

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARAGENAN JELLERİNDE TERMAL VE HACİMSEL FAZ GEÇİŞLERİ

**DOKTORA TEZİ
Özlem TARI İLGİN**

**Anabilim Dalı : Fizik
Programı : Fizik Mühendisliği**

NİSAN 2009

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KARAGENAN JELLERİNDE TERMAL VE HACİMSEL FAZ GEÇİŞLERİ

**DOKTORA TEZİ
Özlem TARI İLGİN
(509002151)**

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30 Aralık 2008

Tezin Savunulduğu Tarih : 17 Nisan 2009

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Önder PEKCAN (KHÜ)
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Nihat BERKER (SÜ)
Prof. Dr. Candan TAMERLER (İTÜ)
Prof. Dr. Gönül ÖZEN (İTÜ)
Prof. Dr. Türkan HALİLOĞLU (BÜ)

NİSAN 2009

Kızım BENAY'a,

ÖNSÖZ

Kendisi ile çalışma olanağı veren ve çalışmalarım boyunca danışmanım olarak her zaman desteğini yanımda hissettiğim, yetişmemde ve kariyer hayatımı yönlendirmede büyük emekleri olan birlikte çalışmaktan onur ve zevk duyduğum çok değerli hocam Prof. Dr. Önder Pekcan'a,

Tez izleme komitemde yer alarak görüşlerini, desteklerini ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Nihat Berker ve Prof. Dr. Candan Tamerler'e,

Ayrıca bu aşamalara gelmemde büyük emekleri olan İTÜ Fizik Mühendisliği Bölümü'ndeki hocalarıma,

Çalışmamın bir bölümünün tamamlanmasında bana laboratuvarlarının kapısını açan Doç. Dr. Selim Kara'ya, doktora çalışmamın farklı aşamalarında ilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen Doç. Dr. Yeşim Hepuzer Gürsel, Yrd. Doç. Dr. Osman Canko, Dr. Durşen Saygın Hinczewski ve Arş. Gör. Gülşen Akın Evingür'e,

Yoğun çalışma temposu içerisinde destek ve anlayışını esirgemeyen moral kaynağım sevgili eşim Bülent İlgin'e,

Son olarak beni bugünlere getiren ve yaşam yolunda ideallerime ulaşabilmem için maddi ve manevi desteği ile hep yanımda olan sevgili anneme, babama ve kardeşime,

Sonsuz TEŞEKKÜRLER.

Nisan 2009

Özlem TARI İLGİN
Fizik Yük. Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

KISALTMALAR.....	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xix
SUMMARY.....	xxi
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK VARSAYIMLAR.....	9
2.1 Faz Geçişleri.....	9
2.1.1 Klasik teori.....	9
2.1.2 Sızma teorisi.....	13
2.2 Hacimsel Geçişler.....	16
2.2.1 Polimerik jellerde kuruma kinetiği.....	19
2.2.2 Polimerik jellerde şişme kinetiği.....	19
3. FLORESANS TEKNİK.....	25
3.1 Floresans.....	25
3.2 Floresans Sönme.....	29
3.3 Sol-Jel ve Jel-Sol Geçişlerinin Modellenmesi.....	29
4. KARAGENAN JELLERİ.....	33
4.1 Kimyasal Yapısı ve Özellikleri.....	33
4.2 Jelleşme Mekanizmaları ve İyonik Katkının Jelleşmeye Etkisi.....	35
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	39
5.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	39
5.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	40
6. VERİLER VE YORUMLAR.....	43
6.1 Kappa Karagenan Jelleri.....	43
6.1.1 Sol-jel ve jel-sol geçişleri.....	44
6.1.1.1 Saf suda kappa karagenan jelleri.....	44
6.1.1.1.1 Kritik sıcaklık ve kritik üs.....	47
6.1.1.2 Tuz çözeltilerinde kappa karagenan jelleri.....	53
6.1.1.1.1 Kritik sıcaklık ve kritik üs.....	56
6.1.2 Kuruma davranışları.....	60
6.1.2.1 Sıcaklık etkisi.....	60
6.1.2.2 Konsantrasyon etkisi.....	67
6.1.2.3 Ağırlık ve hacim değişimleri.....	69
6.1.2.4 Paketlenme enerjisi.....	74
6.1.3 Şişme davranışları.....	76
6.1.3.1 Sıcaklık etkisi.....	84
6.1.3.2 Konsantrasyon etkisi.....	86
6.1.3.3 Şişme enerjisi.....	86
6.2 Iota Karagenan Jelleri.....	88

6.2.1 Sol-jel ve jel-sol geçişleri.....	88
6.2.1.1 Tuz çözeltilerinde iota karagenan jelleri.....	88
6.2.1.1.1 Kritik sıcaklık ve kritik üs.....	94
6.2.2 Kuruma davranışları.....	100
6.2.2.1 Sıcaklık etkisi.....	100
6.2.2.2 Konsantrasyon etkisi.....	105
6.2.2.3 Ağırlık ve hacim değişimleri.....	108
6.2.2.4 Paketlenme enerjisi.....	111
6.2.3 Şişme davranışları.....	113
6.2.3.1 Sıcaklık etkisi.....	114
6.2.3.2 Konsantrasyon etkisi.....	119
6.2.3.3 Şişme enerjisi.....	121
7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER.....	123
KAYNAKLAR.....	129
EKLER.....	137
ÖZGEÇMİŞ.....	145

KISALTMALAR

SSF	: Kararlı durum floresans teknik
TF	: Tanaka - Fillmore
Py	: Piranin molekülleri
NaCl	: Sodyum klorür
KCl	: Potasyum klorür
CaCl₂	: Kalsiyum klorür

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 :	Farklı latis türleri için nokta ve bağ sızma eşik değerleri	14
Çizelge 2.2 :	Sızma eşiği civarında kritik üslerin boyuta göre değişimleri.....	15
Çizelge 6.1 :	Kappa karagenan miktarları ve bu miktarlara bağlı olarak her örneğe verilen isim, sol- jel ve jel-sol geçiş sıcaklıkları	50
Çizelge 6.2 :	Kappa karagenan jellerinde sol-jel ve jel-sol geçişlerinde elde edilen kritik üsler	51
Çizelge 6.3 :	Tuz miktarları ve bu miktara bağlı olarak her örneğe verilen isim....	53
Çizelge 6.4 :	Kappa karagenan jellerinde sol-jel ve jel-sol geçiş bölgesindeki kritik sıcaklık ve kritik üs, β değerleri.....	60
Çizelge 6.5 :	Farklı sıcaklık değerlerinde kurutulan kappa karagenan jellerine ait fiziksel parametreler	66
Çizelge 6.6 :	Kappa karagenan jellerinin 40°C’de kurutulması ile elde edilen fiziksel parametreler	68
Çizelge 6.7 :	Kappa karagenan jellerinin 50°C’de kurutulması ile elde edilen fiziksel parametreler	69
Çizelge 6.8 :	Farklı sıcaklık değerlerinde kurutulan C3, C4 ve C5 jellerine ait k_0 , k_{0m} ve k_{0V} değerleri	71
Çizelge 6.9 :	Farklı sıcaklıklarda şişirilen C3, C4 ve C5 jellerine ait fiziksel parametreler	82
Çizelge 6.10 :	40°C’de şişirilen kappa karagenan jellerine ait fiziksel parametreler	85
Çizelge 6.11 :	50°C’de şişirilen kappa karagenan jellerine ait fiziksel parametreler	86
Çizelge 6.12 :	Tuz miktarları ve bu miktara bağlı olarak her iota karagenan örneğine verilen isim	89
Çizelge 6.13 :	Iota karagenan miktarları, semboller ve (d-h), (h-c), (c-h) ve (h-d) geçişlerinde bulunan kritik sıcaklıklar.....	95
Çizelge 6.14 :	Farklı tuz çözeltilerindeki iota karagenan örneklerinin (d-h), (h-c), (c-h) ve (h-d) geçişlerinde bulunan kritik sıcaklık değerleri	96
Çizelge 6.15 :	Farklı konsantrasyondaki iota karagenan jelleri için hesaplanan kritik üsler. β_{dh} , β_{hc} , β_{ch} ve β_{hd} sırasıyla (d-h), (h-c), (c-h) ve (h-d) geçişlerine ait kritik üslerdir	99
Çizelge 6.16 :	Farklı tuz çözeltilerindeki iota karagenan jellerinde hesaplanan kritik üsler. β_{dh} , β_{hc} , β_{ch} ve β_{hd} sırasıyla (d-h), (h-c), (c-h) ve (h-d) geçişlerine ait kritik üslerdir	99
Çizelge 6.17 :	Farklı sıcaklık değerlerinde kurutulan I2Ca06, I2Ca08, I2Ca10 ve I2Ca12 jellerine ait fiziksel parametreler	104
Çizelge 6.18 :	40°C’de gerçekleştirilen kuruma deneylerine ait fiziksel parametreler	106
Çizelge 6.19 :	50°C’de gerçekleştirilen kuruma deneylerine ait fiziksel parametreler	107

Çizelge 6.20 : Farklı sıcaklık değerlerinde kurutulan I2Ca06, I2Ca08, I2Ca10 ve I2Ca12 jellerine ait k_0 , k_{0m} ve k_{0v} değerleri.....	111
Çizelge 6.21 : Farklı sıcaklıklarda şişirilen I2Ca06, I2Ca08, I2Ca10 ve I2Ca12 jellerine ait fiziksel parametreler	117
Çizelge 6.22 : 40°C’de şişirilen iota karagenan jellerine ait fiziksel parametreler..	121
Çizelge 6.23 : 50°C’de şişirilen iota karagenan jellerine ait fiziksel parametreler..	121

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 : Tek boyutlu latiste küme örneği.....	9
Şekil 2.2 : Bethe latisi.....	12
Şekil 2.3 : Kare bir latisde mümkün tüm bağların gösterimi	14
Şekil 2.4 : Case II difüzyon modeli	18
Şekil 2.5 : a) Mürekkep molekülünün difüzyonu, b) Jel şişmesi	20
Şekil 2.6 : Silindir şeklindeki bir jelin şişmesinde rol oynayan mekanizmanın şematik gösterimi	21
Şekil 3.1 : Jablonski diyagramı	26
Şekil 4.1 : Kappa karagenan	33
Şekil 4.2 : Iota karagenan	34
Şekil 4.3 : Lambda karagenan	34
Şekil 4.4 : Kappa karagenanda moleküller arası K^+ köprüsü	35
Şekil 4.5 : Kappa ve iota karagenanda tekraralama birimi, (A) 1,3-linked β -D-galaktose, (B) ise 1,4-linked 3,6-anhydro- α -D-galaktose.....	36
Şekil 4.6 : Iota karagenanda moleküller arası Ca^{2+} köprüleri.....	36
Şekil 4.7 : Iota karagenanda molekül içi Ca^{2+} köprüleri	37
Şekil 4.8 : Sıcaklıkla tersinebilen iyonik katkı etkisi ile çift-sarmal kümelerinin oluşumu modelinin şematik yapısı.....	37
Şekil 4.9 : Tek helislerin iyonik katkılarla dimer ve trimerleri oluşturması modelinin şematik gösterimi	38
Şekil 4.10 : Domain modeli	38
Şekil 5.1 : Piranin molekülü	39
Şekil 5.2 : Perkin Elmer LS-50 Spektroskopisinin optik düzeneği	41
Şekil 6.1 : Termal faz geçiş deneyleri için kapa karagenan jelinin konumu	43
Şekil 6.2 : C3 örneğindeki piranin molekülüne ait spektrum	44
Şekil 6.3 : C3 ve C4 örneklerinin ısıtma ve soğutma durumunda floresans şiddetinin sıcaklığa göre değişimi	45
Şekil 6.4 : C3 ve C4 örneklerinin ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen saçılan ışığın şiddetinin sıcaklığa göre değişimi	46
Şekil 6.5 : C3 ve C4 örneklerinin ısıtma ve soğutma sırasında elde edilmiş düzeltilmiş floresans şiddetinin sıcaklığa göre grafiği.....	47
Şekil 6.6 : C3 ve C4 örneklerinin soğutma sırasında elde edilen düzeltilmiş floresans şiddet eğrilerine uygun en iyi fitler.....	48
Şekil 6.7 : C3 ve C4 örneklerinin ısıtılması ve soğutulması sırasında elde edilen I_c değerlerinin sıcaklığa göre türevleri	49
Şekil 6.8 : Kappa karagenan örnekleri için hesaplanan kritik sıcaklıkların kappa karagenan miktarına göre değişimi	49
Şekil 6.9 : C3 ve C4 örnekleri için sol jel geçiş sıcaklığının altında elde edilen çift logaritmik eğriler	51

Şekil 6.10 : C3 ve C4 örnekleri jel sol geçiş sıcaklığının altında elde edilen çift logaritmik eğriler	52
Şekil 6.11 : Koil-helis ve helis-koil geçişinin Cayeley ağacı şeklinde gösterimi	52
Şekil 6.12 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örneklerinin ısıtma ve soğutma sırasında floresans şiddetinin sıcaklıkla değişimi	54
Şekil 6.13 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örneklerinin ısıtma ve soğutma sırasında saçılan ışık şiddetinin sıcaklığa göre grafiği i	55
Şekil 6.14 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örnekleri için düzeltilmiş floresans şiddetinin sıcaklığa göre grafiği	56
Şekil 6.15 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örneklerin ısıtılması ve soğutulması sırasında elde edilen Ic değerlerinin sıcaklığa göre türevleri	57
Şekil 6.16 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örneklerinin jel sol geçiş sıcaklığının altında çift logaritmik eğrileri	58
Şekil 6.17 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örneklerinin sol jel geçiş sıcaklığının altında çift logaritmik eğrileri	59
Şekil 6.18 : Karagenan jellerinin kuruma sürecinde floresans kuartz tüp içerisindeki konumları	61
Şekil 6.19 : Piranin molekülüne ait floresans spektrumu	61
Şekil 6.20 : C3 jeli için floresans şiddetinin kuruma zamanına göre değişimi	62
Şekil 6.21 : C3 jeli için saçılan ışık şiddetinin kuruma zamanına göre değişimi	63
Şekil 6.22 : Kuruma işleminin şematik gösterimi	64
Şekil 6.23 : C3 jeli için geçen ışık şiddetinin kuruma zamanına göre değişimi	65
Şekil 6.24 : Floresans şiddetinin (6.5) nolu eşitliğe göre lineer fiti	66
Şekil 6.25 : C4 ve C5 jelleri için floresans şiddeti, I'nın kuruma zamanına göre değişimi	67
Şekil 6.26 : Floresans şiddetinin eşitlik (6.5)'e göre lineer fiti	68
Şekil 6.27 : C3 jeli için ağırlık ölçümleri	69
Şekil 6.28 : C3 jeli için hacim ölçümleri	70
Şekil 6.29 : a) şiddet (I), b) ağırlık (m) ve c) hacim (V) ölçümleri için tfd değerlerinin sıcaklıkla değişimi	72
Şekil 6.30 : a) şiddet (I), b) ağırlık (m) ve c) hacim (V) ölçümleri için tfd değerlerinin karagenan miktarına göre değişimi	73
Şekil 6.31 : Kappa karagenan jellerinin k_0 değerlerinin Arrhenius bağıntısına göre sıcaklık ile değişimi	75
Şekil 6.32 : Floresans kuartz tüp içerisinde kappa karagenan jeli ve suyunkonumları	76
Şekil 6.33 : Kappa karagenan örneği için farklı şişme zamanlarında elde edilen spektrum	77
Şekil 6.34 : C3 jeli için floresans şiddetinin şişme zamanına göre grafiği	77
Şekil 6.35 : C3 jeli için saçılan ışık şiddetinin şişme zamanına göre değişimi	78
Şekil 6.36 : C3 jeli için geçen ışık şiddetinin şişme zamanına göre değişimi	79
Şekil 6.37 : Şişme işleminin şematik gösterimi a) kuru jel, b) şişen jel ve c) şişmiş jel	80
Şekil 6.38 : B_1 -R ve $R-\alpha_1$ grafiği 1	82
Şekil 6.39 : 30 ve 40°C'de şişen C3 jelinin Li-Tanaka denkleminin logaritmik formuna göre grafiği	83
Şekil 6.40 : Farklı sıcaklıklar için şişme zaman sabiti ve kooperatif difüzyon katsayısı değerlerinin sıcaklıkla değişimi	84

Şekil 6.41 :C3 ve C4 jelleri için floresans şiddeti, I'nın şişme zamanına göre değişimi	85
Şekil 6.42 :C3 ve C4 jellerinin Li-Tanaka denkleminin logaritmik formuna göre fitleri	86
Şekil 6.43 :Kooperatif difüzyon katsayısının Arrhenius bağıntısına göre sıcaklıkla değişimi	87
Şekil 6.44 :Termal faz geçişi deneyleri için iota karagenan jelinin konumu	88
Şekil 6.45 :I2Ca04 örneğindeki piranin molekülüne ait spektrum	89
Şekil 6.46 :I2Ca04 ve I3Ca04 örneklerinin ısıtma ve soğutma durumunda floresans şiddetinin sıcaklığa göre değişimi	90
Şekil 6.47 :I2Ca04 ve I3Ca04 örnekleri için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen saçılan ışık şiddetinin sıcaklığa göre değişimi	91
Şekil 6.48 :I2Ca04 ve I3Ca04 örnekleri için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilmiş düzeltilmiş floresans şiddetinin sıcaklığa göre grafiği	92
Şekil 6.49 :I2K04 örneği için a) floresans şiddeti, I, b) saçılan ışık şiddeti, I_{sc} ve c) düzeltilmiş floresans şiddeti, I_c 'nin sıcaklıkla değişimi	93
Şekil 6.50 :Soğutma sırasında elde edilen düzeltilmiş floresans şiddet eğrilerine uygun en iyi fitler	94
Şekil 6.51 :a) (c-h) ve (h-c) geçişleri ve b) (d-h) ve (h-d) geçişlerinde elde edilmiş I_c değerlerinin sıcaklığa göre türevleri	95
Şekil 6.52 :I2Ca04 örneği için kritik sıcaklığının altında a) (c-h) ve b) (h-d) geçişlerine ait çift logaritmik eğriler	97
Şekil 6.53 :I2Ca04 örneği için kritik sıcaklığının altında a) (d-h) ve b) (h-c) geçişlerine ait çift logaritmik eğriler	98
Şekil 6.54 :Çift helislerin ve dimerlerin Cayley ağacı şeklindeki jel oluşumu	98
Şekil 6.55 :Iota karagenan jellerinin kuruma sürecinde floresans kuartz tüp içerisindeki konumları	100
Şekil 6.56 :Piranin molekülüne ait floresans spektrumu	100
Şekil 6.57 :Floresans şiddeti, I'nın kuruma zamanına göre değişimi	101
Şekil 6.58 :Saçılan ışık şiddeti, I_{sc} 'nin kuruma zamanına göre değişimi	102
Şekil 6.59 :Geçen ışık şiddeti, I_{tr} 'nin kuruma zamanına göre değişimi	103
Şekil 6.60 :Floresans şiddetinin eşitlik (6.5)'e göre lineer fiti	104
Şekil 6.61 :I2Ca06 ve I2Ca08 jeli için 40°C de gerçekleştirilen kuruma deneyinde floresans şiddeti, I'nın kuruma zamanına göre değişimi	105
Şekil 6.62 :Saçılan ışık şiddeti, I_{sc} 'nin kuruma zamanına göre değişimi	106
Şekil 6.63 :Floresans şiddetinin (6.5) nolu eşitliğe göre lineer fiti	107
Şekil 6.64 :30 ve 40°C için ağırlığın kuruma zamanına göre değişimi	108
Şekil 6.65 :30 ve 40°C için hacmin kuruma zamanına göre değişimi	109
Şekil 6.66 :a) şiddet, I, b) ağırlık, m ve c) hacim, V ölçümleri için t_{fd} değerlerinin sıcaklıkla değişimi	110
Şekil 6.67 : k_0 değerlerinin Arrhenius bağıntısına göre sıcaklık ile değişimi	112
Şekil 6.68 :Floresans kuartz tüp içerisinde iota karagenan jeli ve suyun konumları	113
Şekil 6.69 :Iota karagenan örneği için farklı şişme zamanlarında elde edilen spektrum	113
Şekil 6.70 :I2Ca12 jeli için 30 ve 50°C'de floresans şiddetinin sıcaklıkla değişimi ..	114
Şekil 6.71 :I2Ca12 jeli için 30 ve 50°C'de saçılan ışık şiddetinin sıcaklıkla değişimi	115
Şekil 6.72 :I2Ca12 jeli için 30 ve 50°C'deki geçen ışık şiddetinin sıcaklıkla değişimi	116

