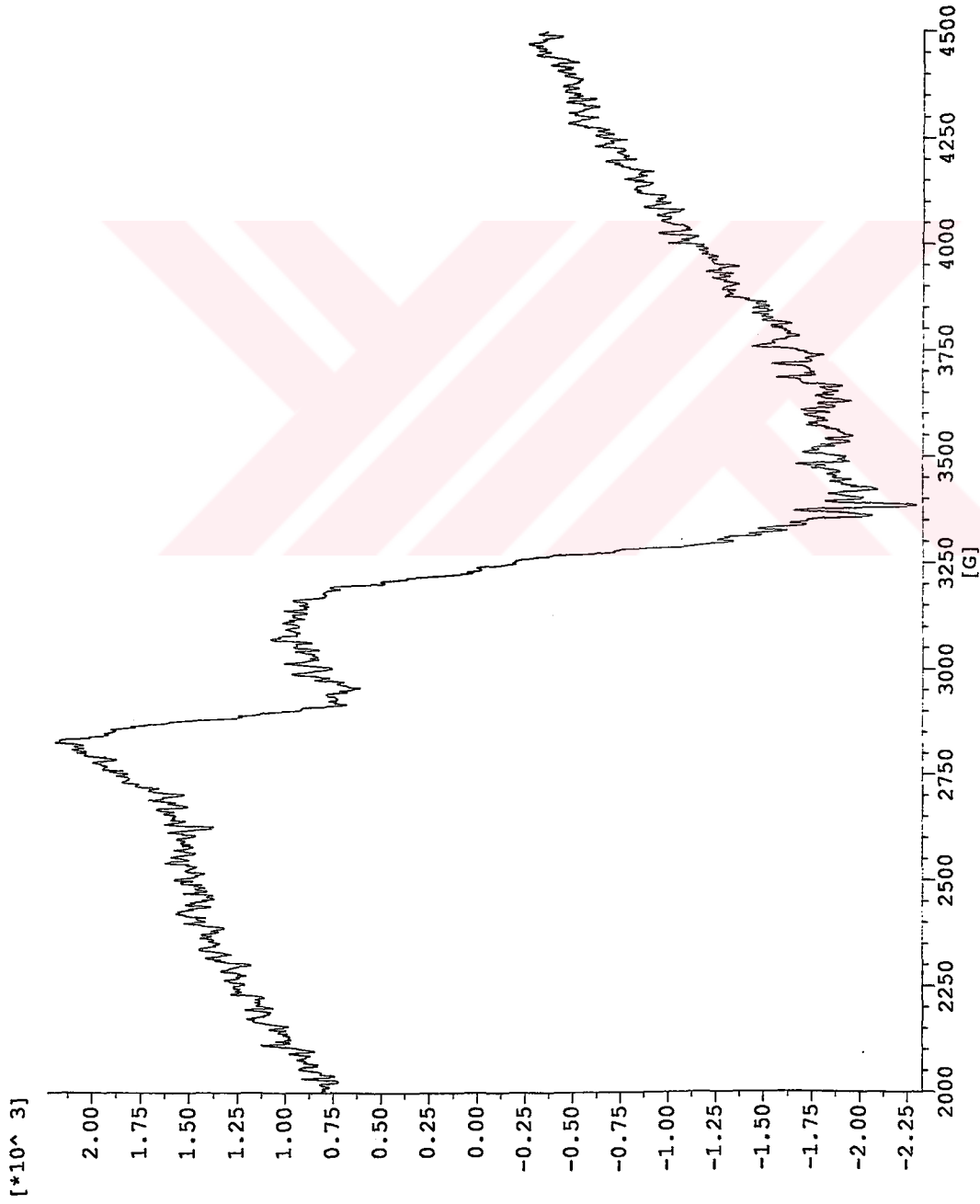


Şekil 2.11 Daha geniş bir manyetik aralığında beyaz yün keratininde merkezi sinyalin oluşumu



Şekil 2.12 Siyah yün keratininde, $\Delta H_m = 0.6$ mT ve $g = 2.0054$ olan çok şiddetli sinyal

Parameter List	
Operator:	
Resonator:	c:\...\st9713.cal
Acqu. Date:	10.Nov.1999
# of Scans:	1
Field	
Center Field:	3250.000 G
Sweep Width:	2500.000 G
Resolution:	1024 points
Microwave	
Frequency:	9.478 GHz
Power:	20.120 mW
Receiver	
Receiver Gain:	5.02e+004
Phase:	0.00 deg
Harmonic:	1
Mod. Frequency:	100.00 kHz
Mod. Amplitude:	10.00 G
Signal Channel	
Conversion:	40.960 ms
Time Constant:	40.960 ms
Sweep Time:	41.943 s



Şekil 2.13 a) İpek fibroininin 130 K'deki ESR spektrumu

Parameter List

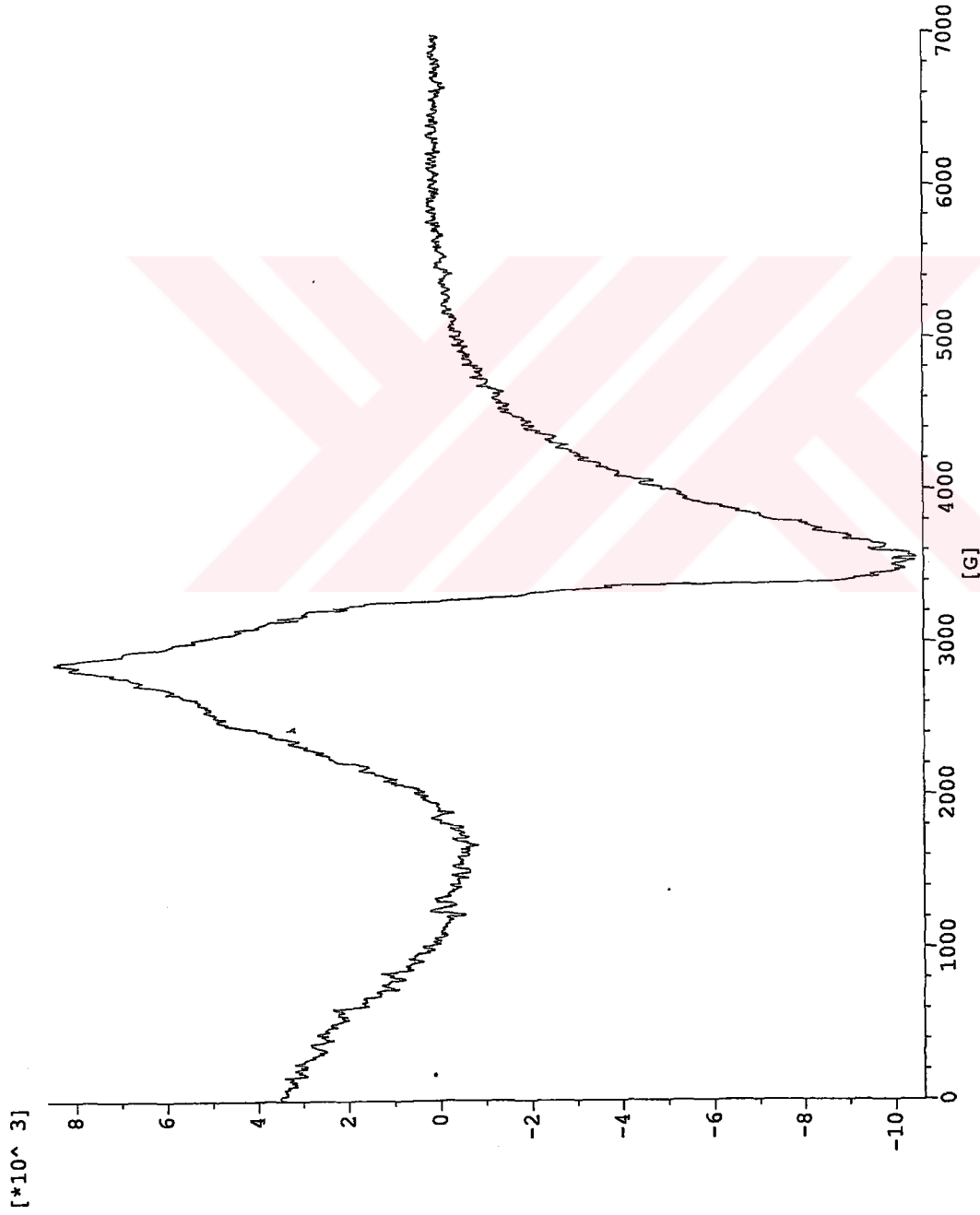
Operator: c:\...\st9713.cal
Resonator: c:\...\st9713.cal
Acqu. Date: 09.Nov.1999
of Scans: 1