Şekil 6.73 : Li Tanaka denkleminin logaritmik formuna göre iota karagenan jellerine ait şişme değerlerinin şişme zamanına göre değişimleri	117
Şekil 6.74 : Farklı sıcaklıklar için şişme zaman sabiti ve kooperatif difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi.....	118
Şekil 6.75 : I2Ca06 ve I2Ca08 jelleri için floresans şiddetin şişme zamanına göre değişimi	119
Şekil 6.76 : I2Ca06 ve I2Ca08 jellerinin Li Tanaka denklemine göre lineer fiti	120
Şekil 6.77 : Kooperatif difüzyon katsayısının Arrhenius bağıntısına göre sıcaklıkla değişimi	122

SEMBOL LİSTESİ

p_c	: Eşik değer
G	: Jel kesri
S	: Ortalama küme büyüklüğü
β	: Jel kesrine ait kritik üs
γ	: Ortalama küme büyüklüğüne ait kritik üs
I	: Floresans şiddet
I_{sc}	: Saçılan ışık şiddeti
I_{tr}	: Geçen ışık şiddeti
I_c	: Düzeltilmiş floresans şiddet
D_c	: Kooperatif difüzyon katsayısı
f	: Polimer ve çözücü arasındaki sürtünme katsayısı
τ_c	: Şişme zaman sabiti
K	: Osmotik bulk modülü
μ	: Kesme modülü
T_c	: Kritik sıcaklık
T_{sj}	: Sol-jel kritik sıcaklığı
T_{js}	: Jel-sol kritik sıcaklığı
T_{ch}	: Koil-çift helis kritik sıcaklığı
T_{hc}	: Çift helis-koil kritik sıcaklığı
T_{dh}	: Dimer-çift helis kritik sıcaklığı
T_{hd}	: Çift helis-dimer kritik sıcaklığı
k_o	: Paketlenme sabiti

KARAGENAN JELLERİNDE TERMAL VE HACİMSEL FAZ GEÇİŞLERİ

ÖZET

Fiziksel jeller sıcaklık ve iyon etkisi gibi faktörlerin değiştirilmesi ile sol ve jel durumları arasında tersinir bir dönüşüm meydana getirirler. Gıda sektöründe katkı maddesi olarak, tıp ve ilaç sektöründe yapay organ uygulamalarında ve ilaç denetim sistemlerinde, tekstil sanayinde boyama ve giyim eşyalarında dayanıklılık artırıcı olarak kullanılmaktadırlar. Birçok uygulama alanına sahip olan fiziksel jellerin yapısında bulunan başlıca biyopolimerlere örnek olarak hayvansal dokulardan elde edilen jelatin, deniz yosunu ve alglerden elde edilen karagenan ve agarose gösterilebilir.

Karagenanlar kırmızı deniz yosunundan elde edilen polisakkaritlerdir. Kimyasal yapılarına ve özelliklerine ve dolayısıyla kullanım alanlarındaki farklılıklara bağlı olarak farklı tipte karagenanlar vardır. Ticari öneme sahip karagenanlar, kappa, iota ve lambda olarak adlandırılırlar. Kappa ve iota karagenanlar, sulu çözeltilerde sıcaklıkla dönüşebilen sol-jel ve jel-sol geçişi yaparken, lambda karagenan jel oluşturmaz.

Birçok deneysel teknik fiziksel jellerde sol-jel ve jel-sol geçişlerini, kuruma ve şişme kinetiğini açıklamak için kullanılmıştır. Bunlar arasında quasi elastik ışık saçılma deneyleri, nötron saçılma deneyleri, foton geçirme teknik, optik dönme ve makroskopik deneyler gösterilebilir.

Bu tez çalışmasında fiziksel jel sınıfına giren kappa karagenan ve iota karagenan jellerinde termal ve hacimsel (kuruma ve şişme) faz geçişlerini açıklamak için farklı bir yöntem olan kararlı durum floresans tekniği kullanılmıştır.

Floresans teknik, jellerin pek çok yapısal özelliğini açıklamak üzere etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Bu teknik ile yapı içerisine konan floresans moleküller, sistemin yapısal özelliklerine son derece duyarlı olup, içinde bulundukları çevre hakkında bilgi verirler. Deneylerimizde floresans molekül olarak piranin (Py) kullanılmıştır.

Saf suda ve farklı tuz (KCl, NaCl ve CaCl₂) çözeltilerinde hazırlanan kappa karagenan jellerinde sol-jel ve jel-sol faz geçişleri incelenmiştir. Kappa karagenan jellerinin ısıtılması ve soğutulması sürecinde floresans şiddet, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} sıcaklığın fonksiyonu olarak takip edilmiştir. Sıcaklığın artması ile floresans şiddet artarken saçılan ışığın azaldığı gözlenmiştir. Oysa, sıvı ortamdaki piraninin sönümlenmesinden dolayı yüksek sıcaklıklarda floresans şiddette bir azalma beklenmektedir. Dolayısıyla floresans şiddetin gerçek değerini elde etmek için saçılan ışığın davranışını da göz önüne alarak bir düzeltme yapılmıştır. Düzeltme yapıldıktan sonra elde edilen sol-jel ve jel-sol faz geçiş eğrilerinin birinci türevleri alınarak sol-jel ve jel-sol kritik sıcaklıkları bulunmuştur ve sırasıyla T_{sj} ve T_{js} olarak tanımlanmışlardır. T_{sj} sıcaklık değerlerinin T_{js} 'ye kıyasla daha düşük değerde olması koil-çift helis (sol-jel) ve çift helis-koil (jel-sol) geçiş eğrilerinde histeresis davranışın temelini oluşturmuştur. Ayrıca sol-jel ve jel-sol geçiş sıcaklıklarının farklı tuz çözeltilerinde sırasıyla $KCl > CaCl_2 > NaCl$ sırasını izlediği bulunmuştur.

Farklı tuz (KCl, NaCl ve CaCl₂) çözeltilerinde hazırlanan iota karagenan jellerinde termal faz geçişleri floresans teknik kullanılarak çalışılmıştır. Ayrıca iota karagenan konsantrasyonundaki değişimin bu geçişler üzerindeki etkisini inceleyebilmek için CaCl₂ konsantrasyonu sabit tutulmuştur. KCl ve NaCl tuz çözeltilerindeki iota karagenan jelleri kappa karagenan jelleri ile benzer bir davranış sergileyip sadece coil-çift helis ve çift helis-coil geçişleri gözlenmiştir. Oysa CaCl₂ ile hazırlanan iota karagenanların ısıtılması ve soğutulması sırasında elde edilen eğriler domain modeli ile yorumlanmıştır. Soğutma sırasında yüksek sıcaklık bölgesinde coil-çift helis (c-h) geçişi, düşük sıcaklık bölgesinde ise çift helis-dimer (h-d) geçişi meydana gelmektedir. Sistem ısıtıldığında ise ilk önce dimer-çift helis (d-h) geçişi görülür, sıcaklık daha fazla düşürüldüğünde ise çift helis-coil (h-c) geçişi meydana gelmektedir. (d-h) ve (h-d) geçişlerinde histerezis gözlenmiştir. Düzeltilmiş floresans şiddet eğrilerinin tüm bu geçişler için sıcaklığa göre birinci türevleri alınarak kritik sıcaklıklar hesaplanmıştır.

Kappa ve iota karagenan jellerinde, tüm faz geçiş sıcaklıklarında jel kesrini tanımlayan β kritik üsteli hesaplanmış ve sonuçların Flory-Stockmayer teorisi ile uyum içerisinde olduğu bulunmuştur. Hem saf suda hazırlanan hem de iyonik katkı içeren tüm karagenan örnekleri aynı evrensellik sınıfında olduğu görülmüştür.

Kappa ve iota karagenan jellerinin kurumasında sıcaklık ve konsantrasyon etkisi çalışılmıştır. Kuruma sırasında floresans şiddet, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} zamanın fonksiyonu olarak izlenmiştir. Her iki karagenan türü de benzer davranışlar sergilemişlerdir. Floresans şiddet eğrilerinin kuruma zamanına lineer olarak bağlılığı deneysel sonuçlara iyi bir uyum gösteren Case II difüzyon modeli ile açıklanmıştır. Farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda gerçekleştirilen kuruma deneylerinde paketlenme sabiti, k_0 'ın kuruma sıcaklığının artması ile arttığı ve helislerin yüksek sıcaklıklarda daha hızlı paketlenildiği, konsantrasyonun artması ile de paketlenme sabitinin azaldığı görülmüştür. Paketlenme sabitinin sıcaklık ile değişiminden, paketlenme enerjisi, Arrhenius denklemi kullanılarak her iki karagenan türü için de hesaplanmıştır. Konsantrasyon arttıkça paketlenme enerjilerinin artması, daha sert olan karagenan jellerinin kuruması için daha fazla enerji gereksinimi olduğunu göstermiştir.

Jellerin kuruması sırasında özdeş örnekler kullanılarak makroskopik ölçümler de alınmıştır. Jel ağırlıklarının ve hacimlerinin lineer olarak azaldığı ve kararlı durum floresans tekniği ile elde edilenlere benzer davranışlar sergilediği görülmüştür. k_{0m} ve k_{0v} paketlenme sabitlerinin kuruma sıcaklığı artarken arttığı, konsantrasyonun artması ile ise azaldığı gözlenmiştir. Benzer şekilde ağırlık ve hacim ölçümlerinden elde edilen paketlenme sabitlerinin sıcaklık ile değişiminden paketlenme enerjileri hesaplanmıştır.

Kappa ve iota karagenan jellerinin şişme kinetiği sıcaklık ve konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Floresans şiddet, I ve saçılan ışığın şiddeti, I_{sc} zamanın fonksiyonu olarak izlenmiştir. Floresans şiddet zamanla artarken saçılan ışık ise zamanla azalmıştır. Su buharı altında şişen jellerde bu sonuçları açıklayabilmek için jellerde şişme kinetiğini tasvir eden Li-Tanaka denklemi kullanılmıştır. Sıcaklığın artması ile şişme zaman sabiti, τ_c 'nin azaldığı ve kooperatif difüzyon katsayısı, D_c 'nin azaldığı gözlenmiştir. Konsantrasyonun artması ile jelin daha sıkı yapıya sahip olması su buharının jel içerisine difüzyonu yavaşlatmıştır. Böylece kooperatif difüzyon katsayısı, konsantrasyonun artması ile azalmış ve şişme zaman sabiti ise artmıştır. Difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişiminden şişme enerjileri hesaplanmıştır.

THERMAL AND VOLUMETRIC PHASE TRANSITIONS IN CARRAGEENAN GELS

SUMMARY

Physical gels undergo transition between the states of sol and gel when such factors as temperature and ion effects are changed. They are used as additives by the food industry, in artificial organ applications and in medication control systems by the medical and pharmaceutical industries, and in dyeing applications and to increase the durability of clothes by the textile industry. Main biopolymers included in the structure of physical gels, which are used for a wide range of applications, are gelatin produced from animal tissues, seaweed, and carrageenan and agarose produced from algae.

Carrageenans are polysaccharides produced from red seaweed. They are available in various types depending on their chemical structures and properties, and, in turn, their uses for various purposes. The carrageenans considered important for commercial applications are named kappa, iota and lambda carrageenan. Of these types, the kappa and iota carrageenan undergo transition from the sol to the gel state or vice versa under heat in aqueous solutions; while the lambda carrageenan does not result in formation of a gel.

Several experimental techniques were used to study the sol-to-gel and gel-to-sol transitions in physical gels and the kinetics of drying and swelling, among which are quasi-elastic light scattering experiments, neutron scattering experiments, photon transmission techniques, and optical rotation and macroscopic experiments.

A different method was employed in this thesis, namely the Steady State Fluorescence (SSF) technique, to study the thermal and volumetric (i.e. drying and swelling) phase transitions of kappa carrageenan and iota carrageenan gels.

The fluorescence technique is efficiently used for analyzing the structural properties of gels. This technique ensures the fluorescence molecules added in a structure to be considerably sensitive to the structural properties of a system and provide information about the medium in which they are located. Pyranine (Py) is used as a fluorescence molecule in the experiments.

Sol-to-gel and gel-to-sol phase transitions were studied in kappa carrageenan gels prepared with distilled water and with different salt (KCl, NaCl, CaCl₂) solutions. Fluorescence intensity, I and scattered light intensity, I_{sc} were monitored during heating and cooling of kappa carrageenan as a function of temperature. It was observed that as temperature increased, fluorescence intensity increased and scattered light decreased. However, fluorescence intensity is expected to decrease at higher temperatures due to quenching of pyranine in liquid medium. Therefore, a correction was made to find the real value of fluorescence intensity by taking into account the behavior of the scattered light. The first derivatives of the sol-to-gel and gel-to-sol transition phase curves obtained after the correction had been made were

used for finding the sol-to-gel and gel-to-sol critical temperatures, and the temperatures were defined as T_{sj} and T_{js} respectively. The fact that the T_{sj} temperatures were smaller than the T_{js} temperatures formed the basis of hysteresis of the coil-double helix (sol-to-gel) and double helix-coil (gel-to-sol) transition curves. Furthermore, it was found that the sol-to-gel and gel-to-sol transition temperatures in different salt solutions followed the order $KCl > CaCl_2 > NaCl$.

Thermal phase transitions in iota carrageenan gels prepared in different salt solutions were studied by using the fluorescence technique. Moreover, the $CaCl_2$ concentration was kept constant in order to study the effect of the change of iota carrageenan's concentration on these transitions. The iota carrageenan gels located in KCl and $NaCl$ salt solutions behaved in a way similar to that of the kappa carrageenan gels, and only coil-double helix and double helix-coil transitions were observed. However, the curves obtained by heating and cooling the iota carrageenan prepared with $CaCl_2$ were interpreted with domain model. It was observed that a coil-double helix (c-h) transition occurs in the higher temperature region during cooling, and a double helix-dimer (h-d) transition occurs in the lower temperature region. When the system is heated, a dimer-double helix (d-h) transition occurs first; and when temperature is decreased, a double helix-coil (h-c) transition occurs. Hysteresis was observed in the (d-h) and (h-d) transitions. First derivatives of the corrected fluorescence intensity curves were obtained for each of these transitions in terms of temperature to calculate their critical temperatures.

In the kappa and iota carrageenan gels, the critical exponent β at all phase transition temperatures was calculated, and it was found to be in accord with the Flory-Stockmayer theory. It was observed that all carrageenan samples prepared with distilled water or ionic additives were in the same universality class.

Effects of temperature and concentration on drying of kappa and iota carrageenan gels were studied. Fluorescence intensity I and scattered light intensity I_{sc} were observed as a function of time. Both types of carrageenan behaved in a similar way. Linear relation of the fluorescence intensity curves with the drying time was explained by using the Case II diffusion model which was in harmony with the experimental results. In the drying experiments conducted at different temperatures and concentrations, it was observed that as the drying temperature increased, packing constant k_0 increased, that the helices were packed faster at higher temperatures, and that the packing constant decreased as concentration increased. Packing energy was calculated by using the Arrhenius equation for both types of carrageenan. The fact that packing energies increased as concentration increased shows that harder carrageenan gels need higher energy to dry.

While the gels were drying, identical samples were used for taking macroscopic measurements too. It was observed that the weights and volumes of the gels decreased in linear terms and behaved in a way similar to those found by using the Steady State Fluorescence technique. It was also observed that the packing constants k_{0m} and k_{0v} increased as the drying temperature increased, and decreased as concentration increased. Similarly, the packing constants found by weight and volume measurements were used for calculating the packing energies.

Swelling kinetics of the kappa and iota carrageenan gels were studied as a function of temperature and concentration. Fluorescence intensity I and scattered light intensity I_{sc} were observed as a function of time. In time, fluorescence intensity increased and scattered light intensity decreased. The Li-Tanaka equation describing

the swelling kinetics of gels was used for explaining these results for the gels swollen with water vapor. Increase of temperature caused the swelling time constant to decrease, and the cooperative diffusion coefficient increased with said decrease. As concentration increased, the gel developed a tighter structure, as a result of which the diffusion of water vapor into the gel slowed down. Thus the cooperative diffusion coefficient decreased and the swelling time constant increased as concentration increased. The diffusion coefficient was used for calculating the swelling energies.

1. GİRİŞ

Gerek hacim faz geçişi özelliği gerekse fazla miktarda çözücü absorplayabilme özelliği nedeniyle jeller başta tıp, ilaç, gıda, kimya ve tarım olmak üzere endüstrinin birçok alanında yaygın olarak kullanılmaktadır. Yumuşak kontak lensler, yapay lensler, yapay retina sıvısı ve plastik cerrahide kullanılan malzemeler jellerden yapılmaktadır. Ziraatte su tutucu olarak (suyu yavaş yavaş vererek toprağın daha uzun süre ıslak kalması sağlanıyor), çocuk bezi olarak günümüzde kullanılmaktadır.

Jellerin tam olarak net ve açık bir tanımı olmamakla birlikte pek çok tanımı vardır. En basit şekliyle jeller, katı ve sıvı olmak üzere iki bileşenden meydana gelen ve katı-sıvı arası özellik gösteren maddeler olarak tanımlanabilirler. Yapısının büyük bir kısmını oluşturan sıvı, jelin yumuşak olmasını sağlarken, katı kısım da sıvının akıp gitmesini önler ve jelin bir şekle ve biçime sahip olmasını sağlar (Tanaka, 1981). Başka bir tanıma göre ise jel, bileşenlerinden birinin sıvı olduğu ve fazla miktarda bulunduğu, iki veya daha fazla bileşenden oluşan, yumuşak, katı veya katımsı bir maddedir (Almdal ve diğ., 1993).