Field
Center Field: 3500.000 G
Sweep Width: 7000.000 G
Resolution: 1024 points

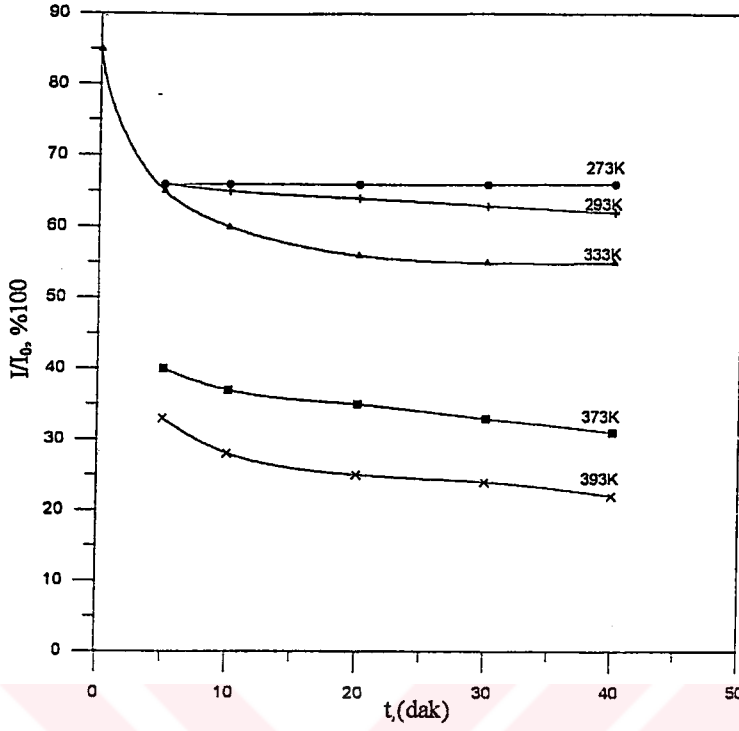
Microwave
Frequency: 9.473 GHz
Power: 20.120 mW

Receiver
Receiver Gain: 5.02e+004
Phase: 0.00 deg
Harmonic: 1
Mod. Frequency: 100.00 kHz
Mod. Amplitude: 20.00 G

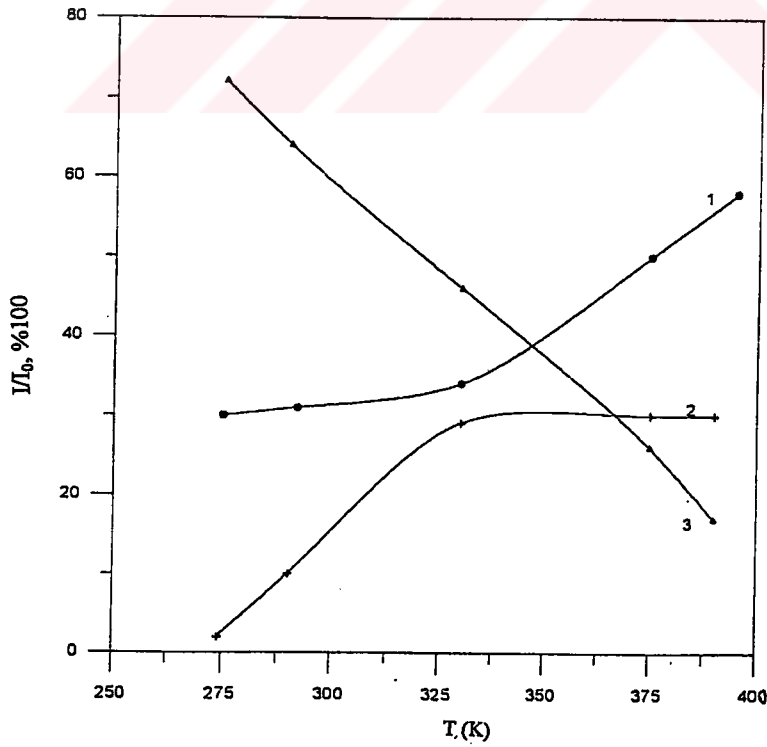
Signal Channel
Conversion: 81.920 ms
Time Constant: 40.960 ms
Sweep Time: 83.886 s



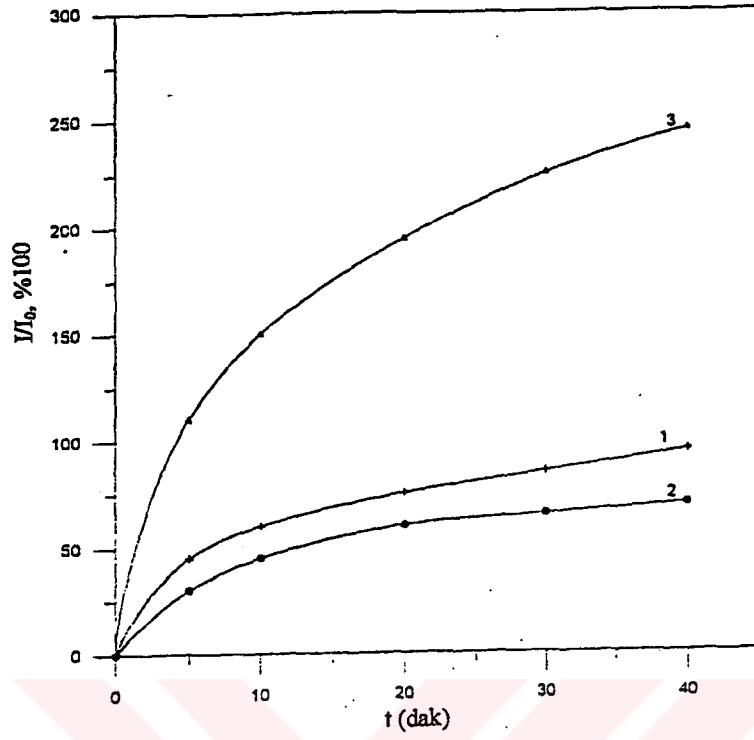
Şekil 2.13 b) İpek fibroininin 293 K'deki ESR spektrumu



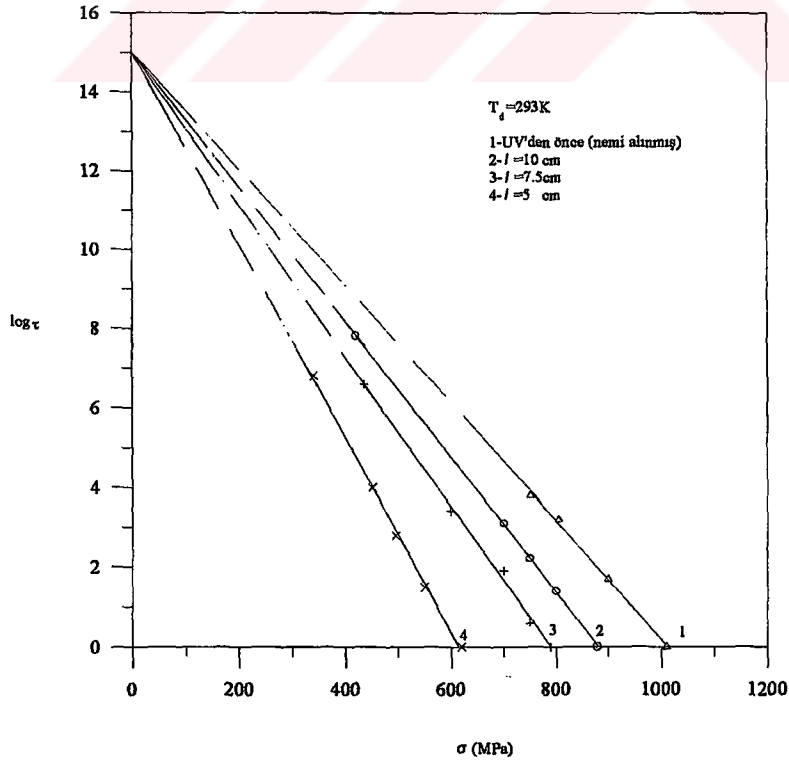
Şekil 2.14 Beyaz yün keratininde UV ışımanın etkisiyle oluşan serbest radikalın yok olma kinetik eğrileri; I_0 , I -standart ve deneysel örneklerde ESR spektrumun integral şiddeti.