Flory'e göre ise jeller, yapısal özelliklerine göre fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki grupta toplanır (Flory, 1941). Kuvvetli kovalent bağların meydana getirdiği jeller kimyasal jeller olarak adlandırılır. Poliakrilamit (PAAm), polimetil metakrilat (PMMA) jelleri bu gruba girer. Hidrojen bağları ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf fiziksel etkileşimlerle oluşan jeller ise fiziksel jellerdir. Jelatin jelleri, karagenan, nişasta gibi jeller fiziksel jellere örnek olarak verilebilir. Kimyasal jeller tersinmez iken fiziksel jeller sıcaklık ve iyon katkısı gibi faktörlerin değiştirilmesi ile sol ve jel fazları arasında tersinir bir dönüşüm meydana getirirler.

Jeller konusunda ilk teorik çalışmalar 1942 yılında Flory ve Huggins tarafından yapılmıştır. Flory ve Huggins birbirinden bağımsız olarak gerçekleştirdiği çalışmalarda, polimer zincirleri ile çözücü moleküllerinin karışma olayını teorik olarak açıklamışlardır (Flory, 1942; Huggins, 1942). Flory ve Huggins teorisi olarak bilinen bu teori karışma serbest enerji değişimi, ΔG_{kar} 'ı vermektedir. Karışma serbest

enerji değişimi, ΔG_{kar} , karışma entropi değişimi, ΔS_{kar} ve karışma esnasındaki entalpi değişimi, ΔH_{kar} terimlerini içermektedir. Karışma entropisini hesaplayabilmek için kullanılan latis modelinde, latisin içerisindeki herbir hücre ya bir çözücü molekülü ya da polimer zincirinin bir segmenti tarafından doldurulmuştur. Segment, bir polimer zincirinin, çözücünün hacmine eşit olan kısımlarına verilen addır. Çözücü molekülleri herhangi bir hücreyi doldurmak için serbesttir. Ancak bir polimer zincirinin segmenti latis içerisinde komşu hücrelere bağlı olarak sınırlı bir alanda bulunabilir. Karışma entalpi değişimi ise polimer ve çözücü molekülleri arasındaki temas ve etkileşimden kaynaklanmaktadır. Polimer çözeltisinde temel olarak üç tip temas söz konusudur. Bunlar, çözücü-çözücü, çözücü-polimer ve polimer-polimer arasındaki temaslardır.

Jellerin en önemli özelliklerinden biri olan faz geçişlerini, 1968 de Dusek ve Patterson, Flory-Huggins teorisinden yola çıkarak incelemiştir ve jelin hacim faz geçişine uğrayabileceğini teorik olarak göstermiştir (Dusek ve Patterson, 1968). 1973 yılında Tanaka ve arkadaşları dinamik ışık saılma spektroskopisini kullanarak jel içindeki kooperatif difüzyon hareketini gözlemlediler (Tanaka ve diğ., 1973). Daha sonra yapılan çalışmalarda jellerde kritik bir geçiş noktasının bulunduğu tespit edildi (Tanaka, 1978; Ilavsky, 1982). Jellerin faz geçişlerinin tüm doğal ve sentetik polimerler için evrensel olduğu bulundu (Amiya ve Tanaka, 1987).

Jellerin şişmesi ve büzölmesiyle ilgili öncü rolü oynayan bir teori Tanaka ve Fillmore (TF) tarafından geliştirilmiştir (Tanaka ve Fillmore, 1979). TF teorisi jelin sürekli bir yapı olarak gözönüne alındığı bir ortam içindeki polimer ağının kooperatif difüzyon kavramına dayanmaktadır. TF teorisi başarılı bir şekilde relaxasyon zamanının jellerin boyutuna bir kuvvet yasası şeklinde bağımlılığını açıkladı. TF teorisi üzerine modifiye edilmiş şişe ve kuruma modelleri geliştirilmiştir (Peters ve Candau, 1986; Li ve Tanaka, 1990).

1940'da istatistik yöntemler kullanılarak polimer zinciri konfigürasyonları ve ağ yapılar incelenmeye başlanmış, Flory ve de Gennes'in büyük katkıları ile polimer bilimi ve jeller üzerinde büyük ilerlemeler olmuştur (Flory, 1941; de Gennes, 1979). Flory ve Stockmayer tarafından ortaya atılan klasik jelleşe teorisi küçük dallı moleküllerin nasıl etkileşerek çok büyük makromolekülleri oluşturduğu fikrine dayanmaktadır. Bethe latisi olarak adlandırılan ve kapalı döngülerin ihmal edildiği özel bir latis üzerinde çalışılmıştır (Flory, 1941; Stockmayer, 1943). Flory

Stockmayer'in çalıştığı Bethe latisinden farklı latisler kullanılarak klasik jelleşme teorisinin genelleştirilmiş hali ilk kez Stauffer tarafından tanımlanan ve üç boyutta ağ yapı oluşumunu inceleyen sızma teorisi olarak bilinir (Stauffer ve Aharony, 1994).

Sızma teorisi en basit olarak her noktası dolu veya boş iki durumdan birinde olan çok geniş bir latis üzerinde formüle edilebilir. Bu latis üzerinde her nokta komşusundan bağımsız olarak p olasılığı ile dolu, $(1-p)$ olasılığı ile boş olarak ele alınır. Eğer iki işgal edilmiş nokta en yakın iki komşunun bağlanmasıyla oluşmuş ise bu iki işgal edilmiş nokta bir küme oluşturur. Burada p çok küçük ise pek çok bağlanmamış küme vardır. p biraz artarsa oluşan kümelerin sayısı da artar. $p \approx 1$ ise işgal edilmiş noktaların çoğu bir geniş küme oluşturur ki bu latisin bir ucundan diğer ucuna uzanır. Böyle bir küme sonsuz latis adını alır ve sonsuz küme oluşur. p 'nin belli bir değeri, p_c 'de sonsuz kümenin olmadığı durumdan sonsuz kümenin olduğu duruma bir faz geçişi mevcuttur.

Kimyasal bileşime ve diğer dış faktörlere bağlı olarak jeller sıvıdan katı hale geçebilirler. Dış koşullardaki bu değişimlere jelin değişik cevapları faz geçişleri ve kritik olay ile anlaşılır. Kritik olay, kritik nokta olarak tanımlanan faz geçiş noktası civarında ortaya çıkar (Stanley, 1971). Kritik noktada sistemi tanımlayan ortalama bağıntı uzunluğu sonsuza gider ve moleküler detaylar önemsiz hale gelerek sistem kritik noktada tüm uzunluk ölçeklerinde aynı gözükür. Bu önemli özellik jellerde faz geçiş noktası civarında tanımlı olan ortalama küme büyüklüğü, S ve jel kesri, G gibi fiziksel büyüklüklerin çalışılmasına yol açmıştır.

Teorik incelemeler dışında küçük açılı nötron saçılması (Shibayama ve Tanaka, 1993), kalorimetri (Li ve Tanaka, 1989) ve dinamik ışık saçılması (Serrano ve diğ., 1996) gibi deneysel teknikler kullanılarak jellerde kritik olay çalışılmıştır. Bu tekniklerin yanısıra reaksiyon sistemine katılan floresans molekülün polarlık, viskozite gibi çevresel etkilere duyarlılığını esas alan floresans teknik polimer kimyasında oldukça etkin bir rol oynar.

Floresans teknik kullanılarak, polimerleşme (Pekcan ve diğ., 1997), kimyasal jel oluşumu (Pekcan ve diğ., 1994; Serrano ve diğ., 1996), metal iyon tayini (Güney ve diğ., 2002) ve polimerik jellerin hacimsel faz geçişleri (Yılmaz ve Pekcan, 1998; Erdoğan ve Pekcan, 2003; Erdoğan ve Pekcan, 2004) gibi deneyler yapılmıştır. Floresans teknikte ortamda bulunan floresans moleküller sistemin yapısal

özelliklerine son derece duyarlı olup, içinde bulundukları çevre hakkında bilgi verirler.

Jellerde hacimsel faz geçişleri evrensel olup, farklı kimyasal bileşenlere sahip tüm jellerde gözlemlenmiştir. Jellerde bu faz geçişleri sıcaklık (Hirotzu ve diğ., 1987; Hirokawa ve Tanaka, 1984; Otake ve diğ., 1990), pH (Tanaka, 1981; Siegel ve Firestone, 1988; Ricka ve Tanaka, 1984), çözücü bileşenleri (Tanaka ve diğ., 1980; Ilavsky, 1982), elektriksel alan (Tanaka ve diğ., 1982), ultraviyole (Mamada ve diğ., 1990) ve ışık (Suzuki ve Tanaka, 1990) gibi çeşitli fiziksel ve kimyasal uyarıcılar karşısında değişmektedirler. Bu hacim değişikliğinin sebebi, bu uyarıcıların jeldeki polimer zincirleri arasındaki çekme ve itme kuvvetleri arasındaki denge durumunu etkilemesidir. Bunun sonucunda ağ yapısı iyice büzülüp kompakt hale gelebilir yani jelin hacmi küçülür veya ağ yapısındaki zincirler iyice gerilir yani jelin hacmi artar.

Kimyasal ve fiziksel jellerde kuruma, şişme ve büzülme kinetikleri çalışılırken nötron saçılması (Bastide ve diğ., 1984), quasi elastik ışık saçılması (Peters ve Candau, 1988), makroskopik deneyler (Zrinyi ve diğ., 1993), in situ interferometrik (Wu ve Yan, 1994), foton geçirme tekniği (Pekcan ve Kara, 2001a; 2001b; Kara ve Pekcan, 2000) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Ayrıca zaman ayırmalı floresans teknik (FTRF) ile jellerin şişme (Pekcan ve diğ., 2000; Erdoğan ve Pekcan, 2004, 2006) ve kuruma (Erdoğan ve Pekcan, 2004; Pekcan ve Erdoğan, 2003) kinetikleri incelenmiştir.

Kuruma işlemlerini açıklamak için çeşitli mekanizmalar ve modeller öne sürülmüştür. Hawlader ve arkadaşları, kuruma esnasında büzülmeye uğrayan malzemelerin ıslak ve kuru bölgelerinde ısı ve kütle transferini tarif etmek için tek boyutlu bir difüzyon modeli kullanmıştır (Hawlader ve diğ., 1999). Iglesias ve grubu da laboratuvar ölçeğinde sürekli bir kurutucu kullanarak agar-agar jellerinin konvektif ısı kuruma işlemini incelemiştir (Iglesias ve diğ., 1993). Poliakrilamid jellerinde su difüzyonu ve kuruma, Roques ve ekibi tarafından araştırılmıştır. Bu kritik fiziksel olayı analiz etmek üzere bağımsız parametrelere sahip bir matematik modeli önermiştir (Roques ve diğ., 1994). Coumans ve arkadaşları, dilimlerin kuruma karakteristiklerini analiz etmek üzere difüzyon denkleminin kullanıldığı bir model hazırlamıştır (Coumans, 2000). Oksijensiz atmosferde bazı silan jellerinin kuruma işlemleri floresans teknik kullanılarak çalışılmıştır (Miller, 2002).

Bu tez çalışmasında fiziksel jeller sınıfından kappa karagenan ve iota karagenan jelleri kullanılmıştır. Karagenanlar hem gıda sektöründe hem de diğer bazı sektörlerde pek çok uygulama alanına sahiptir (Thomas, 1999; Guo ve diğ., 1998). Temel olarak, su tutuculuğu, kıvam arttırıcılığı, yapısal düzenleyiciliği, jelleşme özelliğinin bulunuşu ve proteinlerle kolay etkileşme özellikleri nedeniyle, katkı maddesi olarak kullanılmaktadır. Gıda sektöründe et ürünlerinde, jölelerde, süt ürünlerinde kullanılmaktadır. Elektrik yükü taşınması nedeniyle karagenan, et ürünlerinin hazırlanması, pişirilmesi ve depolanması süreçlerinde su/yağ karışımlarının kararlı durumda kalmasını sağlamaktadır. Ürün kalitesini yükseltmekte ve kendi maliyetinden daha fazlasını kazandırmaktadır. Kıvam arttırıcı özelliklerinden dolayı jölelerde kullanılırlar. Depolanması esnasında şeker ile birlikte kullanılırsa daha kararlı bir yapı oluşur. Karagenanların proteinlere karşı aktifliği de birçok uygulamada kullanılan önemli özelliklerinden biridir. Karagenan molekülleri eksi yük taşırlar ki bu onların potasyum tuzlarında bulunan potasyum gibi pozitif yüklü parçacıklarla birleşmesine neden olur.

Gıda sektörü dışında kişisel bakım ürünlerinde, ilaç sektöründe, endüstriyel pazarda kullanılmaktadır (Tye, 1989). Diş macunlarında viskozite artırması nedeniyle kullanılmaktadır. Jel yapısı aynı zamanda diş macununa pompadan yada tüpten çıkarken kırılmamasını sağlayan gevrek bir yapı sağlamaktadır. El kremlerinde karagenan sadece kıvam arttırıcı olarak kullanılmamakta aynı zamanda sağlıklı cilt ve saçların sağlanmasına da katkıda bulunmaktadır. Tıbbi olarak aktif çoğu malzeme midede yada diğer sindirim organlarında parçalanır fakat yanaklardaki zarlar tarafından güvenli bir şekilde emilebilir. Sorun ilacı emilebilecek sürede ağızda tutmaktır ama ilacın tadı kötü olduğunda bu durum mümkün olmayan bir hal alabilir. Karagenan aktif malzemeleri bir iletim sistemi sağlamak amacıyla hidrokoloit bir yapı içine hapsedebilir. Bu yapı örneğin bir sakız yardımıyla aktif malzemeleri uzun süreli ve kontrollü bir şekilde salgılayabilir. Kaliteli kağıt üretimi selüloz fiberlerinin güçlendirilmesini ve genişletilmesini gerektirmektedir. Karagenanlar mükemmel film oluşturunuculardır ve selüloz fiberlerini güçlendirerek ıslaklığa ve yırtılmalara karşı dayanıklılık sağlar ve boya akmalarını kontrol altına alır. Sulu yangın söndürücü sıvılar ve köpükler sıkıldıkları yüzeye yapışmalarını sağlamak için kıvam arttırıcılara ihtiyaç duymaktadır. Karagenanın jel özellikleri, yangın söndürücüler ve köpükler için uygun bir malzeme olmasını sağlamıştır. Pompalama esnasında sıvılar çok düşük

viskoziteye sahiptir ama uygulamadan sonra karagenan yapıyı oluşturur ve tehdit altındaki yüzeyin kaplı kalmasını sağlar.

Karagenların jelleşmesi optik dönme (Mangione ve diğ., 2003; Van de Velde ve diğ., 2002; Plashchina ve diğ., 1986; Yuryev ve diğ., 1991), ışık saçılması (Mangione ve diğ., 2003; Croguennoc ve diğ., 2000; Yuguchi ve diğ., 2002; 2003), reolojik teknikler (Mangione ve diğ., 2003; Pelletier ve diğ., 2001, Chen ve diğ., 2002; Ramakrishnan ve Prudhomme, 2000; Michel ve diğ., 1997), küçük açılı nötron saçılması (Sugiyama ve diğ., 1998), foton geçirme tekniği (Kara ve diğ., 2003a; 2003b; 2005; 2007) kalorimetrik yöntem (Rochas ve Rinaudo, 1982) kullanılarak çalışılmıştır.

Kappa karagenan-tuz çözeltilerinin jelleşmesi için faz geçiş sıcaklıkları (Lai ve diğ., 2000), jelleşmeye katyonların ve katyon karışımlarının etkisi farklı yöntemlerle pekçok grup tarafından çalışılmıştır (Hermansson ve diğ., 1991; Plashchina ve diğ., 1980; Chronakis ve diğ., 2000; Rochas ve Rinaudo, 1980; 1981; Kara ve diğ., 2006). NaCl, KCl ve CaCl₂ gibi tuzların uygun konsantrasyonlarda ilavesi kappa karagenan jellerinin elastik modülünü arttırmaktadır. Sol-jel ve jel-sol geçiş sıcaklıkları sırasıyla KCl, CaCl₂ ve NaCl için $K^+ > Ca^{2+} > Na^+$ sırasını izlemektedir.

Bu tez çalışmasının amacı yukarıda saydığımız yöntemlerden farklı olan kararlı durum floresans tekniği ile karagenanların termal ve hacimsel faz geçişlerini anlamaktır. Karagenan jellerinin ısıtılması ve soğutulması sürecinde floresans şiddet, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} sıcaklığın fonksiyonu olarak takip edilmiştir. Solden jele ve jelden sole geçerken kritik sıcaklık değerleri bulunmuştur. Kritik sıcaklık civarında jel kesrini tanımlayan kritik üs, β hesaplanmıştır. Ayrıca sıcaklık ve konsantrasyonun karagenan jellerinin kuruma ve şişme süreçlerine etkisi çalışılmıştır. Kuruma boyunca floresans şiddetin lineer bir şekilde azalması Case II difüzyon modeli ile açıklanırken, şişme olayı ise Li-Tanaka modeli kullanılarak yorumlanmış ve kooperatif difüzyon katsayısı hesaplanmıştır.

Bu tez çalışması 7 bölümden oluşmaktadır. Tezin ikinci bölümünde tanımlar, kuruma ve şişme sürecinde jellerin dinamiği ile ilgili bilgiler verilmiştir. Çalışmalarımızda kullandığımız floresans tekniğin ayrıntıları ve floresans sönüm ile ilgili teorik bilgiler üçüncü bölümde sunulmaktadır. Jel örnekleri hazırlanırken kullanılan kimyasal malzemeler, aletler ve kararlı durum floresans spektrometresinin çalışma prensipleri

dördüncü bölümde yer almaktadır. Beşinci bölümde deneylerimizde kullandığımız karagenan jellerinin özellikleri ve jelleşme mekanizmaları verilmiştir. Deneysel çalışmanın tamamını bünyesinde barındıran altıncı bölüm içerisinde, kappa ve iota karagenan jellerinde sol-jel ve jel-sol geçişleri; sıcaklık ve konsantrasyonun kuruma ve şişme süreçlerine etkisi incelenmiştir. Bölüm 7, bu tez çalışmasında elde edilen temel sonuçları ve değerlendirmeleri içermektedir.

2. TEORİK VARSAYIMLAR

2.1 Faz Geçişleri

2.1.1 Klasik teori

Flory-Stockmayer teorisi veya Klasik Teori olarak da bilinen bu teori küçük dallı moleküllerin nasıl tepkimeye girerek çok büyük makromolekülleri oluşturduğunu açıklamak için geliştirilmiştir (Flory, 1941; Stockmayer, 1943). Flory ve Stockmayer teoriyi geliştirirken herhangi bir kapalı çevrime sahip olmayan sonsuz dala sahip ve Bethe latisi olarak bilinen çok özel bir ağ sistemi kullanmıştır (Stauffer ve Aharony, 1994; Sahimi, 1994).

Flory-Stockmayer teorisi iki monomer arası her bağın gelişigüzel oluştuğunu kabul ederek döngüsel bağları ve dışlanmış hacim etkilerini ihmal eder. Madem döngüsel bağlar kabul edilmiyor, A monomeri ile B monomerini, B monomeri ile C monomerini ve C monomeri ile A monomerini bağlayan, kapalı döngü şeklindeki bağların izinli olmadığını söylenebilir. Flory-Stockmayer teorisinde gelişigüzel ve kapalı döngülerin ihmal edilmesi (dışlanmış hacim etkisi) nedeni ile oluşan makromoleküller sanki ağaç (cayley tree) gibidir ve dalları arasındaki döngü şeklindeki bağlar mevcut değildir.

Sonsuz uzunlukta bir lineer zincir üzerinde, latis noktalarının sabit uzaklıklara yerleştirildiği bir sistem için nokta sızma çalışmasını ele alalım. Bu latis noktalarının her biri p olasılığı ile gelişigüzel doludur. Aralarında boş nokta içermeyen, tamamen işgal edilmiş ve birbirine komşu noktaların oluşturduğu gruba küme denir. Tek bir boş nokta, grubu iki farklı kümeye ayırır. Kümenin diğer kümelerden ayrılması için, kümenin sol ve sağ ucundaki komşu noktanın boş olması şarttır.



Şekil 2.1 : Tek boyutlu latiste küme örneği.

Bu sebeple, Şekil 2.1'deki beş dolu nokta içeren küme için bu beş noktanın dolu olması ve bu noktaların komşu olduğu iki noktanın da boş olması gerekir. İşgal edilen her noktanın olasılığı p 'dir. Bütün noktalar gelişigüzel işgal edildiği için, keyfi olarak seçilmiş iki noktanın işgal edilme olasılığı p^2 ile gösterilir. Aynı şekilde, üç nokta için p^3 , beş nokta için p^5 dir. Kümenin uçlarındaki iki noktanın boş olma olasılığı $(1-p)$ dir. Dolayısıyla herhangi bir latis noktasının beşli kümenin sol ucunda olma olasılığı $p^5(1-p)^2$ şeklinde ifade edilir.

Genelleştirme yapılırsa s noktadan meydana gelen kümelerin latis noktası başına sayısı n_s

$$n_s = p^s (1-p)^2 \quad (2.1)$$

olarak yazabiliriz.

$p < 1$ için küme büyüklüğü s sonsuza giderken küme sayısı üstel olarak sıfıra yaklaşır. 1'den küçük her p için, zincirde dolu olmayan noktaların oluşturduğu bazı boşluklar olacaktır. Zincirin herhangi bir yerinde en az bir tane boş nokta olacak ve dolu noktalar sürekli bir şekilde sıralanmayacak, yani zincirin iki ucunu birleştiren tek boyutlu bir küme oluşmayacaktır. Zincirin bütün noktaları $p = 1$ için doludur ve bütün zincir tek bir küme oluşturur. Buradan sızma eşiğinin 1 olduğu sonucu çıkmaktadır:

$$p_c = 1 \quad (2.2)$$

Bu sebepten, bir boyutta $p > p_c$ bölgesinin gözlenmesi mümkün değildir. Buna rağmen bu alışılmadık faz geçişinin yüksek boyutlardaki sızmayla ve bazı kümelenme davranışları ile bir takım benzerlikleri vardır.

Eğer s noktadan meydana gelen kümelerin latis noktası başına sayısı n_s ise, bir latis noktasının s büyüklüğündeki kümeye ait olma olasılığı $n_s p^s$ dir. Rasgele seçilmiş bir latis noktasının bu kümeye ait olma olasılığı p ,

$$p = \sum n_s p^s \quad (p < p_c) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilir.

Buradan rasgele seçilmiş dolu bir noktanın bu s tane latis noktası içerme olasılığı (s 'li kümeye ait olma olasılığı)

$$w_s = \frac{sn_s}{\sum_s sn_s} \quad (2.4)$$

şeklinde yazılır. Rasgele seçilmiş bir latis noktasının ait olduğu kümenin ortalama büyüklüğü

$$S = \sum_s sw_s = \frac{\sum_s s^2 n_s}{\sum_s sn_s} \quad (2.5)$$

olarak tanımlanır. Buradaki toplam sonlu kümeler üzerindendir. Ortalama küme büyüklüğü, S kümenin ne kadar büyük olduğunu ölçer ve tüm latis noktaları üzerinden ortalama alır. Bu denklem hesaplanınca çıkan sonuç

$$S = \frac{(1+p)}{(1-p)} \quad (2.6)$$

şeklindedir. Eşik değerin altında küme büyüklüğü ıraksar çünkü ağ yapı eşik değerin üzerinde oluşur. p_c civarında

$$S \sim (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.7)$$

şeklinde bir kuvvet yasası olarak ifade edilir. Burada γ kritik üs olarak tanımlanır.

Bununla birlikte incelenecek bir diğer parametrede karakteristik uzunluk olarak bilinen ξ bağıntı uzunluğudur. Bu uzunluk aynı küme içindeki iki gelişigüzel seçilmiş dolu nokta arasındaki ortalama uzunluğun karekökü olarak tanımlanır. Kısacası bağıntı uzunluğu, ξ için tipik bir küme yarıçapı denebilir. Dolu bir latis noktasından r kadar uzakta olan bir noktanın aynı kümeye ait olma olasılığı $g(r)$ bağıntı fonksiyonu ile tanımlanırsa, $r=0$ için $g(r)=1$ olacak ve $r=1$ ise komşu nokta aynı kümeye ait olacaktır. Bu ise p olasılığına eşittir. R uzunluğundaki bir nokta için, bu nokta ve orijin arasındaki $(r-1)$ inci nokta dolu olmak zorundadır. Böylece, bütün p ve r ler için

$$g(r) = p^r \quad (2.8)$$

olur. $p < 1$ için r sonsuza giderken bağıntı fonksiyonu üstel olarak sıfıra gider.

$$g(r) = e^{-\frac{r}{\xi}} \quad (2.9)$$

Burada $\xi = -\frac{1}{\ln p}$ olup p, p_c 'ye yakın iken

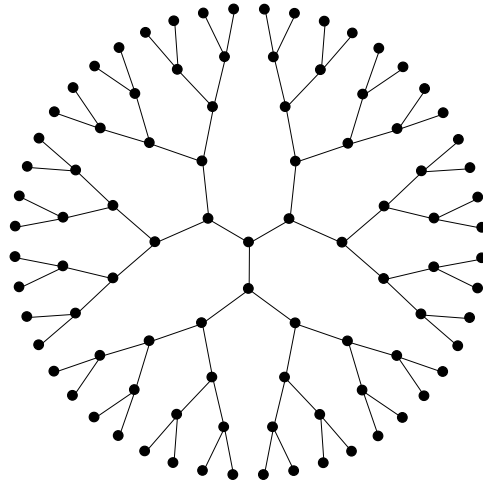
$$\xi = \frac{1}{|p_c - p|} \quad (2.10)$$

bağıntısı elde edilir. Bağıntı uzunluğu p_c civarında ıraksar. s latis noktası olan bir kümenin tek boyutta küme uzunluğu $(s-1)$ dir. Eğer s büyükse $(s-1)$ s 'den çok farklı değildir. O halde ortalama uzunluk ξ , ortalama küme büyüklüğü ile orantılıdır.

$$S \propto \xi \quad (p \rightarrow p_c) \quad (2.11)$$

Bağıntı uzunluğu $\xi \sim |p_c - p|^{-\nu}$ şeklinde bir kuvvet yasası cinsinden ifade edilir.

Burada ν kritik üs olarak tanımlanır.



Şekil 2.2 : Bethe latisi.

Bir boyutlu durumun yanında, sonsuz boyutluluğa karşılık gelen başka bir durum da kesin olarak çözülebilir. Şekil 2.2'de gösterilen Bethe latisi için $z=3$ gibi z tane bağ içeren bir merkez noktası (orijin) ile başlanır. Her bağ, yine z tane bağın çıktığı başka

bir noktada sonlanır; bu z tane bağın bir tanesi orijinle bağlantıyı kuran bağıdır, diğer $(z - 1)$ tanesi yeni noktalara gider. Bu dallanma işlemi defalarca tekrarlanır. Bethe latisindeki sızma eşiğini bulalım. Orijinden başlayarak ilerlediğimizde vardığımız her noktada yeni dolu noktalar bulma olasılığımız $(z-1)p$ olacaktır. Burada p gelişigüzel seçilmiş bir noktanın dolu olma olasılığıdır. Bu olasılığın bire eşit olması durumunda

$$(z - 1)p_c = 1 \quad (2.12)$$

sistemin bir ucundan diğer ucuna ulaşılabilir ve burada

$$p_c = \frac{1}{(z - 1)} \quad (2.13)$$

Bethe latisi için kritik değer olarak tanımlanır. Kritik değer civarında jel kesri, G ve ortalama küme büyüklüğü, S 'ye ait ifadeler ölçekleme yasası ile,

$$G \propto (p - p_c)^\beta \quad (2.14)$$

$$S \propto (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.15)$$

şeklinde tanımlanır. Burada β ve γ kritik üsler olarak tanımlanır. Kritik noktanın yeri değişebilir yani evrensel değildir ancak kritik üsler hep aynı kalır. Klasik teoride kritik üsler $\beta=\gamma=1$ şeklinde olup sistemin boyutundan ve mikroskopik detaylarından bağımsızdır.

Bethe latisinde hesaplanan kritik üsler gerçek latislerde ortalama alan yaklaşımı, Van der Waals denklemi gibi basit yaklaşımlar kullanılarak elde edilen sonuçlarla aynı çıkmıştır. Bu sonuçların hepsi ortalama alan yaklaşımı olarak adlandırılır.

2.1.2 Sızma teorisi

Sızma teorisi en basit olarak her noktası dolu veya boş iki durumdan birinde olan çok geniş bir latis üzerinde formüle edilebilir. Bu latis üzerinde her nokta komşusundan bağımsız olarak p olasılığı ile dolu, $(1-p)$ olasılığı ile boş olarak ele alınır.

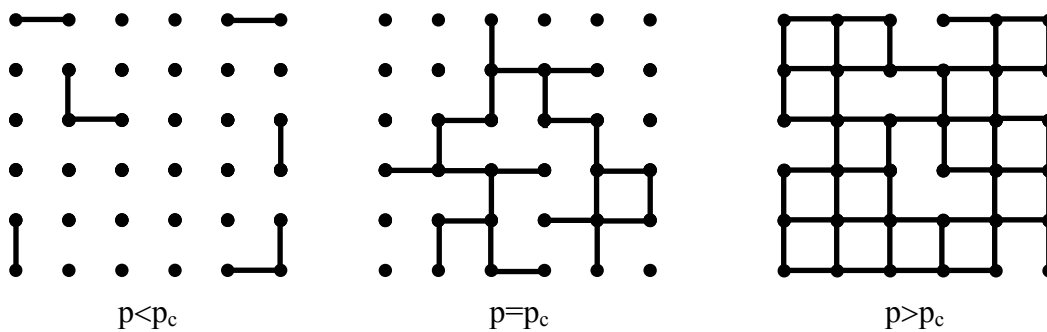
Sızma teorisi nokta sızma ve bağ sızma olmak üzere iki farklı model içerir. Nokta sızma modeli sonsuz bir latis üzerindeki noktalar p olasılığı ile gelişigüzel işgal edilmiş ve en yakın komşu noktalar arası bağların mevcut olduğu düşünülür. Bağ

sızma modelinde latisimizde noktalar arası bağlar p olasılığı ile gelişigüzel ve bağımsız olarak doludur veya $(1-p)$ olasılığı ile boştur.

Çizelge 2.1 : Farklı latis türleri için nokta ve bağ sızma eşik değerleri.

Latis türü	z	Boyut	Nokta sızma eşiği (p_{cs})	Bağ sızma eşiği (p_{cb})
Bal peteği	3	2	0.6962	0.6527*
Kare	4	2	0.5927	0.5000*
Üçgen	6	2	0.5000*	0.3473*
Elmas	4	3	0.4299	0.3886
Basit kübik	6	3	0.3116	0.2488
BCC	8	3	0.2464	0.1795
FCC	12	3	0.1190	0.1980

Eğer p çok küçükse bağlanmamış kümelerin sayısı fazladır. p biraz artarsa kümelerin sayısı ve ortalama büyüklüğü artar. Belli bir kritik değerde sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan sonsuz bir küme oluşmaya başlar. Bu değer eşik değer olarak adlandırılır. Eşik değer p_c 'nin ne olduğu bazı matematikçiler tarafından araştırılmıştır. Nokta ve bağ sızma modelleri için bulunan p_c değerleri farklı latis türleri ve boyutları için Çizelge 2.1'de verilmiştir. Kesin sonuçlar * ile işaretlenmiş olup diğerleri sadece birer yaklaşımdır. Nokta sızma eşik değerlerinin bağ sızma eşik değerlerinden büyük olduğu ve komşu sayısının artmasının eşik değer, p_c 'yi azalttığı çizelgeden görülmektedir.



Şekil 2.3 : Kare bir latisde mümkün tüm bağların gösterimi.

Şekil 2.3'de görüldüğü gibi p nin eşik değer p_c den küçük olduğu durumlarda sistemde sadece belirli sayıda bağlar görülmektedir. Eşik değer p_c de sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir küme oluşur. p_c nin üzerinde ise mümkün tüm bağların oluştuğu görülmektedir.

Sızma teorisi tam olarak çözülebilmüş değildir, fakat evrensel özellikler gibi pek çok ilginç noktaya sahiptir. Bu özellikler eşik değer, p_c 'deki sonsuz kümenin özel geometrik yapısına son derece bağlıdır. Eşik değer, p_c 'de kendine benzerlik (self-similarity) meydana gelir öyle ki sistem bu eşik değerde her uzunluk ölçeğinde aynı gözükür.

Faz geçişi p 'nin belli bir değerinde sonsuz kümenin olmadığı durumdan sonsuz kümenin olduğu bir duruma geçiştir. Kritik olguda en önemli etken düzen parametresidir. Bu parametre $p < p_c$ için yoktur ve $p > p_c$ için sıfırdan farklı bir değerdedir. Sızmada düzen parametresi işgal edilmiş bir noktanın sonsuz kümeye dahil olma olasılığı olan P_∞ değeridir. P_∞ sonsuz kümedeki nokta sayısının işgal edilmiş noktaların toplam sayısına oranı şeklinde ifade edilir.

$p < p_c$ için sonsuz küme oluşmadığından $P_\infty = 0$ 'dır. $p = 1$ de P_∞ maksimum olur, çünkü bu anda sadece sonsuz küme mevcuttur. Bu özelliklerden dolayı sızma için düzen parametresi P_∞ olarak tanımlanır.

p sürekli bir biçimde değiştiği için p_c 'deki faz geçişinin sürekli olduğu düşünülür. Kritik bölgede $p \geq p_c$ için P_∞ ,

$$P_\infty \sim (p - p_c)^\beta \quad (2.16)$$

şeklinde bir kuvvet yasası cinsinden ifade edilir. Burada β kritik üs olarak tanımlanır. Daha önce anlatıldığı gibi ortalama küme büyüklüğü, S

$$S \approx (p_c - p)^{-\gamma} \quad (2.17)$$

şeklinde bir kuvvet yasası ile ifade edilir. Burada γ kritik üs olarak tanımlanır. Çizelge 2.2'de sızma eşiğindeki kritik üs değerlerinin boyuta göre değişimleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 : Sızma eşiği civarında kritik üslerin boyuta göre değişimleri.

Büyüklik	Kritik üs	d=2	d=3
Düzen parametresi	β	5/36	0.40
Ortalama küme büyüklüğü	γ	43/18	1.73
Bağıntı uzunluğu	ν	4/3	0.89

Kritik üsler ortalama uzunluğun çok küçük olduğu kritik noktadan uzakta hesaplanamaz. Çünkü evrensellik $\xi \rightarrow \infty$ olduğu bölgede işler. Evrensellik sınıflandırılmasında hangi parametrelerin önemli olduğu araştırılmıştır ve boyutun kritik üsleri etkilediği görülmüştür. Klasik ya da Flory-Stockmayer teorisinde kritik üsler boyuttan bağımsızdır çünkü bu teoride hyperscaling uygulanmaz. Latis yapıları kritik üsleri değiştirmedikten, evrensellik sınıflandırılmasında önemli bir parametre değildir. Sonuç olarak kritik üsler sistemin mikroskopik detaylarına bağlı değildir.

Sızma teorisi için eşik değer, p_c evrensel değildir. Kritik üsler kritik değer civarında kuvvet yasası şeklinde ifade edilir ve evrenseldirler.

2.2 Hacimsel Geçişler

2.2.1 Polimerik jellerde kuruma kinetiği

Difüzyon maddenin gelişigüzel hareketi sonucu, içinde bulunduğu sistemin bir yerinden diğerine iletilme sürecidir.

Bu çalışmada Ensore ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve Case I (Fickian) ve Case II (anormal difüzyon) kinetiğini içeren difüzyon modelleri denendi (Ensore ve diğ., 1977). Fakat deney sonuçlarımıza en uygun model olarak Case II kinetiğini içeren bir model kullanıldı.

Case I Modeli, belli sınır koşulları için Crank tarafından verildiği gibi tek yönlü difüzyon denkleminin çözümünü içerir (Crank, 1964). Fick yasası 1 boyutta

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.18)$$

diferansiyel formu ile gösterilebilir. Burada J birim alandaki iletim hızı ($\text{mol}/\text{cm}^2 \text{ s}$), D difüzyon katsayısı (cm^2/s), C iletilen maddenin konsantrasyonu (mol/cm^3) ve x malzeme içindeki pozisyonudur (cm). Kararsız durumda yani difüzlenen maddenin geçici değişimini belirlemek için Fick'in ikinci yasası kullanılır ve

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \nabla^2 C \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilir. Eğer difüzyonun tek yönde sadece kalınlık boyunca olduğu farzedilip ve diğer yönlerdeki difüzyon ihmal edilirse Fick'in ikinci yasası tek boyut için

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. Crank, difüzyon denkleminin çözümünü, sonsuz ve yarı sonsuz ortamlarda çeşitli başlangıç sınır koşulları ve geometriler için vermiştir. Değişkenlere ayırma metodu ve sınır koşulları da kullanılarak (2.20) nolu denklemin çözümü

$$C(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{d} \exp \left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{d^2} \right) \quad (2.21)$$

şeklinde olur.

Kararlı durumda, d kalınlığındaki örneğin her noktasındaki konsantrasyon sabit olduğu için bir boyuttaki difüzyon denklemi $\frac{d^2 C}{dx^2} = 0$ formuna dönüşür. Burada D katsayısı sabittir. Bu ifade integre edilir ve başlangıç sınır koşulları kullanılırsa difüzyon denkleminin çözümü

$$C = C_o \frac{x}{d} - \frac{4C_o}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n+1} \sin \frac{(2n+1)\pi x}{d} \exp \left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{d^2} \right) \quad (2.22)$$

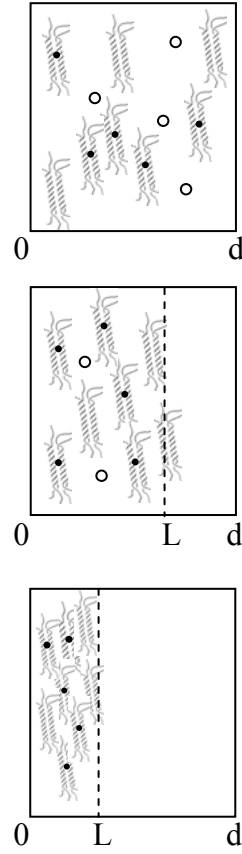
olur. Son bulunan denklem integre edilirse

$$M = \int_V C dV \quad (2.23)$$

örnekten dışarı çıkan çözücü miktarı

$$\frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left(-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{d^2} \right) \quad (2.24)$$

olarak elde edilir. Burada M_t t anında, M_{∞} denge durumunda örnekten çıkan çözücü miktarlarıdır.