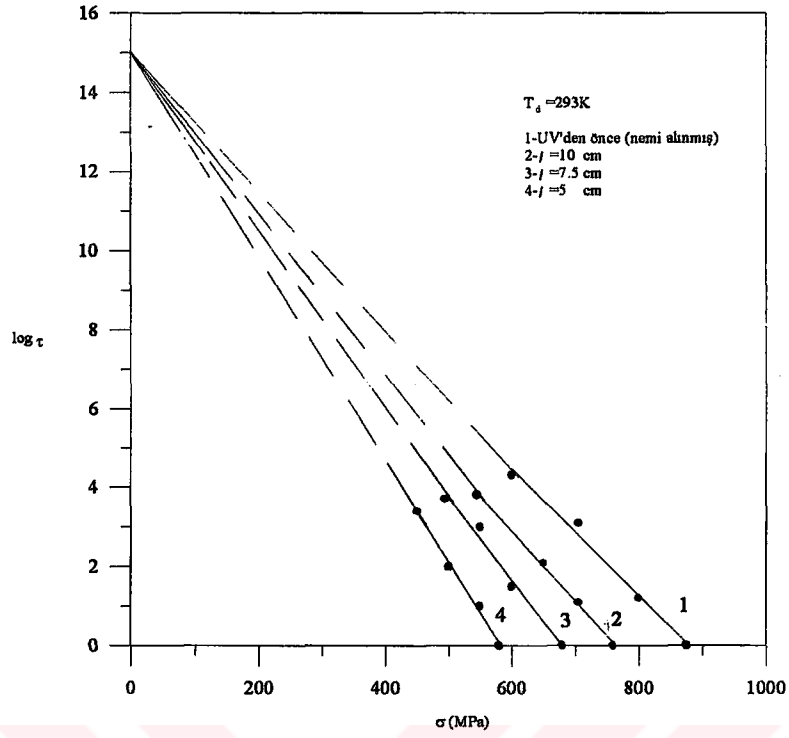
Şekil 2.15 Beyaz yün keratininde 77K' de UV ışımasıyla oluşan serbest radikalın ilk miktarının sıcaklığa bağlılığı; 1-hızlı reaksiyonlara iştirak eden serbest radikal, 2-yavaş reaksiyonlara iştirak eden serbest radikal, 3-stabil radikaller



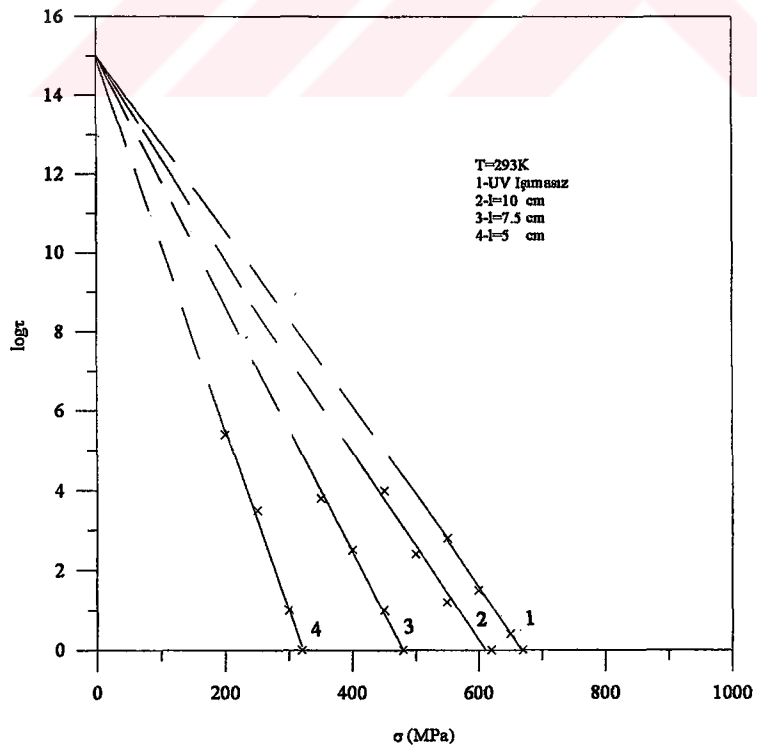
Şekil 2.16 Pigmentli yün keratininde serbest radikalın toplanma kinetiği: 1-beyaz yün, 2-siyah yünde UV ile oluşan, 3-pigmentin paramanyetik merkezleri



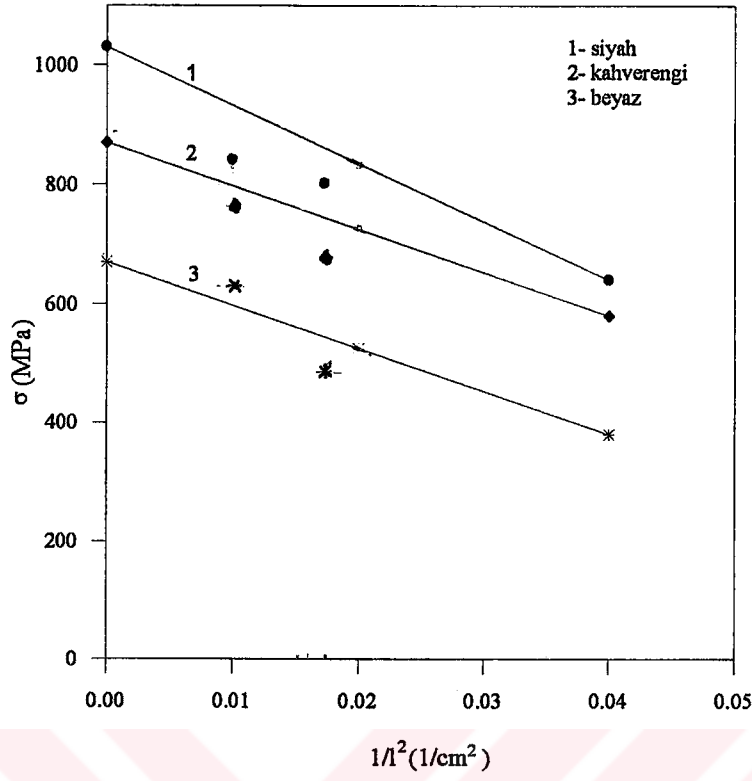
Şekil 2.17 UV'den önce nemi alınmış siyah yün örneği için $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağılılığı



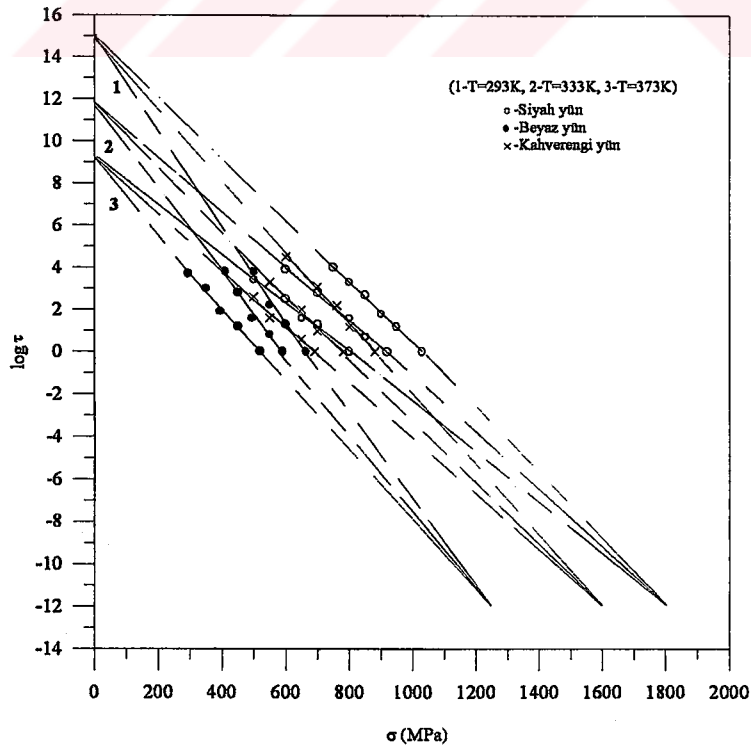
Şekil 2.18 UV'den önce nemi alınmış kahverengi yün örneği için $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağılılığı



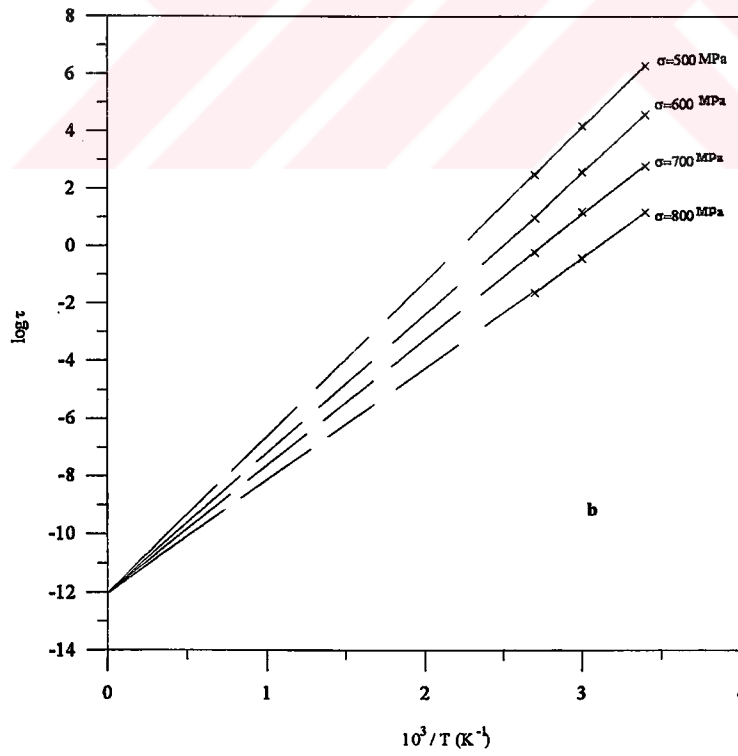
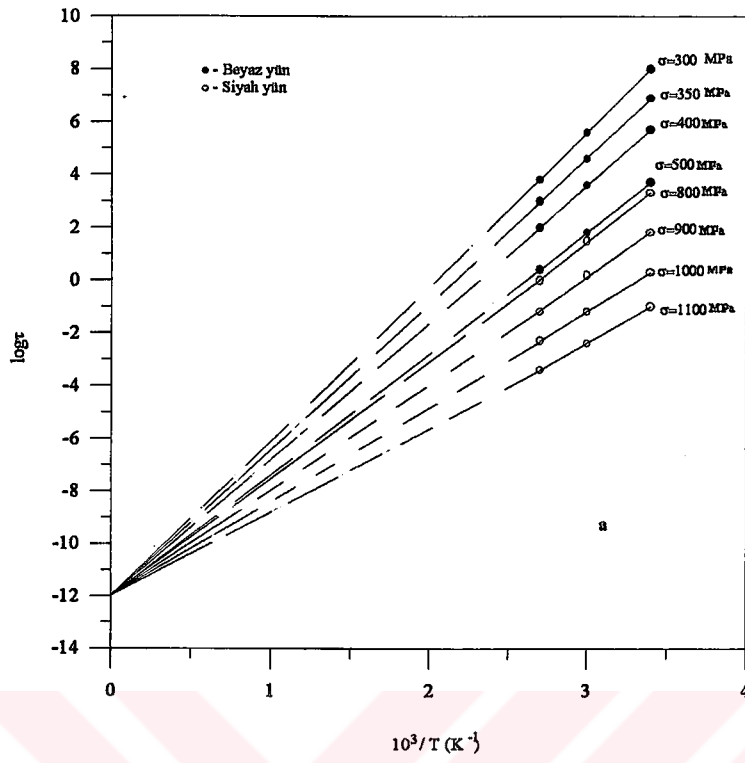
Şekil 2.19 UV'den önce nemi alınmış beyaz yün örneği için $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağılılığı



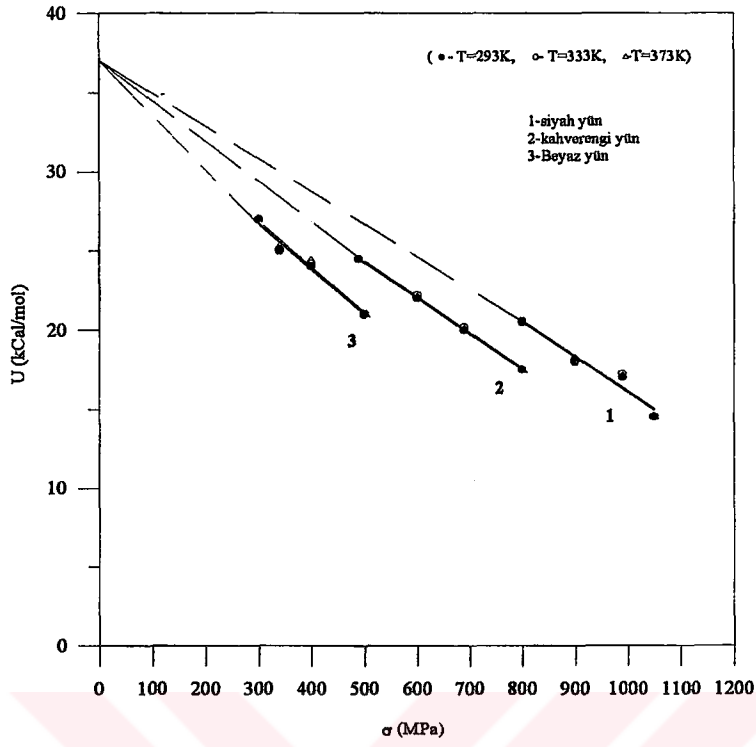
Şekil 2.20 Nemi alınmış Yün keratinlerinin mekanik gerilimlerinin (σ) UV-ışınının dozuna ($1/I^2$) bağılılığı



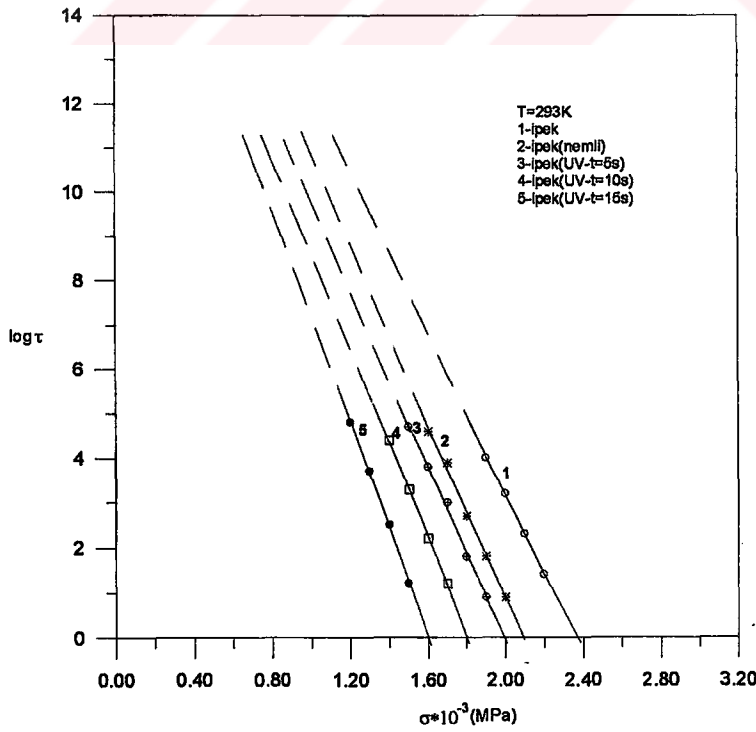
Şekil 2.21 Farklı pigmentli yünler için farklı sıcaklıklarda $\log \tau$ 'nin σ 'ya bağılılığı.



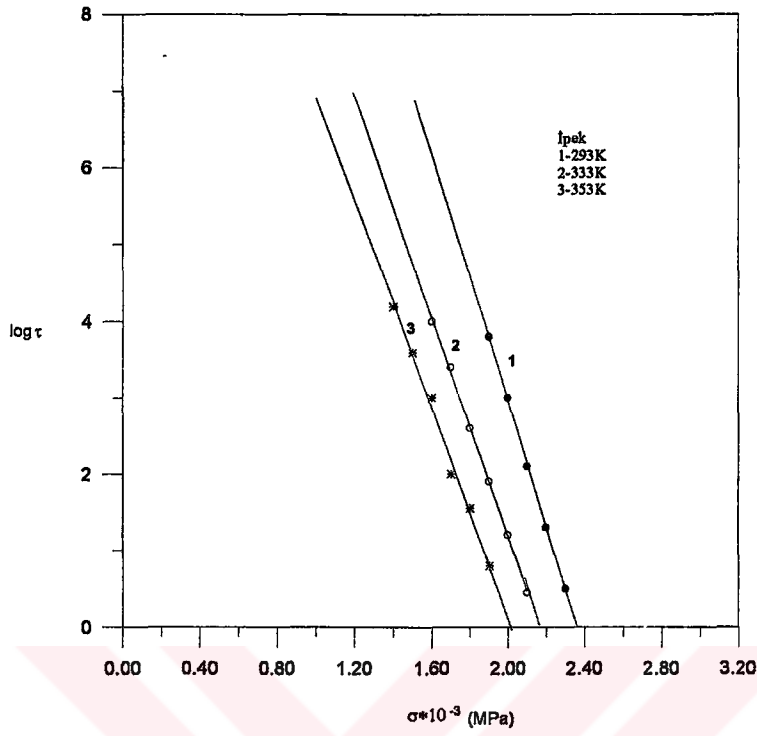
Şekil 2.22 Farklı pigmentli yün örnekleri için $\log \tau$ 'nin sıcaklığa bağılılığı; a) beyaz ve siyah yün için, b) kahverengi yün için



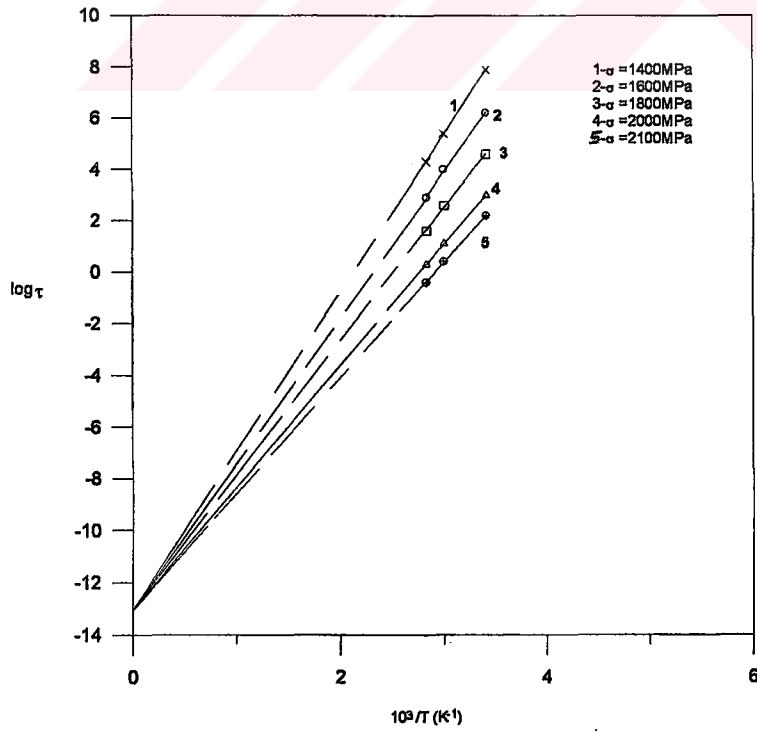
Şekil 2.23 Nemi alınmış farklı pigmentli yün örnekleri için kırılma aktivasyon enerjisinin σ 'ya bağlılığı