Şekil 2.4 : Case II difüzyon modeli.

Case II difüzyon modeli ise şu adımlarla ifade edilir (Şekil 2.4). d kalınlığında bir jelimiz olduğunu düşünelim. Çözücü molekülleri jelin içinden çıkmaya başladığı zaman, yani jel kurumaya başladığında hareketli bir sınır oluşur. Bu sınır sabit bir hız ile ilerler. Burada L hareketli yüzeyin pozisyonudur. A yüzeyli jelden çıkan çözücü miktarı için kinetik ifade

$$\frac{dM_t}{dt} = -k_0 A \quad (2.25)$$

şeklindedir. Burada k_0 (mg/cm²dak) ise kuruma sırasında helislerin paketlenmesini gösteren bir sabittir. Eşitlik (2.25)'in çözümü aşağıdaki şekildedir.

$$M_t = -\int_0^t k_0 A dt + M_0 = -k_0 A t + M_0 \quad (2.26)$$

Burada $M_0 = C_0 A d$ başlangıçtaki çözücü miktarı (C_0 başlangıçtaki çözücü konsantrasyonu) ve t anındaki çözücü miktarı $M_t = C_0 A L$ şeklinde ifade edildiğinden eşitlik (2.26)

$$C_0 A (d - L) = k_0 A t \quad (2.27)$$

şeklini alır ve bunun da zamana göre türevi alınırsa $\frac{dL}{dt} = -\frac{k_0}{C_0}$ elde edilir. Bu ifadeden L 'deki paketlenme yüzeyinin orijine doğru k_0 / C_0 sabit hızı ile ilerlediği görülür. L zamanın fonksiyonu olarak şu şekilde yazılabilir.

$$L = -\frac{k_0}{C_0} t + d \quad (2.28)$$

2.2.2 Polimerik jellerde şişme kinetiği

Uygun bir çözücü içine konulan kuru bir jel, zamanla çözücünün jel içine girmesiyle sürekli bir hacim faz geçişine uğrar ya da başka bir deyişle şişer. Şişme işlemi iki zıt etkinin ele alınmasıyla anlaşılabilir: ozmotik basınç ve geri çağırıcı kuvvet.

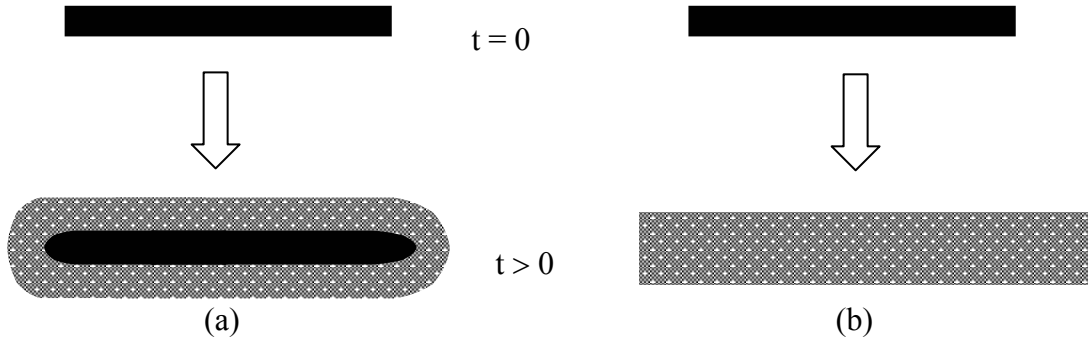
Ağ yapısını oluşturan polimer zincirleri tek başlarına hareket etme kabiliyetinden yoksundur. Fakat aralarındaki bağ nedeni ile hareket sırasında birbirlerini etkileyen diğer polimer zincirleri ile hareket edebilirler. Bu nedenle, polimer zincirlerinin difüzyonu self difüzyon olmayıp kooperatif difüzyondur. 1973 yılında Tanaka, Benedek ve Hocker (THB) jellerin dinamiğini açıklamak için teori öneri sürdüler ve bir çözücü içerisinde bulunan jel ağının hareket denklemini eşitlik (2.29) ile ifade ettiler (Tanaka ve diğ., 1973).

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -\frac{K + \frac{1}{3}\mu}{f} \nabla(\nabla \cdot u) + \frac{\mu}{f} \nabla^2 u \quad (2.29)$$

Burada $u(r, t)$ ağ örgüde bir noktanın denge konumuna göre yerdeğiştirme vektörü olarak adlandırılır. f polimer ve çözücü arasındaki viskoz etkileşmeyi tanımlayan sürtünme katsayısıdır.

Bu denklem daha sonra küresel yapıya sahip jellerin şişme kinetiğini araştırmak için Tanaka ve Fillmore tarafından kullanılmıştır (Tanaka ve Fillmore, 1979). Tanaka ve

Fillmore kesme modülünün, osmotik basınç modülüne göre ihmal edilebileceğini varsaymıştır. Ancak daha sonra yapılan çalışmalarda her ikisinin de aynı büyüklük mertebelerinde olduğu ortaya çıkmıştır. Daha sonraki bir tarihte, Peters ve Candau, kesme modülünün ihmal edilemediği ($\mu \neq 0$) durumlar için Tanaka ve Fillmore teorisini genelleştirip büyük silindir ve disk şeklindeki jeller için çalışmalar gerçekleştirdiler (Peters ve Candau, 1986). Li ve Tanaka, Tanaka ve Fillmore modelinin küresel olmayan jellerin şişme kinetiğini açıklamak için yetersiz olduğunu bulup, Peters ve Candau tarafından yapılan hesapların tekrar düzenlenmesi gerektiğini ortaya çıkardılar. Jellerin şişme kinetiğinin yalnızca bir difüzyon işlemi olmadığını ileri sürerek basit bir deney gerçekleştirdiler (Li ve Tanaka, 1990). Bu deneyin şematik gösterimi Şekil 2.5’de sunulmuştur.

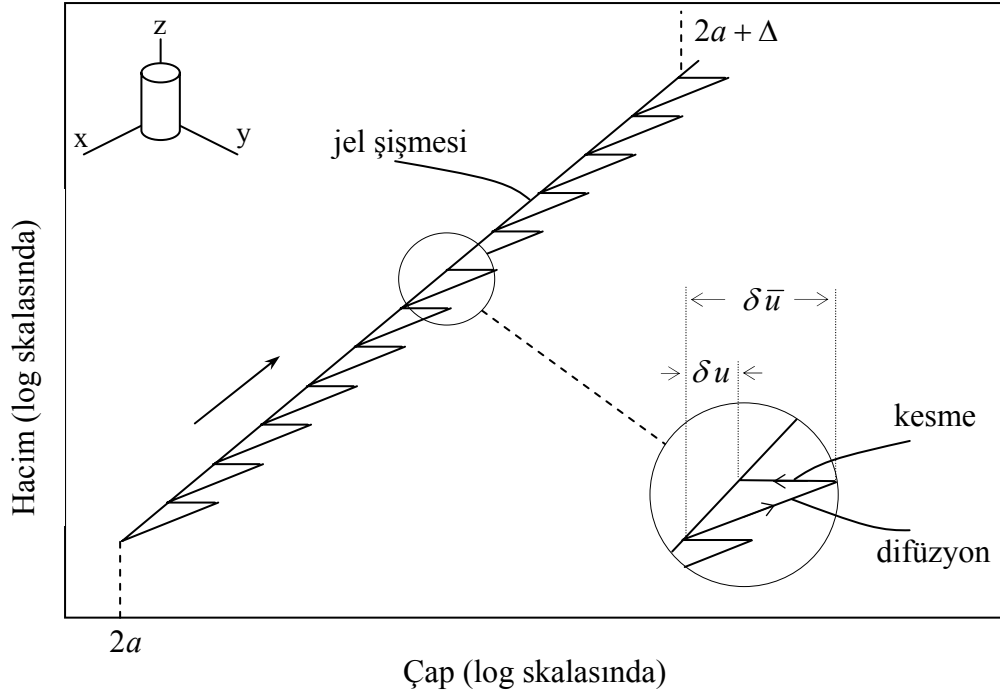


Şekil 2.5 : a) Mürekkep molekülünün difüzyonu, b) Jel şişmesi.

Üst kısmı su ile hafif olarak ıslatılmış filtre kağıdı üzerine mürekkep kalem ile bir doğru çizilmiştir. Zaman ilerledikçe mürekkep molekülleri ıslak kağıt üzerinde difüzyon işlemi gerçekleştirirler. Burada kağıt üzerine çizilen doğrunun, difüzyon ile sadece kalınlığı ve çok az boyu uzamaktadır. Fakat boydaki bu değişim kalınlık değişimi ile mukayese edilirse, ihmal edilebilir büyüklüğe sahiptir. Jellerde şişme işlemi izotropik olup jelin boyuna uzama miktarı ve kalınlık değişim oranlarının aynı olduğu görülmüştür. Bu olay sonucunda jellerin şişme işleminin yalnızca bir difüzyon işlemi olmadığı ortaya çıkmaktadır. Bu olay altında yatan gerçek jel ağının kesme modülüne sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Kesme modülü izotropik olmayan deformasyonları minimize ederek jelin şeklini koruması olayından ibarettir.

Li ve Tanaka, uzun silindirik şekle sahip olan bir jelde en küçük şişme işleminin ardışık iki sürecin birleşimi olarak verilebileceğini göz önüne aldılar. Bu yeni modelde kesme modülü, farklı yönlerdeki değişimleri bir araya getirerek, sistemin

şeklini muhafaza etmesi konusunda önemli derecede etkindir. Şekil 2.6’da silindirik bir jelde şişme mekanizması şematik olarak gösterilmiştir (Li ve Tanaka, 1990).



Şekil 2.6 : Silindir şeklindeki bir jelin şişmesinde rol oynayan mekanizmanın şematik gösterimi

İlk aşama (2.29) nolu eşitlik ile verilen difüzyon işlemidir. Jel şişerken çapı $\delta \bar{u}$ kadar artar, bu sırada boydaki değişim ihmal edilebilir büyüklüktedir. Çaptaki genişleme kesme enerjisini oluşturmaktadır.

İkinci aşamada ise jelin boyu δu_z kadar artacak, çap ise sistemin hacmi koruyacak şekilde δu değerine kadar küçülür. Burada hacmin değişmemesi şartı altında ağ (network) ve çözücü arasında göreceli bir hareket olmaz. Böylece kesme relaxasyonu (gevşemesi) sürtünmesiz olarak meydana gelir.

Bir jelin toplam enerjisi genelde külçe (bulk) ve kesme enerjisi olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Sistemin külçe enerjisi hacim değişimlerine bağlı olarak difüzyon tarafından kontrol edilmektedir. Diğer taraftan kesme enerjisi, sistemi anlık olarak kendi şekline dönüşmesi sonucunda minimize edilmektedir. Herhangi bir şekle sahip bir jelin kesme enerjisi eşitlik (2.30) ile verilmektedir.

$$F_{sh} = \mu \int_V \left[\left(u_{xx} - \frac{T}{3} \right)^2 + \left(u_{yy} - \frac{T}{3} \right)^2 + \left(u_{zz} - \frac{T}{3} \right)^2 \right] dV \quad (2.30)$$

Burada $T = (u_{xx} + u_{yy} + u_{zz})$ zorlanma tensörü, u_{ik} 'nin izini oluşturmaktadır. Herhangi bir anda bu enerji minimize edilmektedir. Kesme modülü, μ sıfır olmadığı sürece, jel içerisindeki her bir hacim elemanı için herhangi bir küçük kesme deformasyonuna karşılık toplam enerjideki değişim sıfır olmalıdır.

$$\delta F_{sh} = 0 \quad (2.31)$$

Küresel jellerde, difüzyon işlemi sırasında jel şeklini koruyacağından kesme enerjisi minimize durumdadır. Bu yüzden küresel jellerle çalışılıyorsa Tanaka ve Fillmore (TF) ve Peters ve Candau teorisi geçerliliğini korumaktadır (Tanaka ve Fillmore, 1979; Peters ve Candau, 1988).

Sonsuz uzunluktaki silindirik jellerde ise u_{zz} konumdan bağımsızdır. Bu nedenle toplam kesme enerjisinin u_{zz} 'ye göre türevinin alınması ile u_{zz} hesaplanabilir ve eşitlik de u_{zz} verilmektedir.

$$u_{zz} = \frac{1}{A} \int \left(\frac{u_{rr} + u_{\phi\phi}}{2} \right) dA \quad (2.32)$$

Bu eşitlikten u_{zz} 'nin diğer diyagonal terimlerin ortalaması olduğu görülmektedir.

$$u_{rr} = \frac{\partial u_r}{\partial r} \text{ ve } u_{\phi\phi} = \frac{u_r}{r} \text{ eşitlikde yerlerine yazılıp integral alındığında}$$

$$\frac{u_z(z,t)}{z} = \frac{u_r(a,t)}{a} \quad (2.33)$$

eşitliği elde edilir.

Li ve Tanaka tarafından önerilen ve jellerde şişme ve büzülme kinetiğini açıklayan eşitlik disk şeklindeki jeller

$$\frac{u(r,t)}{u(r,0)} = \sum_n B_n \exp(-t/\tau_n) \quad (2.34)$$

şeklinde verilmektedir. Bu eşitliğin çözümü Ek A'da yer almaktadır. Bu eşitlik aynı zamanda jel içine giren çözücü miktarları cinsinden ifade edilebilir.

$$\frac{W(t)}{W_\infty} = 1 - \sum_n B_n \exp(-t / \tau_n) \quad (2.35)$$

Burada $W(t)$ ve W_∞ herhangi bir t anında ve denge durumunda jelin içine giren çözücü miktarlarıdır. Jel tamamen şiştikten sonra, ağ içindeki herhangi bir noktanın yerdeğiştirme vektörünün her bir bileşeni denge durumunda τ_n ile üstel olarak azalır. Şişme zaman sabiti, τ_n zamandan bağımsızdır. B_n sadece jelin geometrisine ve kesme modülü, μ ile boyuna osmotik modül, M nin birbirine oranı olan R 'ye bağlı bir parametredir ve $(R = \mu / M)$ şeklindedir.

$$B_n = \frac{2(3 - 4R)}{\alpha_n^2 - (4R - 1)(3 - 4R)} \quad (2.36)$$

Boyuna osmotik modülü, M kesme modülü, μ ve ozmotik bulk modülü, K 'nın bir karışımıdır ve ışık saçılması deneyleriyle elde edilebilmektedir (Geissler ve diğ., 1988).

$$M = K + 4\mu / 3 \quad (2.37)$$

α_n ise R 'nin bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$R = \frac{1}{4} \left[1 + \frac{\alpha_n J_0(\alpha_n)}{J_1(\alpha_n)} \right] \quad (2.38)$$

J_0 ve J_1 Bessel fonksiyonlarıdır. Eşitlik (2.39)'daki τ_n ile disk şeklindeki bir jelin yüzeyindeki kooperatif difüzyon katsayısı, D_c ters orantılıdır (Li ve Tanaka, 1990; Zrinyi ve diğ., 1993).

$$\tau_n = \frac{3a_\infty^2}{D_c \alpha_n^2} \quad (2.39)$$

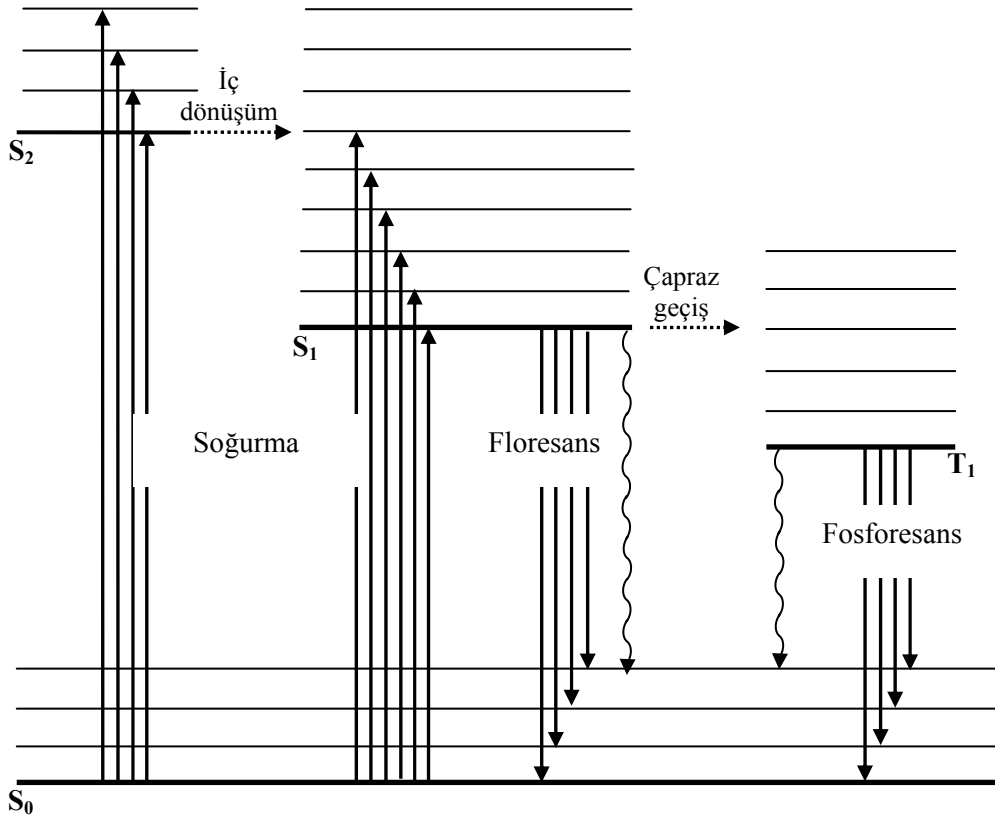
Burada difüzyon katsayısı D_c , $D_c = M / f = (K + 4\mu / 3) / f$ ile verilir. Burada a_∞ şişme dengesine ulaşmış jelin kalınlığının yarısı olup deneysel olarak saptanan bir büyüklüktür.

3. FLORESANS TEKNİK

Bir atom veya molekülün en kararlı elektron konfigürasyonu, elektronların en düşük enerjili orbitallere yerleşimi ile oluşur. Bu durum, atomun veya molekülün temel enerji düzeyini veya taban durumunu oluşturur. Elektronların taban durumundan daha üst enerji düzeylerine yerleşmesi ise atomun veya molekülün uyarılmış halini oluşturur. Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve fazla enerjisini atarak taban durumuna dönmek ister. Molekül, temel enerji düzeyine dönerken, fazla enerjisinin tümünü veya bir kısmını ışık şeklinde atabilir ve böylece sistemden bir ışık yayılması (emisyonu) gözlenir. Bu ışık yayılması olayına genel olarak lüminesans denir. Fazla enerjinin tümü ışık şeklinde atılıyorsa, yayılan ışığın enerjisi uyarılmış durum ile temel enerji düzeyleri arasındaki enerji farkına eşittir.

Atomun veya molekülün uyarılması için gerekli olan enerji çeşitli yollarla sağlanabilir. Uyarılma enerjisi, bir kimyasal tepkimeden sağlanıyorsa bunun sonucu gözlenen lüminesans olayına, kemilüminesans adı verilir. Sistemin ısıtılmasıyla oluşan lüminesans olayı, termolüminesans adını alır. Uyarılma olayı, atom veya molekülün fotonları soğurması (absorplaması) sonucu gerçekleşiyorsa gözlenen ışık emisyonuna fotolüminesans denir.

Herhangi bir aromatik molekül foton soğurarak uyarıldığı zaman, uyarılmış aromatik molekülün taban durumu minimum enerji seviyesine geçerken izleyebileceği olası yollar Şekil 3.1’de Jablonski diyagramıyla gösterilmiştir. Jablonski diyagramı foton soğurma, iç dönüşüm, çapraz geçiş, fosforesans gibi süreçleri basit bir şekilde göstermek için oldukça kullanışlıdır (Birks, 1965).



Şekil 3.1 : Jablonski diyagramı.

Taban durumdaki bir molekülün bir orbitalinde bulunan farklı spin yönelimlerine sahip iki elektrondan biri, yüksek enerjili orbitallerden birine yükseltildiğinde ilke olarak spin yöneliminde bir değişiklik olmaz ve bu sayede toplam spin kuantum sayısı sıfırdır. Uyarılmış ve taban durumların ikisinin de çeşitliliği 1 olduğu için bunlar singlet durumlar olarak adlandırılır ve S_0 , S_1 , S_2 , ... simgeleriyle gösterilir. Bu duruma karşılık gelen geçiş tekli-tekli geçişi olarak adlandırılır. Singlet durumdaki bir molekül yükseltilmiş elektronun spin yönelimini değiştirdiği bir dönüşüme maruz kalabilir. Bu durumda paralel spinli iki elektron olduğundan toplam spin kuantum sayısı 1 ve çeşitlilik 3 tür. Böyle bir durum triplet durum olarak adlandırılır çünkü aynı enerjiye 3 farklı durum karşılık gelmektedir. Triplet elektronik durumlar da T_0 , T_1 , T_2 , ... simgeleriyle ifade edilir. Hund kuralına göre aynı biçime sahip triplet durum singlet duruma göre daha düşük enerjiye sahiptir. Her elektronik duruma eşlik eden bir dizi titreşim seviyesi bulunmaktadır. Soğurma karşılık gelen dikey çizgiler S_0 seviyesinin en düşük (0) titreşim seviyesinden başlamaktadır çünkü oda

sıcaklığında moleküllerin çoğu bu seviyededir. Bir foton soğurumu molekül S_1 , S_2 seviyelerinin herhangi bir titreşim seviyesine çıkarabilir (Valeur, 2001).

Soğurum geçişleri için iki temel seçim ilke bulunmaktadır.

Spin Yasaklı Geçişler: Farklı çeşitliliğe sahip durumlar arası geçişler yasaklıdır yani, singlet - singlet ve triplet-triplet geçişler izinli fakat singlet - triplet ve triplet - singlet geçişler yasaklıdır. Ama her zaman spin-yörünge etkileşmesi nedeniyle farklı çeşitliliğe sahip durumların dalga fonksiyonları arasında zayıf bir etkileşme bulunur. Sonuç olarak singlet (ya da triplet) durum dalga fonksiyonu az bir oranda triplet (singlet) durum dalga fonksiyonu içerir. Bu triplet durumdan singlet duruma ya da tersine geçişlerin küçük fakat ihmal edilemez bir yoğunluğunun oluşmasına neden olur.

Simetri Yasaklı Geçişler: Bir geçiş simetri ilkesine aykırılığı nedeniyle yasaklı olabilir. Ama şunu da önemle belirtmek gerekir ki moleküler titreşimlerin varlığı mükemmel simetriden sapmalar oluşturarak simetri yasaklı geçişlerin gözlenmesine neden olabilir. Bu geçişlerin molar soğurum katsayıları çok küçüktür ve buna karşılık gelen soğurum bantları iyi tanımlanmış titreşim seviyelerini oluşturur (Valeur, 2001).

Bir molekül birinci uyarılmış durumun yüksek titreşim seviyelerinden birinci uyarıldığı zaman, titreşimsel durulma (eğer tekli durum birinciden daha yüksekse, iç dönüşüm), uyarılmış molekül 10^{-13} - 10^{-11} saniye gibi bir zamanda S_1 seviyesinin 0 titreşim seviyesine döndürür. S_1 seviyesinden, S_0 seviyesine gerçekleşen iç dönüşüm de mümkündür fakat S_2 den S_1 seviyesine gerçekleşene göre enerji farkının büyüklüğü dolayısıyla daha düşük olasılıktadır.

3.1 Floresans

$S_1 \rightarrow S_0$ geçişi yani birinci uyarılmış elektronik enerji seviyesinden taban durumuna yapılan geçiş floresans olarak adlandırılır. Eğer emisyon işlemi sırasında geçiş yapan elektronun spin yönelimi değişmiyorsa bu ışımalı geçiş de floresans olarak bilinmektedir. Floresans emisyonu birtakım özelliklere sahiptir. Buna göre floresans spektrumu uyarma dalga boyu ile değişmez. Floresans spektrumu $S_0 \rightarrow S_1$ absorpsiyon spektrumunun simetrisidir.

0-0 geçişi genellikle soğurum ve floresans için aynıdır. Ama floresans spektrumu soğurum spektrumuna göre uyarılmış durumda gerçekleşen titreşimsel enerji kaybı nedeniyle daha yüksek dalgaboyuna kaymıştır. Stokes yasasına göre floresans yayının dalgaboyu her zaman soğurumdan daha yüksek değerde olmalıdır. Bununla birlikte çoğu durumda, soğurum spektrumu floresans spektrumuyla kısmen üst üste gelmektedir, yani yayınlanan ışığın bir kısmı soğurulan ışıktan daha küçük dalgaboylarına kaymıştır. Bu durum enerji korunumu yasasına aykırı gibi gözükabilir. Ama bu enerji açığı ilk kez Einstein tarafından gösterildiği gibi oda sıcaklığında bir miktar molekülün taban ve uyarılmış durumdaki 0 titreşim seviyesinin daha üstünde bulunabilmesi gerçeğiyle kapatılabilmektedir. Stokes yasasından gerçekleşen bu sapmalar düşük sıcaklıklarda kaybolabilir.

İç dönüşüm aynı spin yönelimine sahip iki elektronik durum arasında gerçekleşen ışımasız geçiş olarak tanımlanmaktadır. Çözeltide bu süreci, son elektronik durumun en düşük titreşimsel seviyesine doğru gerçekleşen titreşimsel durulma takip eder. Fazlalık titreşim enerjisi, uyarılmış durumdaki molekülün çevresindeki çözücü molekülleriyle yaptığı çarpışmalar sonucu çözeltiye aktarılır.

Çapraz geçiş farklı spin yönelimine sahip iki elektronik seviyenin eşdeğer enerjili titreşim seviyeleri arasında gerçekleşen ışımasız geçiştir. Farklı spin yönelimine sahip durumlar arası geçişler ilke olarak yasaktır. Bu yasaklama elektronun spin hareketinin yarattığı manyetik dipol ile elektron orbital hareketinin yarattığı manyetik dipol arasındaki etkileşme ile hafifletilmektedir. Yani spin-yörünge etkileşmesi bu türden geçişlere izin vermektedir.

Emisyonun meydana geldiği ve bittiği durumların spinleri farklı ise bu durumda meydana gelen emisyonu fosforesans denir. Aslında $T_1 \rightarrow S_0$ geçişi yasaklıdır ve bu nedenle ışımalı geçiş hız sabiti oldukça düşüktür. Fosforesans floresansa göre daha uzun bir yaşam süresine sahiptir. Bununla birlikte bir molekülün titreşim seviyesindeki ömrü elektronik seviyesindekinden daha kısadır. Bu yüzden molekül titreşim enerjisini çarpıştığı çözücü moleküllere veya başka yerlere aktarır.

Fosforesans spektrumu, T_1 seviyesinin en düşük titreşim seviyesi S_1 in en düşük seviyesine göre daha aşağıda kaldığı için floresans spektrumuna göre daha yüksek dalgaboylarına gözlenir.

3.2 Floresans Sönme

Floresans sönme, ışımalı geçiş olasılığını azaltan bütün çift moleküllü işlemlere denir ve floresans şiddetinin azalmasına neden olur. Bu işlemler şematik olarak şu şekilde gösterilebilir.



A; floresans molekülünü, Q söndürücü molekülünü, k_r ışımalı geçiş olasılığı, k_{nr} ışımasız geçiş olasılığı, k_q sönme hız sabitini, * işareti ise uyarılmış durumu temsil eder. Birçok işlem sönme ile sonuçlanabilir. Uyarılmış durum reaksiyonları, enerji transferi, kompleks oluşumu çarpışma nedeniyle olan sönmeyi içerir. Çarpışma ile oluşan sönme ikiye ayrılır. Statik ve dinamik sönme. Her iki sönme durumunda da florofor ile söndürücü arasında moleküler temasın olması gerekir.

Dinamik sönmede, söndürücü molekülleri uyarılmış durumun yaşam süresi boyunca florofora difüz eder. Karşılaşma durumunda florofor foton emisyonu yaymadan taban duruma geri döner. Bir floresans molekülünün gözlenen floresans şiddeti onun uyarılmış durumdaki A^* konsantrasyonu ile orantılıdır. Sürekli ışınlama boyunca sabit sayıda foton molekülü uyarılır.

Dinamik sönme, uyarılmış durumdaki floroforların sayısını azaltan bir olaydır. Statik sönme ise florofor ve söndürücü arasında floresans olmayan bir kompleks oluşumu esasına dayanır. Bu kompleks, ışığı soğurduktan sonra foton emisyonu yaymadan taban duruma geri döner Eğer çözücü çok viskoz ise difüzyon yavaş olur ve sönüm engellenir. Birçok madde söndürücü olarak rol oynar. Oksijen en çok bilinen ve bütün floroforları söndürebilen bir söndürücüdür.

3.3 Sol-Jel ve Jel-Sol Geçişlerinin Modellenmesi

Jelleşme modellerinde kritik değer, p_c civarında ortalama küme büyüklüğü, S ve jel kesri, G gibi bazı fiziksel büyüklükler teorik olarak ölçülebilmektedir. Floresans teknik kullanarak yaptığımız deneylerde sol-jel ve jel-sol geçişleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak takip edilmektedir. Dolayısıyla bağ oluşum olasılığı p ile sıcaklık arasındaki ilişkiyi bilmek gerekir. Sol-jel ve jel-sol geçişlerinin floresans teknikle

modellenmesi için bağ oluşum olasılığı, p ile zaman arasındaki bağıntı bulunursa, sıcaklıkla olan ilişkisi de bilinecektir. Bunun için farklı latis büyüklükleri için iki boyutlu Monte Carlo simülasyonları yapılmıştır. Hesaplamalar sonucu eşik değer, p_c civarında bağ oluşum olasılığı, p 'nin,

$$p(t) = at^2 + bt \quad (3.3)$$

denklemini ile zamana bağlı olduğu gösterilmiştir. Burada zaman ve bağlanma olasılığı $0 \leq t \leq 1$ ve $0 \leq p \leq 0.55$ değerleri arasındadır. Yapılan fit sonucu eşik değer civarında hesaplanan a katsayısı b katsayısına göre çok küçük ve ihmal edilebilir bulunmuştur. Bu sonuçlara dayanarak eşik değer civarında bağlanma olasılığı, p zamanla,

$$|p - p_c| \approx |t - t_c| \quad (3.4)$$

şeklinde lineer olarak ele alınabilir (Tüzel ve diğ., 2000). Eğer zamana karşılık sıcaklık değerleri biliniyorsa eşitlik (3.4) ü

$$|p - p_c| \approx |T - T_c| \quad (3.5)$$

şeklinde yazabiliriz.

$T > T_c$ de floresans moleküle ait floresans şiddetinin ortalama küme büyüklüğü, S ile orantılı olduğunu göstermek için latisteki floresans moleküllerin sayısı, N_p diğer moleküllerin sayısı ise N_m ile gösterilsin. Toplam latis noktası N , N_m ile N_p 'nin toplamına eşit olacaktır. Seçilmiş bir noktanın floresans aromatik molekül olma olasılığı p_p , N_p / N olarak tanımlanır. Seçilmiş bir noktanın hem floresans aromatik

molekül olma olasılığı (p_p) hem de s 'li kümeyle ait olma olasılığı w_s ($w_s = \frac{sn_s}{\sum_s sn_s}$)

ise bu iki olasılığın çarpımı şeklinde yani,

$$P_y = p_p w_s = p_p \frac{n_s s}{\sum_{s=1}^{\infty} n_s s} \quad (3.6)$$

olarak bulunabilir. s tane nokta içeren kümelerdeki (s 'li küme) toplam floresans

aromatik moleküllerinin sayısı $P_y s$ dir. Burada s 'li kümeler içerisinde tuzaklanan floresans moleküllerden gelen floresans şiddet bu sonlu s kümeleri üzerinden bir toplamla hesaplanır ve floresans moleküllerin toplam sayısı ile orantılıdır ve aşağıdaki şekilde hesaplanır.

$$I \approx \sum P_y s = \sum_{s=1}^{\infty} p_p \frac{n_s s}{\sum n_s s} s = \frac{\sum p_p n_s s^2}{\sum n_s s} \quad (3.7)$$

Floresans molekül konsantrasyonu deneylerimizde sabit tutulduğu için p_p toplam dışına alınabilir.

$$I \approx p_p \frac{\sum n_s s^2}{\sum n_s s} = p_p S \quad (3.8)$$

$$I \approx S \quad T > T_c \quad (3.9)$$

Sonuç olarak jelleşme öncesi ($T > T_c$) yani sol durumundayken floresans şiddetinin ortalama küme büyüklüğü ile orantılı olduğu gösterilmiştir. Jelleşme sonrası ($T \leq T_c$) floresans şiddeti jel kesri, G ile orantılıdır.

$$I \approx G \quad T \leq T_c \quad (3.10)$$

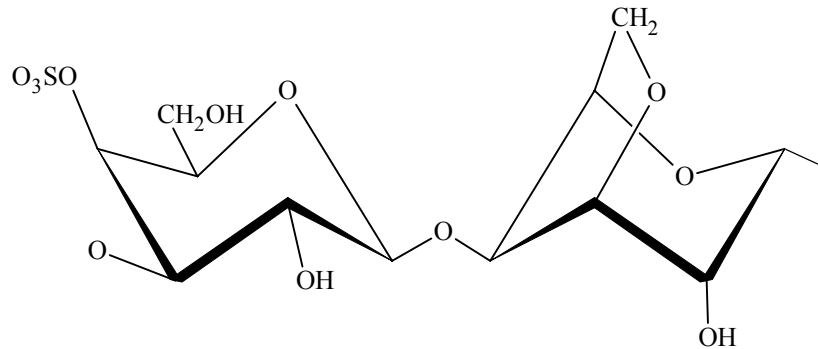
4. KARAGENAN JELLERİ

Karagenan terimi, kuzey İrlanda'da küçük bir sahil kasabası olan Carragheen'den gelmektedir. Karagenan, ilk adıyla karagenin, 1862 yılında İngiliz eczacı Stanford tarafından keşfedildi. Stanford karagenanı "Chondrus Crispus" yosunundan elde etmişti. İsim sonraları polisakkaritlerle uyumlu olması için "-an" eki eklenerek karagenan olarak değiştirildi. Modern karagenan endüstrisi, karagenanın sütlü çikolatadaki kakao çözeltisi için ideal bir dengeleyici olduğunun bulunmasıyla, 1940'lı yıllardan itibaren gelişmeye başladı.

4.1 Kimyasal Yapısı ve Özellikleri

Karagenan, kırmızı deniz yosunundan elde edilen sülfatlı polisakkarittir. İçerdikleri 3,6 anhidro-D-galaktoz miktarı ve ester sülfat gruplarının sayısı ve konumunun farklı olması farklı tipte karagenanlar oluşmasına neden olur. Kappa, iota ve lambda olmak üzere üç temel çeşit karagenan vardır ve hepsi farklı jel özelliklerine sahiptir. Disakkaritte tekrarlanan birim başına sülfat grubu sayısı 1 ise kappa, 2 ise iota ve 3 ise lambda olarak isimlendirilirler (Stephen, 1995).

- Kappa karagenan:



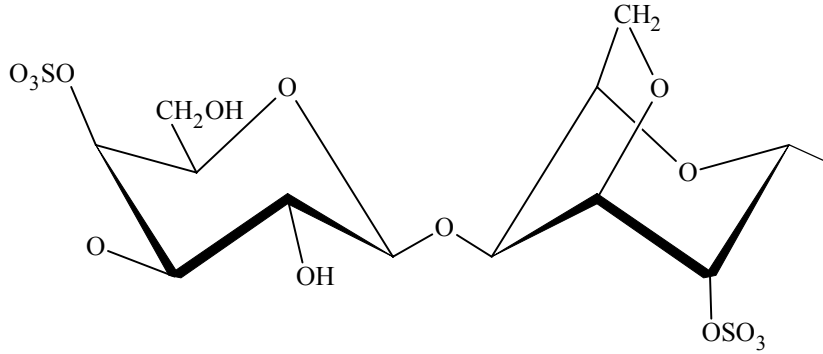
-(1 $\rightarrow$ 3)- β -D-galaktoz-4-sülfat-(1 $\rightarrow$ 4)-3,6 anhidro- α -D-galaktoz-(1 $\rightarrow$ 3)-

Şekil 4.1 : Kappa karagenan.

Kappa karagenanlar β -(1-3)-D-galaktoz-4-sülfat ve α -(1-4)-3,6 anhidro-D- galaktoz disakkaritlerinden oluşur. Yaklaşık olarak %25 oranında ester sülfat ve %34 oranında 3,6 anhidro-D-galaktoz içerirler. Kappa karagenanlar potasyum tuzlarıyla sert ve

katı jeller oluştururken, kalsiyum tuzlarıyla kırılğan jeller oluştururlar. Bu jeller hafif ışık geçirmez jeller olup şeker eklenmesiyle berraklaşır.