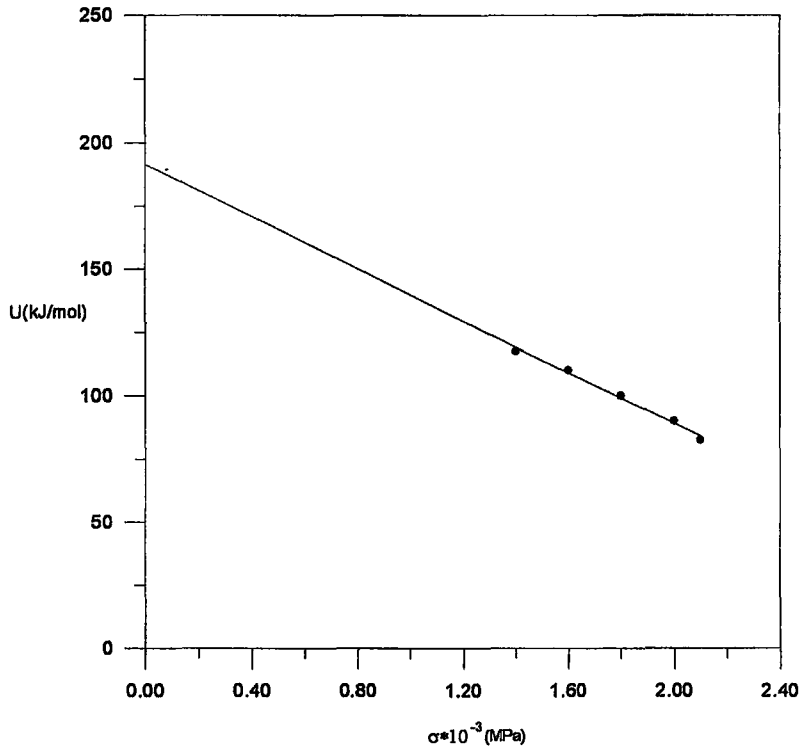
Şekil 2.24 Log τ ' nun σ ' ya bağlılığı



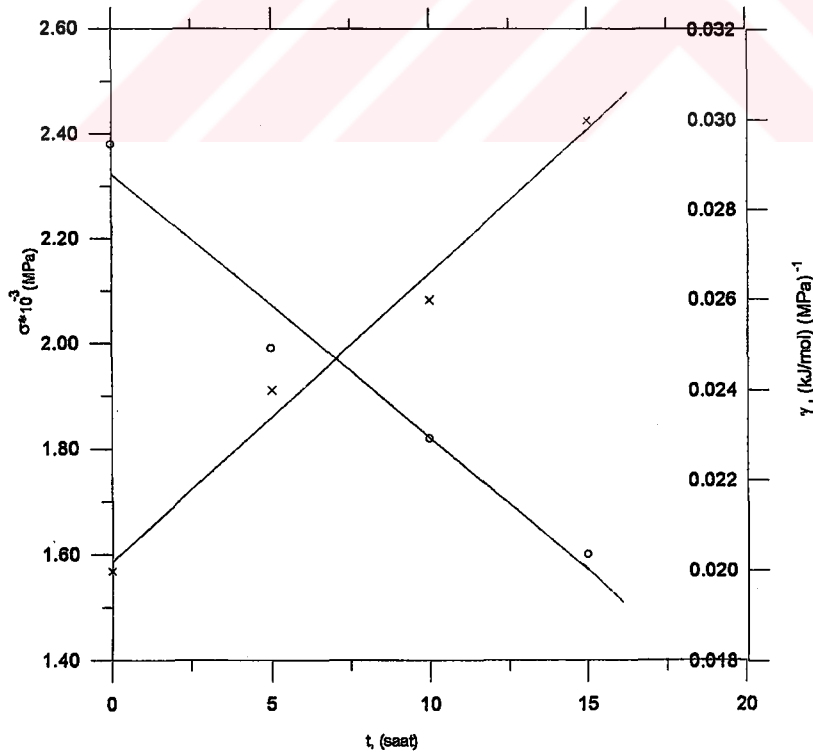
Şekil 2.25 Farklı sıcaklıklarda Log τ ' nun σ ' ya bağlılığı



Şekil 2.26 İpek örneği için Log τ ' nun $1/T$ 'ye bağlılığı



Şekil 2.27 İpek örneği için U ' nun σ 'ya bağılılığı



Şekil 2.28 İpek örneği için σ ve γ ' nın t 'ye bağılılığı

Çizelge 2.1

Örnekler	Nemi alınmamış (doğal örnek) σ , Mpa	Suda nemlendirilmiş	
		σ , MPa	Nemsiz örneklere göre oranı(%)
Siyah	512	730	42
Kahverengi	532	700	32
Beyaz	681	340	50

Çizelge 2.2

Örnekler	Nemi Alınmış , UV'siz					Nemi Alınmış ,UV ile				
	σ , MPa ($\tau = 1$ s. T = 293K)	U_0 , kJ/mol	τ_0 , s.	γ , $\frac{kJ}{mol} MPa^{-1}$	τ , S ($\sigma = 650$ MPa)	I_1	I_2	I_3	I_2 'de Oranı (%)	ϵ , %
Siyah	1030	37.5	10^{-12}	0.205	$3.4 \cdot 10^5$	850	800	640	22	77
Kahverengi	870	37.5	10^{-12}	0.255	$8 \cdot 10^3$	770	680	580	21	58
Beyaz	670	37.5	10^{-12}	0.336	20	630	480	380	28	63

Çizelge 2.3

Örnek	$\sigma \cdot 10^{-3}$ (MPa) (T=293K, $\tau=1$ s)	τ_0 , s	U_0 , kJ/mol	γ , (kJ/mol) MPa^{-1}	τ , s($\sigma=1600$ MPa)
İpek	2.380	10^{-13}	183.4	0.020	$3 \cdot 10^6$
İpek(nemli)	2.120	10^{-13}	183.4	0.0225	$5 \cdot 10^4$
İpek(UV, t=5s)	1.990	10^{-13}	183.4	0.0239	$8.2 \cdot 10^3$
İpek(UV, t=10s)	1.820	10^{-13}	183.4	0.0262	10^2
İpek(UV, t=15s)	1.600	10^{-13}	183.4	0.0298	0

3 SONUÇLAR

3.1 İpek Fibroininin ve Yün Keratininin Dinamik-Mekanik Özellikleriyle Serbest Radikalli Reaksiyonların Karşılaştırılması ve Sonuçlar

İpek fibroininde ve yün keratininde aynı tür örneklerde hem serbest radikalli süreçler hem de dinamik mekanik özellikler ölçülmüştür. Bu tür incelemeler tezin amacında belirtildiği gibi pratik olarak ilk defa yapılmıştır. Esas olarak, ipek fibroini ve yün keratini örneğinde fibril proteinlerin dış faktörlerin etkisi altında yıpranma mekanizmaları incelenmiştir. Bu amaçla, dış faktör olarak UV-ışınlama, sıcaklık ve nemlilik seçilmiştir. Fibril protein temelinde olan malzemeler (ipek, yün, kemikler, v.b.) doğada önemli olarak bu üç faktörün etkisine maruz kalır ve bu toplam yıpranma süreci kaynaklarda insolasyon olarak adlanır. Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi, ipek fibroininde serbest radikallerin konsantrasyonu yün keratininkinden önemli ölçüde azdır, fakat dayanıklılığı ise çok daha fazladır(3-5 defa). Diğer taraftan her iki proteinde nemin, sıcaklığın ve UV' nin etkisiyle serbest radikalli reaksiyonlar hızlanır ve dinamik-mekanik özellikler kötüleşir. Fakat, yün keratininde melanin pigmentinin elektronları kapıcılık rolü temelinde yıpranma olaylarının hızı önemli ölçüde azalır ve pigmentli yünlerde (kahverengi ve siyah) ipek fibroinine oranlı olarak fark 3-5 kat değil 1.5-2 defadır. Deneysel sonuçlardan görüldüğü gibi, nemin miktarı önemli bir rol oynar. Örneğin, kahverengi ve siyah yünlerde örneklerin nemi alınmadan önce yıpranma hızı kötüleşme yönünde artım gösterir. Fakat, nem alınırken melaninin koruyucu rolü daha iyi açıklanır. Bu olay ipek fibroini ve yün keratinindeki serbest radikallerin rekombinasyon kinetiğinde de gözlenir.