- Iota karagenan:

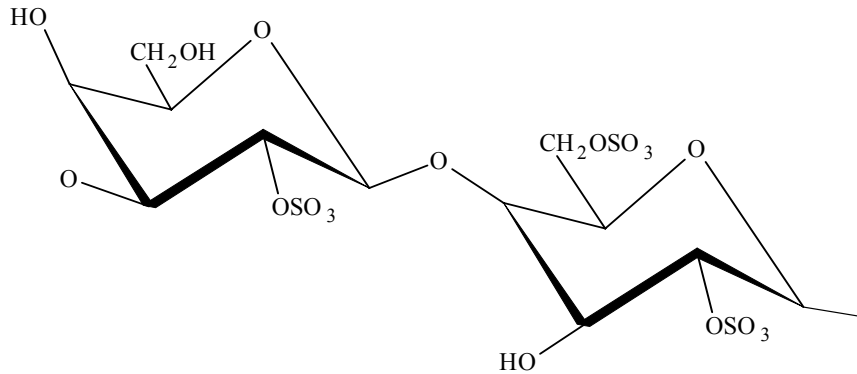


-(1 → 3)-β -D-galaktoz-4-sülfat-(1 → 4)-3,6 anhydro-α -D-galaktoz-2-sülfat(1 → 3)-

Şekil 4.2 : Iota karagenan.

Iota karagenan β-(1-3)-D-galaktoz-4-sülfat ve α-(1-4)-3,6 anhydro-D- galaktoz-2 sülfat'tan oluşur ve tekrarlanan bir disakkarit biriminde 2 sülfat grubu vardır. Yaklaşık olarak %32 oranında ester sülfat ve %30 oranında 3,6 anhydro-D-galaktoz içerirler. Iota karagenanlar kalsiyum tuzlarıyla esnek jeller oluştururlar. Iota karagenan jelleri şeffaf jeller olup donma-erime işlemlerine karşı kararlılık gösterirler.

- Lambda karagenan:



-(1 → 3)-β -D-galaktoz-2-sülfat-(1 → 4)-α -D-galaktoz-2,6-disülfat(1 → 3)-

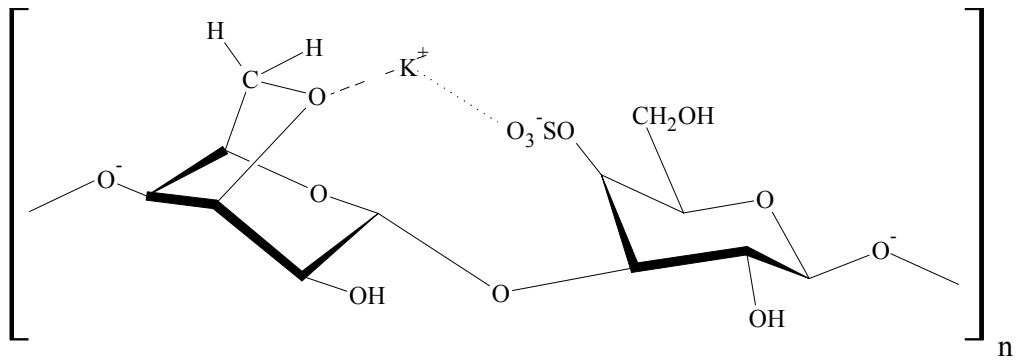
Şekil 4.3 : Lambda karagenan.

Lambda karagenan, 3 sülfat grubu içeren β-(1-3)-D-galaktoz-2-sülfat ve α-(1-4)-3,6 anhydro-D-galaktoz-2,6-disülfat'tan oluşur. Yaklaşık olarak %35 oranında ester sülfat ve çok düşük oranda (veya hiç) 3,6 anhydro-D-galaktoz içerirler. Lambda karagenan ile jel yapılamaz ancak ağdalı sıvılar oluşturulur.

Karagenanlar hidrofilik özellik gösterir yani suda çözünüp organik çözücülerde çözünmezler. Çözünürlükleri, içerdikleri daha hidrofilik özellik gösteren sülfat grupları ve daha az hidrofilik özellik gösteren 3,6 anhydro-galaktoz miktarına bağlı olarak değişir. Bu nedenle kappa karagenan iota karagenana, o da lambda karagenana göre daha düşük çözünürlüğe sahiptir. Yüksek 3,6 anhydro-galaktoz içerikleri nedeniyle kappa ve iota karagenanın suda tamamen çözülmeleri için ısıtılmaları gerekmektedir. Kappa karagenanın suda tam olarak çözünmesi için 75, iota karagenanın da 40°C nin üstünde sıcaklıklara ihtiyaç vardır. Lambda karagenan yapısında 3,6 anhidro-galaktoz bulundurmaması ve yüksek miktarda ester sülfat bulundurması nedeniyle oda sıcaklığında suda çözünür.

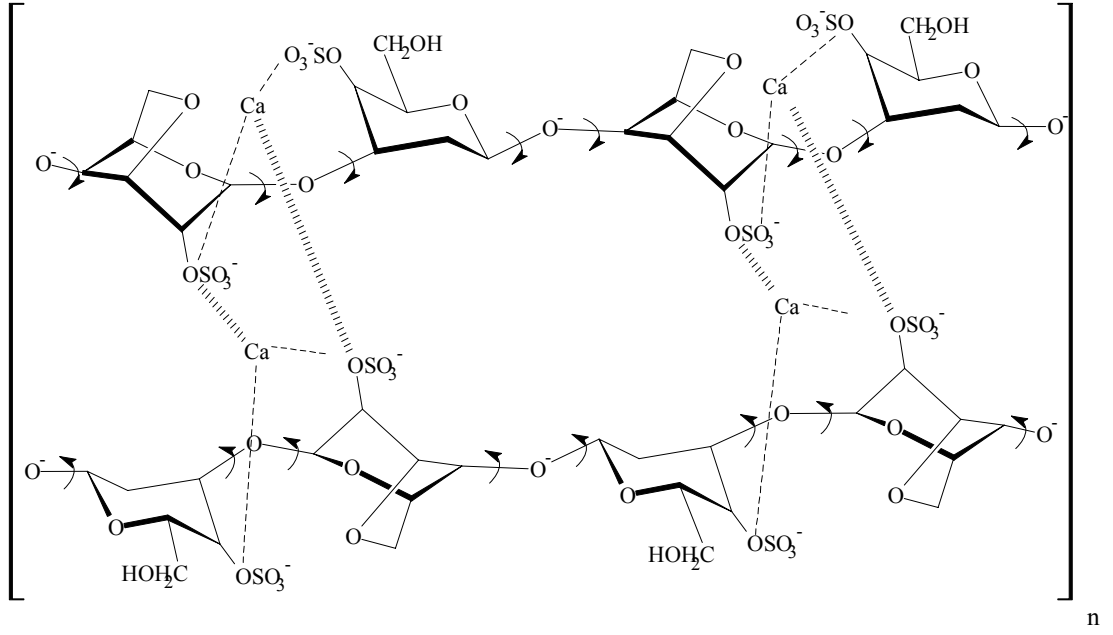
4.2 Jelleşme Mekanizması ve İyonik Katkının Jelleşmeye Etkisi

Kappa karagenan jellerinde, K^+ iyonları (Rb^+ ve Cs^+ iyonları) varlığında moleküller arası köprüler oluşur. Bu köprülerden biri, K^+ ve D-galaktoz molekülünün sülfat grubu arasında iyonik bir bağ ile oluşur. İkincisi de diğer D-galaktoz molekülünün anhydro-O-3,6 halkası ile K^+ arasındaki elektrostatik bağdır (Şekil 4.4) (Te Nijenhuis, 1997).



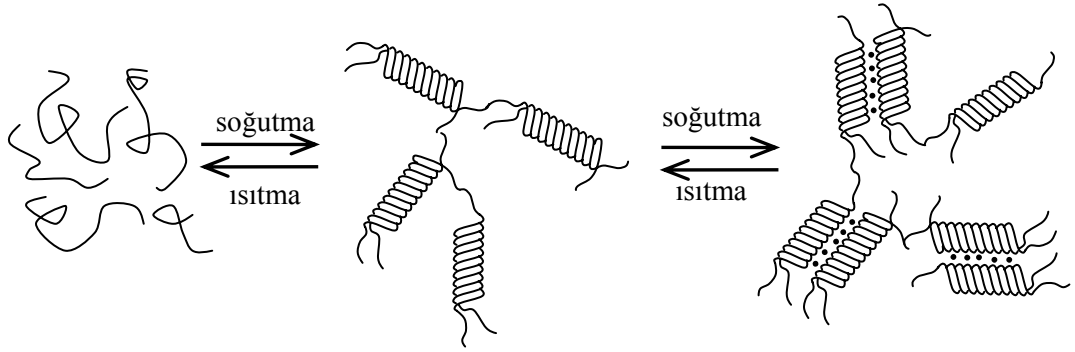
Şekil 4.4 : Kappa karagenanda moleküller arası K^+ köprüsü.

Molekül içi köprülerinden dolayı AB biriminin esnekliği azalır (Şekil 4.5). Birçok molekül içi kation köprüleri polimer zincirlerine rijitlik sağlar. Zincirin hareket etmesini zorlaştırır ve moleküller arası birleşmeye imkan sağlar. Aynı sayıda valans elektron içeren (izoelektronik) Na^+ ve Li^+ iyonları bir köprü oluşturabilirler. Ancak bu kationlar çok küçük olduklarından sadece sülfat grubuyla iyonik bir bağ oluştururken, anhydro-O atomları ile elektrostatik bir bağ oluşturmaz.



Şekil 4.7 : Iota karagenanda molekül içi Ca^{2+} köprüleri.

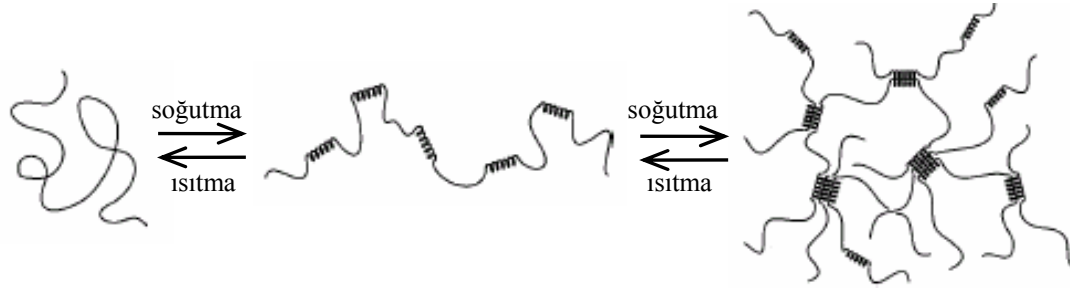
Karagenan çözeltilerinin jelleşme prosesleri 2 mekanizmayla açıklanabilir. Morris'in önerdiği ilk mekanizmada çapraz bağlar çift helisin segmentleri (sülfatlar mesela) tarafından oluşturulur. Bu segmentler daha sonra K^+ gibi iyonlarla kümeleştirilir (Şekil 4.8) (Viebkke ve diğ., 1994).



Şekil 4.8 : Sıcaklıkla tersinebilen iyonik katkı etkisi ile çift-sarmal kümelerinin oluşumu modelinin şematik yapısı.

Çözücü (su) içindeki karagenanlar yüksek sıcaklıklarda sol durumunda iken, rasgele koil (coil) yapısındadırlar. Düşük sıcaklıklarda yapısında bulunan anhydro-galaktozun neden olduğu bükülmeler sonucunda ilkönce tek helis sonra da çift helis yapı yer alır. Buna koil-helis geçişi de denilir. Çok düşük sıcaklıklarda çift helisler arasında kümeleşmeler görülür. Sonuç olarak bu çift helis kümeleri çapraz bağlanma noktalarını oluşturur ve jelleşmeyi tamamlayacak sonlu ağ yapısını yaratır (Morris ve diğ., 1980).

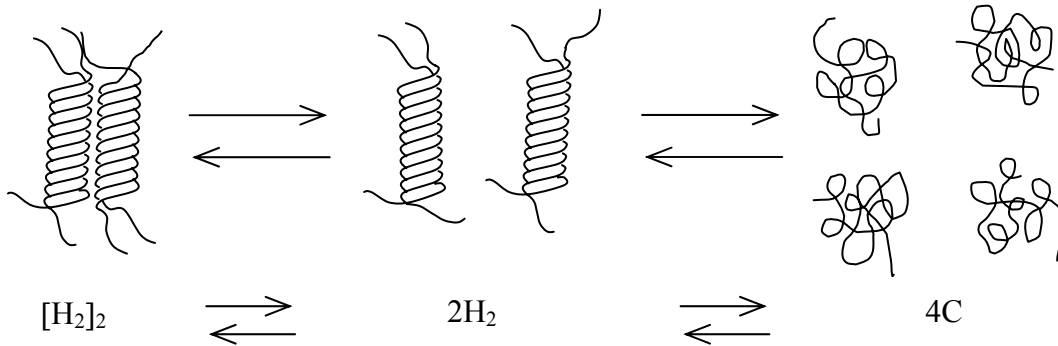
Smidsrod ve Grasdalen tarafından belirtilen diğer mekanizmada önce mono helisler oluşur ve daha sonra bu monohelisler K^+ iyonları ile dimerlerlere, trimerlere kümeleştirilirler (Şekil 4.9) (Grasdalen ve Smidsrod, 1981)



Şekil 4.9 : Tek helislerin iyonik katkılarla dimer ve trimerleri oluşturma modelinin şematik gösterimi.

Çözelti içindeki katyon miktarı arttıkça kümelerin sayısı ve ebatları da artar ve bu da jelin sertlik ve erime noktası gibi mekanik özelliklerini değiştirir.

κ -karagenan ve agarose’da gözlenen sol-jel (koil-helis) ve jel-sol (helis-koil) geçişleri arasında termodinamik bir histerezis mevcuttur. Buna neden olan başlıca etken ise küme oluşumu ya da dağılması süreci arasındaki farktır (Nilsson ve Piculell 1991; Ikeda ve diğ., 2001).



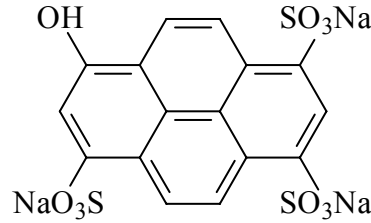
Şekil 4.10: Domain modeli.

Iota karagenan jellerinin jelleşmesi foton geçirme tekniği ile incelenmiş ve sonuçlar domain modeli (Şekil 4.10) ile açıklanmıştır (Kara ve Pekcan, 2005; Kara ve diğ., 2007; Pekcan ve Kara, 2005). Burada C koil (coil), H_2 çift helis ve $[H_2]_2$ ise çift helis dimeridir. Jel durumunda ısıtmaya başlayan iota karagenan önce belirli bir sıcaklıkta dimer helis geçişi ardından da helis-koil geçişi gerçekleştirmektedir. Sol durumuna gelmiş bu malzeme soğutulmaya başlayınca önce koil-helis, ardından da helis-dimer ve bir de ısıtma sürecinden farklı olarak dimerlerin kendi aralarında yeniden bir düzene girdiği dimer-dimer geçişleri gözlenmiştir.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1 Kullanılan Kimyasal Malzemeler

- **Kappa Karagenan:** (Sigma C1013), 1% Na, 2.7%Ca ve 10%K içermektedir.
- **Iota Karagenan:** (Sigma C1138), 2%Na, 3%Ca ve 5%K içermektedir.
- **Piranin:** (Fluka 56360), Suda çözülebilen bir floresans molekül olup molekül ağırlığı 524.38'dir. Piranin (Py) molekülünün ortamın asidik veya bazik olmasına yani ortamda pH değişimine bağlı olduğu bilinmektedir. Deneylerimizde pH sabit kalmıştır. 340nm'de uyarılan piraninin emisyon spektrumu 515nm'de tek bir peake sahiptir (Şekil 6.2, 6.18). Belirli bir zaman süresi içinde veya belirli bir sıcaklık aralığında emisyon dalgaboyunun 515nm'de sabit kalması karagenan ile piraninin bağlanmadığını sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Emisyon dalgaboyunun kayması (515nm'den 427nm'ye kayması) piranin molekülünün bağlandığı anlamına gelmektedir (Kaya ve diğ., 2004).

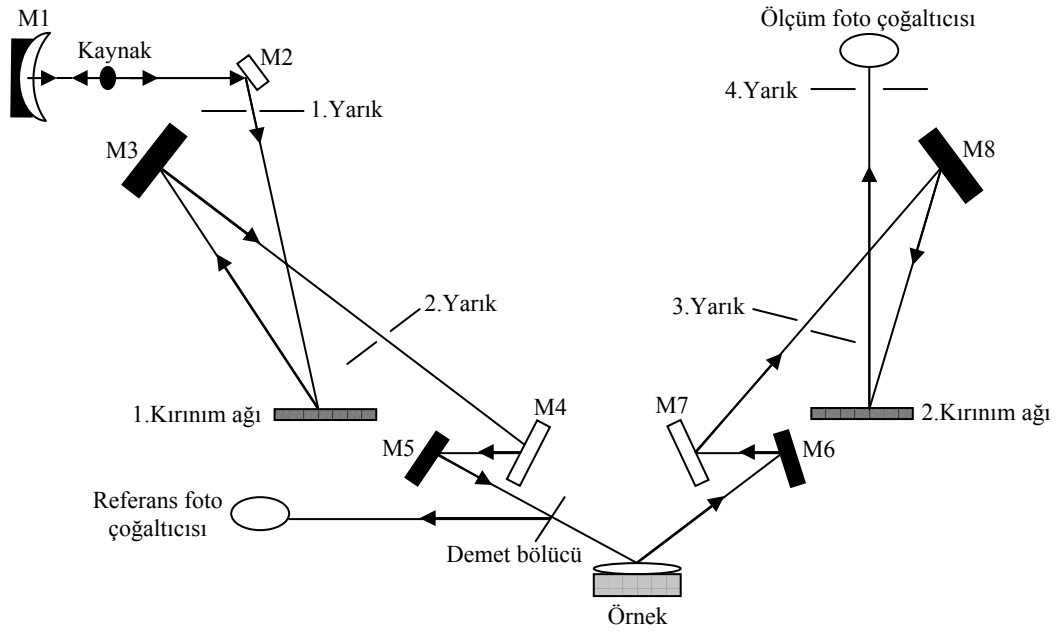


Şekil 5.1 : Piranin molekülü (8-hidroksi pyrene-1,3,6-trisülfonat).

- **Potasyum Klorür (KCl):** Termal faz geçişi deneylerinde kullanılmıştır.
- **Kalsiyum Klorür (CaCl₂):** Termal ve hacimsel faz geçişi deneylerinde kullanılmıştır.
- **Sodyum Klorür (NaCl):** Termal faz geçişi deneylerinde kullanılmıştır.
- **Su:** Malzemelerin hazırlanmasında ve şişme deneylerinin gerçekleştirilmesinde saf su kullanılmıştır.