Böylece bu Yüksek Lisans tez çalışmasında verilen deneysel sonuçlar ve yukarıda söylenilenler aşağıdaki gibi formüle edilebilir:

1) İlk defa kaynaklardan farklı olarak hiçbir dış etki altında olmayan hem ipek hem de yün keratininde oda sıcaklığında karmaşık ESR spektrumu gözlenmiştir. Diğer taraftan 77 K' de ve oda sıcaklığında ipek fibroininde ve yün keratininde UV-ışınlarının etkisi ile SR'ların toplanma ve rekombinasyon kinetiği incelenmiştir. Sıvı azot sıcaklığında, oda ve daha yüksek sıcaklıklara geçerken ilk alkil ve alkenil radikallerinin daha sonra asil radikallerine geçmesine rağmen, fibroinde 493K ve keratinde 433K'ne kadar bu radikaller kararlı oldukları gösterilmiştir. Bu söylenilenleri göz önünde bulundurarak ilk(hiçbir etki altında olmadan meydana gelen) ESR spektrumunun mekanizması açıklanmıştır.

2) Yün keratini ve ipek fibroininin dış faktörlerin etkisi altında yıpranma mekanizması dinamik-mekanik özelliklerin ölçülmesi yöntemiyle termofluktasyon kuramına göre incelenmiştir ve bu süreçte istikrarlığın ve yıpranma aktivasyon enerjisinin azaldığı, yapıya hassas parametrenin de arttığı gözlenmiştir. Yani yıpranma sürecinde fibril proteinlerde ki SR' lı reaksiyonlar sonucunda yapı değişikliklerinin oluştuğu ve bunun da dinamik-mekanik özelliklerini kötüleştirme yönünde etkilediği gösterilmiştir.

3) Aynı örneklerde yapılan ölçümler sonucunda SR'li reaksiyonların hızı (konsantrasyonu) ve proteinlerin mekanik istikrarı arasında bir ters orantılık bulunmuştur, yani SR'lerin reaksiyonlarının hızı büyüdükçe istikrarın azaldığı gözlenmiştir. Bu sonuçlar, tekstil endüstrisinde ekonomi açısından çok önemlidir ve bir test yöntemi gibi sunulabilir. Bütün bu sonuçlar Japonya, Hindistan ve İtalya'da yapılan konferans ve sempozyumlarda bildiri olarak sunulmuştur (Ek.1).



KAYNAKLAR

- [1] Abdullayev, G.B., Bakirov, M.Ya., Mamedov, Sh.V., Halilov, Z.M., Şükürov, Yu.H., (1978), "Selenin Fibroinde SR'ın Toplanma Kinetiğine Etkisinin Araştırılması", Dokl.AN, 3Y(11):20-24.
- [2] Abdullayev, G.B., Bakirov, M.Ya., Mamedov, Sh.V., Abasov, S.A., Şükürov, Yu.H., (1980), "İpek Sapının İstikrarının Zaman Ve Sıcaklık Orantılılıklarına Selenin Etkileri", İzv.AN, FTMN (2):86-90.
- [3] Aleksandrov, A.D., Zhourkov, S.N., (1993), Brittle Fracture, Gosteortekhzdat, Moscow (in Russia).
- [4] Amonal, E., Bornas, A., Grand, D., (1979), "On The Photoionization Energy The Reshold Of Triptophan In Agalans Solution", Photochem.Photobiol.,29:1071-1077.
- [5] Arutyunyan, A.G., Lvov, K.M., Oganessian, V.A., Petrosyan, K.B., Şahnazaryan, N.V., (1983), "Pikosaniye Aralıklı İmpuls Işılanmasının Etkisi Altında proteinlerde radikallerin Meydana Gelmesi", İzv.AN, Fizik Serisi,47:1636-1639.
- [6] Arutyunyan, A.G., Lvov, K.M., Minatsakanyan, A.O., Oganessian, V.A., Şahnazaryan, N.V., (1985), "Lazer Işıması Altında Amin Asitlerinde SR'lerin Meydana Gelme Mekanizması", Kuantum Elektronigi, 12 115-119.
- [7] Aslanov, R.B., Mamedov, Sh.V., Gasimov, O.K., Nuriyev, S.R., L'vov K.M., (1989), "UV Işınlanmış Yün Keratininde SR'lerin Yokolma Kinetiği", VII.Uluslararası Konferans, Biyoloji ve Tıpta Magnetik Rezonans, Çernoğolovna (Rusya).
- [8] Aslanov, R.B., Gasimov, O.K., Nuriyev, S.R., Mamedov, Sh.V., (1995), "UV-Işınlandırılmış Yün Keratininde Meydana Gelen SR'lerin Yokolma Kinetiği", Fizika, 1(3):5-9.
- [9] Azizova O.A., Hikitiya T.H., Tarasov, V.F., Kayuşin, L.P., (1975), "Fotosensibilizirovannoye Obrazovaniye Serusoderjaşşih Radikalov v Aminokislota, Peptidah, Belkeh", Biologičeskoye Deystviye UF-izluçeniya., :56-61.
- [10] Bakirov, M.Ya., Mamedov, Sh.V., Şükürov, Yu.H., (1981), "Boşalmanın Etkisi Altında İpek Sapının Yıpranmasına Selenin Etkileri", İpek, 3:16-17.
- [11] Bakirov, M.Ya, Şükürov, Yu.H., İsmailova, R.S., Mamedov, Sh.V., (1985), "Rutubet Kayıdı Cihazı", Patent (Rusya), No.3733379/24-25(051899).
- [12] Başer, İ., (1992), Elyaf Bilgisi , Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.
- [13] Bazin, M., Polterson, L.K., Santus, R., (1983), "Dizat Observation Of Monophotonic Photoionization Inriptophan Exited By 300 nm Radiation", A Laser Photolysis Study, J.Phys.Chem.,87:189-190.
- [14] Blyümenfeld, L.A., Vayevodskiy, V.V., Senyonov, A.G., (1962), Application of EPR i Chemistry, Novosibirsk, AN SSSR.

- [15] Bueche, F., (1957), "Tensile Strength of Plastics Above the Glass Temperature", J.Appl.Phys., 26(9):1133-1140.
- [16] Bueche, F., (1957), "Tensile Strength of Plastics Below the Glass Temperature", J.Appl.Phys., 28(7):784-787.
- [17] Bueche, F., (1958), "Tensile strength of Plastics: Effects of Flows and Chain Relaxation", J.Appl.Phys., 29(8):1231-1234.
- [18] Buršteyn, E.A., (1973), "Proteinin Lüminesansı, Doğası ve Uygulanması", Teknik ve Bilim Sonuçları, Moleküler Biyoloji (Rusca), M., VINITI Kitabında, 3 :127-215.
- [19] Buršteyn, E.A., (1976), "Protein Kromoforlarının Lüminesansı", Teknik ve Bilim Sonuçları, Moleküler Biyoloji (Rusca), M., VINITI Kitabında, 6 :214.
- [20] Casale, A., Porter, R.S., (1978,1979), Polymer Stress Reactions I,II, New York, San Francisco, London.
- [21] Church, J.S., Millington, K.R., (1996), "Photodegradation Of Wool Keratin 1.Vibrational Spektroskopik Studies", Biospectroscopy, 2(4):249-258.
- [22] Davidson, R.S., (1996), "The Photodegradation Of Some Naturally Occurring polymers", Journal of Photochemistry And Photobiology, B-Biology, 33(1):3-25.
- [23] Dubinskaya, A.M., Segalova, N.E., Belavtseva, Y.M., (1980), "Mekanik Disperleme Zamanı Kollajen Yapısının Değişimleri", Biofizika, 25(4):610-614.
- [24] Edenbaum, Y., (1992), Plastics And Additives And Modifiers, New York.
- [25] Emanuel, N.M., Buçaçenko, A.L., (1982), Polimerlerin Yıpranması ve Stabilizasyonunun Kimyasal Fiziği, M.:Nauka, Rusya.
- [26] Eršov, B.G., Pikayev, A.K., Glazunov, P.Ya., Spitsin, V.I., (1963), "Işınlanmış Baz Çözeltilerinde Hidratlanmış Elektronun EPR Spektrumu", Dokl.AN, 149(2):363-366.
- [27] Eršov, B.G., Pikayev, A.K., Glazunov, P.Ya., Spitsin, V.I., (1964), "Dondurulmuş Sulu Çözeltilerin EPR Spektrumları (Rusca)", İzv.AN, Kimya Serisi(10):1755-1761.
- [28] Fesenko, Y.Y., (1969), "Sıcaklık 77 K'den Arttıkça Fenon Türevlerinin İki Kuantumlu Fotoiyonizasyondan Bir Kuantumlu İyonizasyona Geçme Mekanizması ", Dokl.AN, 187 :1181-1186.
- [29] Fedoseyeva, T.S., Kuzminiskiy, A.S., (1967), "Pecularity of Staged recombination of Radicals in Irradiated Polymethyloxane", Chem.High Energy, 1(3):248-252.
- [30] Gasimov, O.K., Mamedov, Sh.V., Aslanov, R.B., Nuriyev, S.R., L'vov K.M., (1989), "Kollojenin Mekanik Parçalanmasındaki Meydana Gelen İlk SR'li Süreçler", VII.Uluslararası Konferans, Biyoloji ve Tıpta Magnetik Rezonans, Çernoğolovna (Rusya).
- [31] Gasimov, O.K., Aslanov, R.B., Nuriyev, S.R., Mamedov, Sh.V., L'vov K.M., (1990), "Keratin ve Kollojenin Mekanik Parçalanmasında Meydana Gelen SR'li Süreçler", Visokomol.Soyed., 31-B(8):597-599.

- [32] Gasimov, O.K., Aslanov, R.B., Nuriyev, S.R., Mamedov, Sh.V., (1991), "Jelatinin Parçalanması Sonucunda Meydana Gelmiş İlk SR'lerin Fotoreaksiyonları", Dokl.AN, FMB Serisi.
- [33] Gasimov, O.K., L'vov, K.M., Mamedov, Sh.V., (1992), "Fibrillar Proteinlerin Mekanik Parçalanması Sürecindeki SR'li Reaksiyonlar", Visokomol.Soyed., 34-A(3):3-16.
- [34] Gasimov, O.K., Mamedov, Sh.V., L'vov K.M., (1992), "Free-radical Processes in the Mechanical Destruction of Protein", Polymer Scien., 34:196-204.
- [35] Gasimov, O.K., Mamedov, Sh.V., L'vov K.M., (1992), "Protein ve Peptitler Mekanik Parçalanması Zamanı Oluşan SR'li Süreçler", 2.Türk-Azerbaycan Polimer Sempozyumu, Ankara.
- [36] Gasimov, O.K., Nuriyev, S.R., Aslanov, R.B., Mamedov, Sh.V., (1994), "The Change of Secondary Structure of Silk Fibroin Under Mechanical Destruction", XVI.International Conference on Magnetic Resonance in Biological Systems, Veldhoven(Hollanda).
- [37] Gasimov, O.K., Aslanov, R.B., Nuriyev, S.R., Mamedov, Sh.V., (1995), "Jelatinin Mekanik Parçalanması Sürecinde Meydana Gelen İlk SR'lerin Reaksiyonları", Fizika, 1(3):50-55.
- [38] Glasstone, S., Laidler, K.J., Eyring, H., (1941), The Theory of Rate Processes, Mc Graw Hill, New York.
- [39] Grassie, N., Gerald, S., (1988), Polymer Degradation and Stabilisation, Cambridge University Press, London, New York.
- [40] Horton, H.R., Moran, L.A., Ochs, R.S., Rawn, J.D., Soringeour, K.G., (1993), "Principles Of Biochemistry", N.Patterson Publishers, Englewood Cliffs.
- [41] Hsiao, C.C., (1959), J.Appl.Phys.,30,1942, Polymer Fracture, H.H.Kausch, (Der), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [42] Ingram, D.J.E., (1969), Biological and Biochemical Applications of Electron Spin Resonance, Plenum Press, New York.
- [43] İlyasova, V.B., Azizova, O.A., Kajushin, L.P., (1975), "Photosensitized Formation Of Free Radicals Of The Peptide Group In Amides, Peptides and Proteins", I.Amids., Studia Biophysica, 49:143-153.
- [44] İlyasova, V.B., Azizova, O.A., Kajushin, L.P., (1975), "Photosensitized Formation Of Free Radicals Of The Peptide Group In Amides, Peptides and Proteins", II.Peptids., Studia Biophysica,49:187-198.
- [45] Kausch H.H., Hsiao, C.C., (1968), "Behaviour of Elastic Networks of Various Degrees of Orientation in the Kinetic Theory of Fracture", J.Appl.Phys., 39(11):4915-4919.
- [46] Kausch, H.H., (1970), Kolloid-Z.Z.Polymere,236:48-58, Polymer Fracture, H.H., Kausch, (Der.), 1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [47] Kausch, H.H., (1987), Polymer Fracture, Springer, Verlag, Berlin, Heidelberg.

- [48] Kayuşin, L.P., Lvov, K.M., Pulatova, M.K., (1970), "İşinlandırılmış Proteinlerdeki Paramagnetik Merkezlerin Araştırılması (in Russian)", Derginin adı Nauka, 263 sayfa
- [49] Kayuşin, L.P., Gribova, Z.P., Azizova, O.A., (1973), "Biyoloji Birleşmelerin Fotosüreçlerinin Elektron Paramagnetik Rezonansı", M.: Nauka, 304.
- [50] Kayuşin, L.P., Pulatova, M.K., Krivenka, V.G., (1976), "İşinlandırılmış Proteinlerde SR'ler ve Onların Dönüşümleri (in Russian)", M: Atomizdat ,269.
- [51] Kerimov, T.M., Mamedov., Sh.V., Nuriyev, E.Ş., (1984), "Doğal İpekte SR'ın Derişimi İle Onun Dinamik- Mekanik Özellikleri Arasındaki Orantılık", Kondense Olunmuş Sistemlerde Uluslararası Magnetik Rezonansı Konferansı, Kazan (Rusya).
- [52] Kerimov, T.M., Mamedov, Sh.V., Gasimov, O.K., Hümbetov, İ.M., Bilallı, D.B. , Eminbeyli, T.G., Aliyeva, S.M., Hasanova E.M., (1985), "Doğal İpekte SR'ler ve İpeğin Mekanik Özellikleri", İpek, 6(123):20-21.
- [53] Kerimov, T.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V., (1985), "Doğal İpeğin Kalitesinin Kontrol Yöntemi", Patent (Rusya), No.1165954.
- [54] Kerimov, T.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V., (1982), "Proteinlerde Sülfhidril Gruplarının Tayini Usulu", Patent (Rusya), No.951119.
- [55] Konev, S.V., Volotovskiy, İ.D., (1966), "Tripsinin Fotoaktifsizleştirilmesinde Triptofanın Uyarılmış Singlet ve Triplet Seviyelerinin Rolünün Araştırılması", Biofizika, 11(5):791-795.
- [56] Kuntz, E., Robins, A.B., (1965), Augenstein Radiat.Ros., Suppl., 25:209.
- [57] Leninger, A.L. (1970), Biochemistry, Worth Publishers, inc., New York
- [58] L'vov, K.M., Aslanov, R.B., Mamedov Sh.V., (1984), "UV-İşinlanmış İpek Fibroininde SR'ın Yokolma Kinetiğinin Araştırılması", Biofizika, 29(4):537-541.
- [59] L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V., (1984), "İpek Fibroininin 77 K'de Mekanik Parçalanması", Vısokomol.Soyed., A-26(9):1903-1907.
- [60] L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V., (1984), "İpek Fibroininin Mekanik Parçalanması Zamanı Oluşan İlk Radikallerin Fotoreaksiyonları", Vısakomol.Soyed., A-26(10):2155-2158.
- [61] L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V., (1985), "Peptitlerdeki 77 K'de Fotoindüklenmiş Radikallere Karbon Oksitinin Birleşmesi", Biofizika, 30(4):553-558.
- [62] L'vov, K.M., Aslanov, R.B., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V., (1985), "77 K'de UV-İşinlanmış Proteinlerde $\dot{N} = CH_2$ ve $H\dot{C}O$ Radikallerinin Fotooluşumu", Biofizika, 30(5):763-767.
- [63] L'vov, K.M., Gasimov, O.K., Mamedov Sh.V., (1985), "77 K'de Mekanik Parçalanma Sonucunda Meydana Gelen $\dot{N} = CH_2$ ve $H\dot{C}O$ Radikallerinin Fotooluşumu", Biofizika, 30(5):758-762.

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

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

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

[67] L'vov, K.M., Ovçarenko, V.P., Kim, Yu.A., (1975), "UV- Işının Etkisi Altında Protein Çözeltilerinde Paramagnetik Merkezlerin Meydana Gelmesi Mekanizması", Biofizika, 20 :793-796.

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

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

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

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

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

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

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

[75] Mamedov, Sh.V., Mamedov, E.Ş., Nuriyev, E.Ş.,ve diğerleri., (1987), "Dut Kurdunun Sap Yapmasında Stimulyatör", Patent (SSSR),No.1302458.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

[87] Mc.Laren, A.D., Shuger, D., (1964), "Photochemistry Of Proteins And Nucleic Acids", Pergamen Press,Oxford.

[88] Mc.Laren, A.D., (1964), "Photophyshology", Acad.Press, N.Y.,London.

[89] Mialocg, J.C., Amonyal, E., Bernal, A., Grand, D., (1982), "Picosecond Laser Photolysis Of Aqueous Indole And Triptophan", *J.Phys.Chem.*, 86:3173-3177.

[90] Michailov, A.I., Lebedov, Ya.S., Buben N.Ya., (1964), "The Staged Recombination of Radicals in Irradiated Organic Matters.The Experimental Investigation of Recombination's Kinetic", *Kinetic and Katalize*, 5(5).

- [91] Millington, K.R., Church, J.S., (1997), "The Photodegradation Of Wool Keratin 2. proposed Mechanism Involving Cystine", *Journal of Photochemistry And Photobiology, B-Biology*, 39(3):204-212.
- [92] Moan, J., Steen, H.B., (1971), "Photoinduced Trapped Electrons in Rigid Polar Solution, II. Kinetic And Cross Section of Two Quantum Ionization", *J. Phys. Chem.*, 75:2893-2897.
- [93] Moan, J., Koalhus, O., (1974), "Ultraviolet And X-Ray Induced Radicals In Frosen Polar Solution Of L-Tryptophen", *J. Chem. Phys.*, 61:3556-3566.
- [94] Moan, J., (1977), "On The Mechanism Of Radical Formation During UV- Irradiation Of Polar Solutions Of Aromatic Molecules at 77 K", *Acta Chem. Scand.*, A31:281-286.
- [95] Nuriyev, S.R., Gasimov, O.K., Aslanov, R.B., Mamedov Sh.V., (1992), "Technical Reactions of the Free Radicals In the Solid Biopolymers Destructed Under the Action of Mechanical Pressure", *International Conference of Dense Materials And Chemical Transformations Under Pressure, Bakü*.
- [96] Nuriyev, E.Ş., Mamedov, Sh.V., Fogel, V.R., Kotelnikov, A.İ., Lihtenstein, G.İ., (1987), "Lüminesans Hedefleri Vasıtasıyla Doğal İpek Fibroinin Molekül Dinamiğinin Öğrenilmesi", *JSCh., Rej.*, 2709:87.
- [97] Nuriyev, E.Ş., Fogel, V.R., Mamedov, Sh.V., (1988), "Lüminesans Hedefler Vasıtasıyla Doğal İpek Fibroininin Molekül Dinamiğinin Öğrenilmesi", *Biyopolimerlerin Spektroskopisine Ait Uluslararası VII. Konferans, Harkov (Ukrayna)*.
- [98] Perasse, N.İ., Kondakova, N.V., Kalabuhova, T.N., Vladimirov, Yu.A., Eydus, L.H., (1968), "Fermentlerin UV- İnaktivasyonunun Araştırılması, UV- Işınlama süresince Fermentlerdeki Aminoasit Kalıntılarının Fotolizi (Pepsin ve Tripsin)", *Biofizika*, 13(1):24-32.
- [99] Pikayev, A.K., (1969), "Radyasyon Kimyasında Solvatlanmış Elektron", *M.: Nauka* :457.
- [100] Ratnapandian, S., Warner, S.B., Kamath, Y.K., (1998), "Photodegradation Of Human Hair", *Journal Of Cosmetic-Science*, 49(5):309-320.
- [101] Regel, V.R., Slutsker, A.I., Tomaşevskiy, E.E., (1974), *Kinetic Nature of the Strength of Solids*, Moscow, Nauka (in Russia).
- [102] Santus, R., Hellene, C., Ptak, M., (1968), "Etüde Par Resonance Paramagnetique Electroique et Par Spectrophotometry D'absorption Des Processus Primaires Dans La Photochemie Solutions Aquenses Conglus a 77 K D'acides Aromatiques et de Polypeptides", *Photochem. Photobiol.*, 7:341-360.
- [103] Slata, U.S., Hall, C.E., (1964), *J. Mol. Biol.*, 8:593., *Polymer Fracture*, Kausch, H.H., (Darl.), 1987, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- [104] Stevens, M.P., (1990), *Polymer Chemistry And Introduction Second Edition*, Oxford Univ. Press, New York.

- [105] Sudtina, E.N., Azizova, O.A., Kayreşin, L.P., (1974), "UV- Işınlanmış Proteinlerin Dondurulmuş Sulu Çözeltilerinde Sr'lerin Oluşması ve Dönüşümleri", Biofizika, 19:23-29.
- [106] Şükürov, Yu.H., Bakirov, M.Ya., Mamedov, Sh.V., (1980), "Doğal İpeğin TM Eğrilerinin Gözlenilmesi İçin Cihaz", İpek, 6:21.
- [107] Şükürov, Yu.H., Kerimov, T.M., Bakirov, M.Ya., Mamedov Sh.V., (1981), "Doğal İpeğin Aşırı Molekül Yapısına Selenin Etkisinin Araştırılması", İzv.AN, FTMN (1):110-113.
- [108] Tadmor, Z., Goger, C.G., (1979), Principles Of polymer Processing, John Wiley and Sons.,Toronto.
- [109] Tager, A., (19789, Physical Chemistry Of Polymers", English Translation, Mir Publishers, New York, London.
- [110] Till, P.H., (1957), J.Polymer Sci.,24,301, Polymer fracture, H.H.Kausch, (Der.),1987, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg.
- [111] Tomaşevskiy, E.E., Slutsker, A.I., (1963), Zav.Lab., 29, p.994, (in Russia) And In "Physical Chemistry Of Polymers", Tager A., 1978, English Translation, Mir Publishers, p.653.
- [112] Tsukada, M., Freddi, G., Gotoh, Y., Kasai, N., (1997), "Physical And Chemical Properties Of Tussah Silk Fibroin Films", Journal of Polymer Science : Part B, 32:1407-1412.
- [113] Tsukada, M., Freddi, G., Kasai, N., Monti, P., (1998), "Structure And Molecular Conformation Of Tussah Silks Fibroin Films Treated With Water-Methonol Solutions: Dynamical Mechanical And Thermomechanical Behaviour", Journal of Polymer science: Part B, 36:2717-2724.
- [114] Vladimirov, Yu.A., (1969), "Proteinlerin Fotokimyası ve Lüminesansı", M.:Nauka, 232 .
- [115] Vladimirov, Y.A., L'vov, K.M., (1974), "Fotosensibilizovannoye Obrazovaniye Atomarnogo Vodoroda Vodnih Rastuorah Dimetilformamide i belkah", Biophysika, 19:182-184.
- [116] Walton, A.G., Blackwell, J., (1973), Biopolymers, Acad.Press, N.Y and London.
- [117] Wertz, J.E., Bolton, J.R., (1972), Elektron Spin Rezonans, McGram-Hill, Book Company.
- [118] Zakzevskiy, V.A., Baptizmanskiy, V.V., Tomaşevskiy, E.Y., (1968), "Katı Polimerlerin Mekanik Parçalanmasında Oluşan İkinci SR Süreçler", FTT,10(6):1699-1704.
- [119] Zhourkov, S.N., Narsulaev, D.N. (1953), J.Tech.Phys., USSR, 23, 10, 1677, Polymer Fracture, Kausch H.H., (Der.), 1987, Springer- Verlay, Berlin, Heidelberg.
- [120] Zhourkov, S.N., Sanfirova, T.P., (1955), Dokl.AN SSSR, 101-237, Bartanev G.M., İzv.AN SSSR, OTN, 3, 1955: 53-64, Polymer Fracture, Kausch H.H., (Der.), 1987, Springer-Verlay, Berlin, Heidelberg.

Ek 1 Tez çalışması sırasında yapılan konu ile ilgili yayınlar

- 1) THE ELECTRON SPIN RESONANCE PROPERTIES IN WOOL KERATIN AND THE EFFECTS OF PIGMENT AND γ AND UV IRRADIATION ON THESE PROPERTIES

Sh. V. Mamedov, B. Aktas, M. Canturk, B. Aksakal, R. Yilgin

XIII INTERNATIONAL BIOPHYSICS CONGRESS, September 19-24 , 1999, New Delhi, India, Poster bildiri.

- 2) THE ESR SIGNAL APPEARING IN SILK FIBROIN AND WOOL KERATIN

Sh. V. Mamedov, M. Cantürk, B. Aksakal, V. Alekperov, F. Bülbul, R. Yilgin

XIX INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETIC RESONANCE IN BIOLOGICAL SYSTEMS, August 20-25, 2000, Florence, Italy, Poster bildiri

- 3) THE EXAMINATION OF THE MECHANISM OF ESR SIGNAL IN SILK FIBROIN AND WOOL KERATIN BY THE RECOMBINATION-KINETIC'S METHOD

Sh. V. Mamedov, M. Cantürk, B. Aksakal, V. Alekperov, F. Bülbul, R. B. Aslanov, B. Aktaş

XIX INTERNATIONAL CONFERENCE ON MAGNETIC RESONANCE IN BIOLOGICAL SYSTEMS, August 20-25, 2000, Florence, Italy, Poster bildiri



ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi	05-10-1971
Doğum Yeri	Gönen / Balıkesir
Lise	1982-1988 Şişli Kaptanpaşa Lisesi
Lisans	1990-1994 Yıldız Üniversitesi , Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü
Yüksek Lisans	1998- 2000 Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Fizik Programı
Çalıştığı Kurum	1997- ... Y.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü Araştırma görevlisi