5.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

- **Su Banyosu:** -20°C ile 100°C arasında çalışan Lauda marka su banyosu kullanılmıştır.
- **Hassas terazi:** Malzemelerin hazırlanmasında ve kuruma deneylerinde dışarıdan alınan ağırlık ölçümlerinde 0.0001 grama duyarlı elektronik terazi kullanılmıştır.
- **Kuartz tüp:** 1x1x4.5cm³ kuartz tüp kullanılmıştır.
- **Kumpas:** Disk şeklindeki jel örneklerinin çaplarını ve kalınlıklarını ölçmede 0.05 mm. ye duyarlı kumpas kullanılmıştır.
- **Perkin Elmer LS-50 Spektrometresi:** Karagenan jellerinde hacimsel faz geçişlerini incelemek için gerçekleştirilen kuruma ve şişme deneylerinde LS-50 Lüminesans Spektrometresi kullanılmıştır. Bu spektrometrenin optik düzeneği Şekil 5.2’de gösterilmektedir. LS-50 Lüminesans Spektrometresinde kaynak olarak Xenon lambası kullanılmaktadır. Bu spektrometrenin genel işleyiş şekline bakılacak olursa, Xenon lambasından çıkan ışık elipsoid M1 aynası tarafından M2 aynası üzerine odaklanır. M2 aynasından yansıtılan ışık, uyarma giriş aralığından (1. yarık) geçerek ince bir demet haline getirilir. Daha sonra bir kırınım ağı üzerine düşürülen ışık burada maddeyi uyaracak gerekli dalga boyunu seçtikten sonra M3 aynasına yansır. M3 aynasına yansıyan ışık başka bir uyarma giriş aralığından (2. yarık) geçerek ince bir demet haline sokulur. M4 aynasından yansıyarak M5 aynasına gelen ışık, M5 de yansdıktan sonra bir demet bölücü tarafından ikiye bölünür. Işığın bir kısmı fototüpe gönderilirken diğer kısımda örneğimiz üzerine düşer. Örnekten çıkan ışık, M6 aynasından M7’ye oradan da emisyon giriş aralığından (3. yarık) geçerek M8’e yansır. M8’den başka bir kırınım ağı üzerine düşen ışık, uygun dalga boyunu seçerek diğer emisyon giriş aralığından (4. yarık) geçerek fotoçoğaltıcı üzerine düşer ve istenilen floresans şiddet ölçümleri alınarak bilgisayara kaydedilir.



Şekil 5.2 : Perkin Elmer LS-50 Spektroskopisinin optik düzeneği.

- **Varian Cary Eclipse Floresans Spektrofotometre:** Karagenan jellerinde termal faz geçişlerini incelemek için Varian Cary Eclipse Floresans Spektrofotometresi kullanılmıştır.

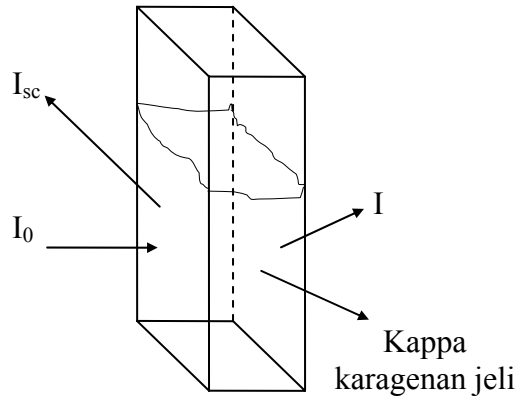
6. VERİLER VE YORUMLAR

Bu bölümde kararlı durum floresans teknik kullanılarak kappa ve iota karagenan jellerinde termal (sol-jel ve jel-sol) ve hacimsel (kuruma ve şişme) faz geçişleri çalışılmıştır.

6.1 Kappa Karagenan Jelleri

Deneysel çalışmanın temeli floresans ölçüm tekniğine dayalı olduğundan jellerin hazırlanmasında floresans molekül olarak piranin (Py) kullanılmıştır. 80°C'ye kadar ısıtılmış saf suya ya da iyonik bileşen içeren suya ilk önce floresans molekül olarak $10^{-4}M$ piranin eklendi. Ardından bu çözeltiye toz halindeki kappa karagenanın yavaşça ilave edilmesiyle kappa karagenan jelleri elde edilmiştir. Elde edilen sol durumundaki karagenan çözeltisi termal faz geçişi deneyleri için $1 \times 1 \times 4.5 \text{ cm}^3$ kuartz tüplere döküldü. Kuartz tüp içerisine dökülen kappa karagenan jelinin düzgün dağılması için ölçümlere başlamadan önce ısıtılıp soğutuldu.

Spektrometreye yerleştirilen kuartz tüp içerisindeki kappa karagenan jelinin konumunun şematik gösterimi Şekil 6.1'de gösterilmektedir. Uyarılma ışığı, I_0 jel üzerine doğrudan düşürülmüş ve jelin yapmış olduğu saçılan ışık şiddeti, I_{sc} ve piranin molekülüne ait floresans şiddeti, I floresans spektrometresinden ölçülmüştür.



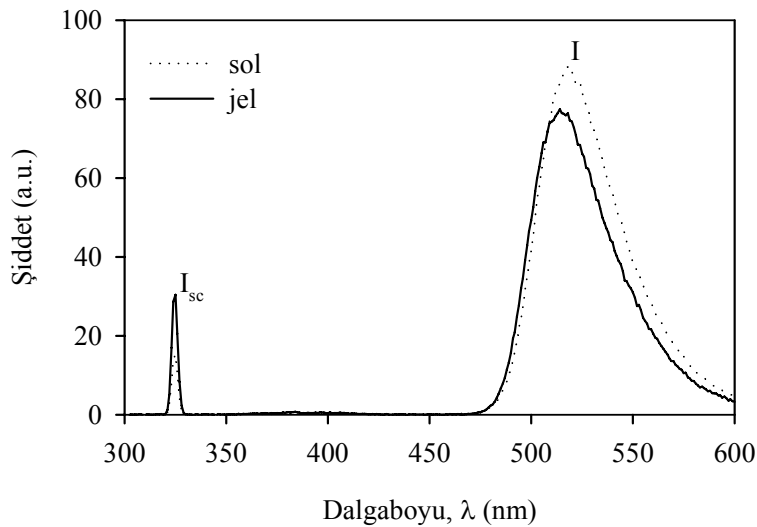
Şekil 6.1 : Termal faz geçiş deneyleri için kappa karagenan jelinin konumu.

6.1.1 Sol-jel ve jel-sol geçişleri

Karagenan jelleri dışarıdan uygulanan sıcaklıkla zayıf iyonik bağları ve sarmal yapısı bozularak bir faz değişimine uğramaktadır. Oda sıcaklığında jel halinde bulunan örnek, ısıtıldığında sol durumuna geçmektedir. Bu faz geçişi tersinir özelliktir.

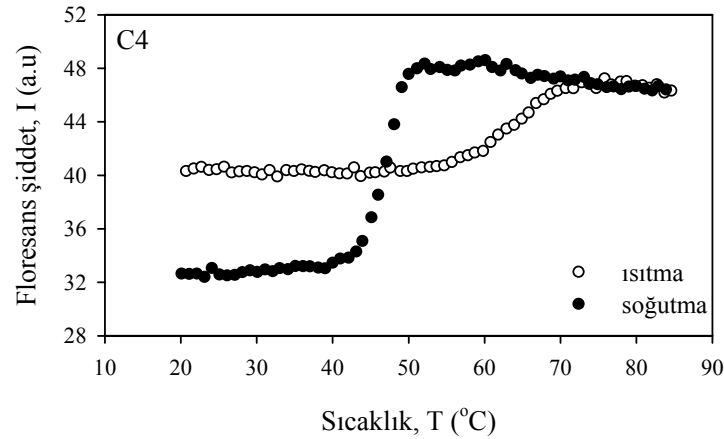
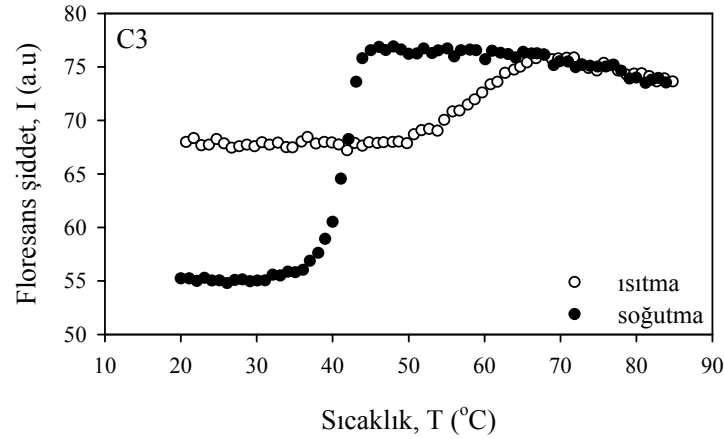
6.1.1.1 Saf suda kappa karagenan jelleri

Ağırlıkça %1, %2, %3, %4 ve %5 oranlarında olmak üzere saf suda karagenan örnekleri hazırlandı. Bu örnekler sırasıyla C1, C2, C3, C4 ve C5 olarak isimlendirildi (Çizelge 6.1). Spektrometre yerleştirilen jel önce ısıtıldıktan sonra soğutma işlemine geçildi. Isıtma ve soğutma hızları $0.72^{\circ}\text{C}/\text{dak}$ şeklindedir. Her iki durumda da floresans şiddet, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} sıcaklığın fonksiyonu olarak takip edildi. 325nm de uyarılan piranin molekülüne ait floresans emisyonu 515nm dalga boyunda gözlenmiştir. C3 jelinin spektrumunda ısıtma ve soğutma aşamalarında dalgaboyunda kayma gözlemlenmediği Şekil 6.2’de görölmektedir.



Şekil 6.2 : C3 örneğindeki piranin molekülüne ait spektrum.

Şekil 6.3’de sırasıyla C3 ve C4 örnekleri için jel-sol (ısıtma) ve sol-jel (soğutma) sırasında elde edilen floresans şiddet eğrilerinin sıcaklığa göre değişimi verilmektedir. Isıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla içi boş ve içi dolu dairelerle gösterilmiştir.



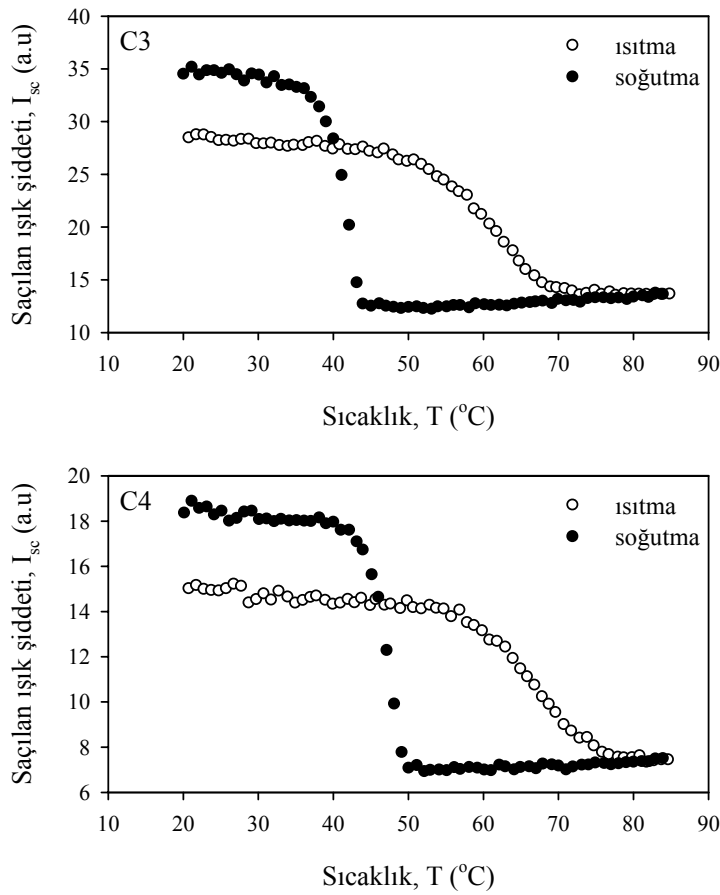
Şekil 6.3 : C3 ve C4 örneklerinin ısıtma ve soğutma durumunda floresans şiddetinin sıcaklığa göre değişimi.

Jel halindeki bir örnek ısıtıldığı zaman belirli bir sıcaklık değerinden sonra düzensiz yapısını oluşturan çift helis kümelerinin parçalanmasıyla daha homojen bir durum olan sol haline geçmekte ve bunun sonucunda da ışık saçılması azalmaktadır. Soğutulduğunda ise parçalanmış çift helis yapılar tekrar oluşur ve karagenan jellerinin bulanıklığı (turbidite) artar, dolayısıyla ışık saçılması artmaktadır.

Jelleşme boyunca karagenan-su sistemi farklı ağ konsantrasyonları ile iki faza ayrışır. Çift helis kümeleri bölgelerindeki (domain) sudan ayrılarak ayrı bir faz oluşturur. Bunun sonucunda karagenan ve su fazları arasındaki fark ışığın saçılmasına neden olmaktadır. Tekrar ısıtıldığında ise ilk olarak çift helis kümeleri ayrışır ve daha sonra jel yapısının bozulmasına neden olur. Karagenan-su sistemi daha homojen oldukça saçılan ışığın şiddeti azalır.

Floresans şiddet, I saçılan ışık şiddeti, I_{sc} ile karşılaştırıldığında tam tersi bir davranış göstermektedir. Sıcaklık arttıkça floresans şiddet artmakta ve saçılan ışık azalmaktadır. Oysa, sıvı ortamdaki piranin moleküllerinin sönmelerinden dolayı

yüksek sıcaklıklarda floresans şiddette bir azalma beklenmektedir. Dolayısıyla floresans şiddetin gerçek değerini elde etmek için saçılan ışığın davranışını da göz önüne alarak bir düzeltme yapılmaktadır. İçeri girip floresansa sebep olan ışık miktarı I_k olup $\frac{1}{I_{sc}}$ şeklinde davranır. Düzeltilmiş floresans şiddet, I_c , $\frac{I}{I_k}$ dan elde edilmiştir. Bu düzeltme işlemi daha önce yapılan başka bir çalışmada da kullanılmıştır (Yılmaz ve Alemdar, 2005).

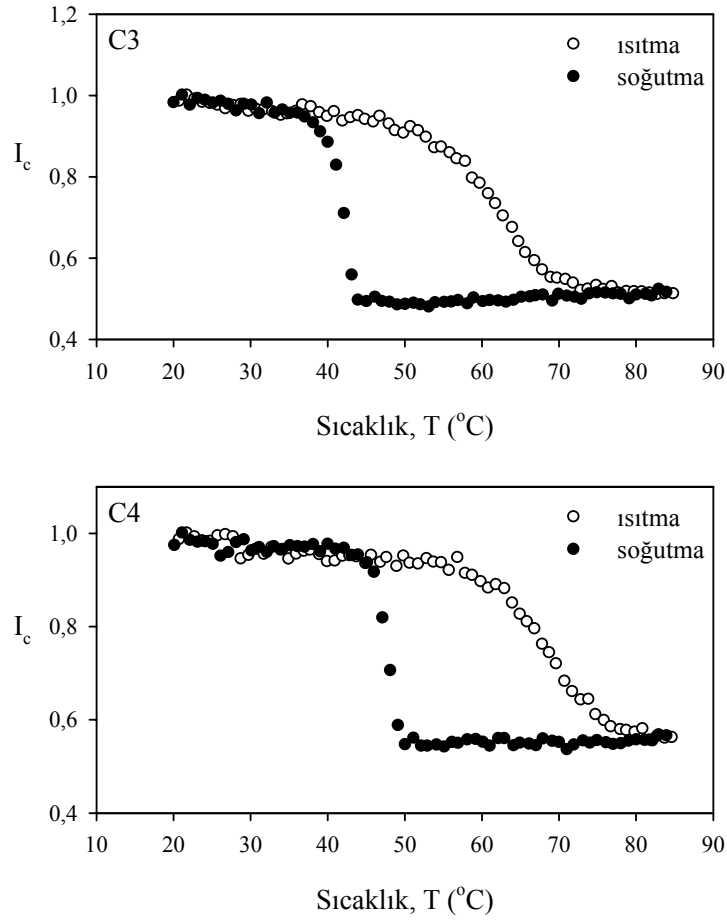


Şekil 6.4 : C3 ve C4 örneklerinin ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen saçılan ışık şiddetinin sıcaklığa göre değişimi.

Şekil 6.5’de sırasıyla sol-jel ve jel–sol geçişleri için düzeltilmiş floresans şiddet, I_c değerlerinin sıcaklıkla değişimi verilmiştir. Sıcaklık arttıkça, I_c ’deki azalma piranin moleküllerinin koil (coil) durumunda daha fazla sönümlenmesi ile açıklanabilir. Düşük sıcaklıkta daha rijit bir yapıya ulaşılması ile helis durumunda piranin moleküllerinin daha az sönümlenmesine neden olur, böylece I_c artar.

Artan sıcaklığın etkisiyle kolayca dağılan çift helislerin tekrar oluşabilmesi daha uzun bir zaman aldığından bir histerezis ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.5). Kappa

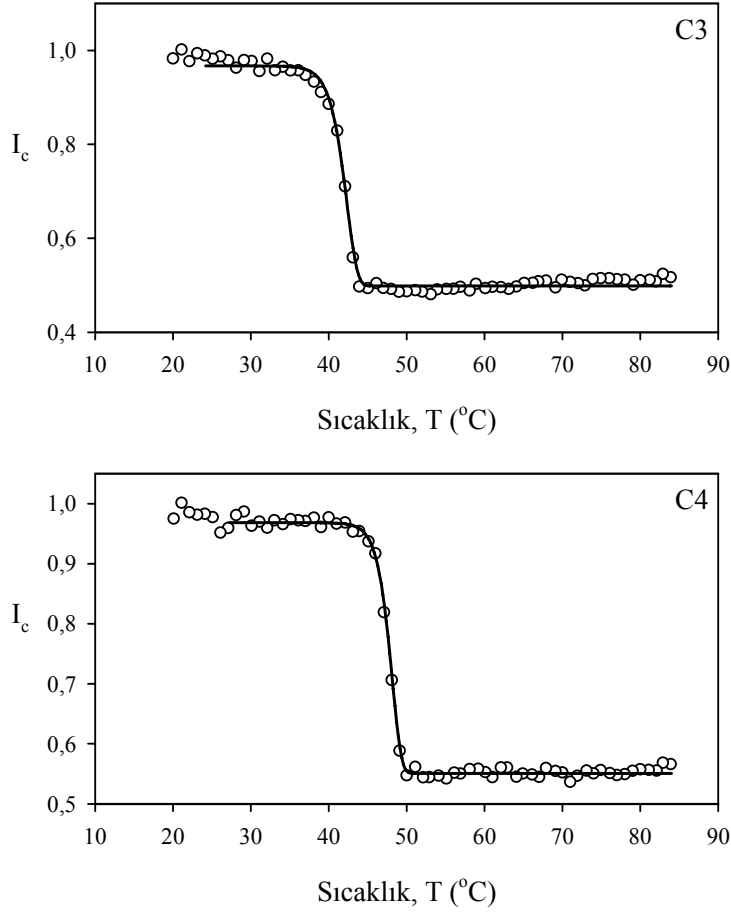
karagenan jellerinde histerezis daha önce foton geçirme tekniği ile yapılan çalışmalarda da gözlenmiştir (Kara ve diğ., 2003b).



Şekil 6.5 : C3 ve C4 örneklerinin ısıtma ve soğutma sırasında elde edilmiş düzeltilmiş floresans şiddetinin sıcaklığa göre grafiği.

6.1.1.1.1 Kritik sıcaklık ve kritik üs

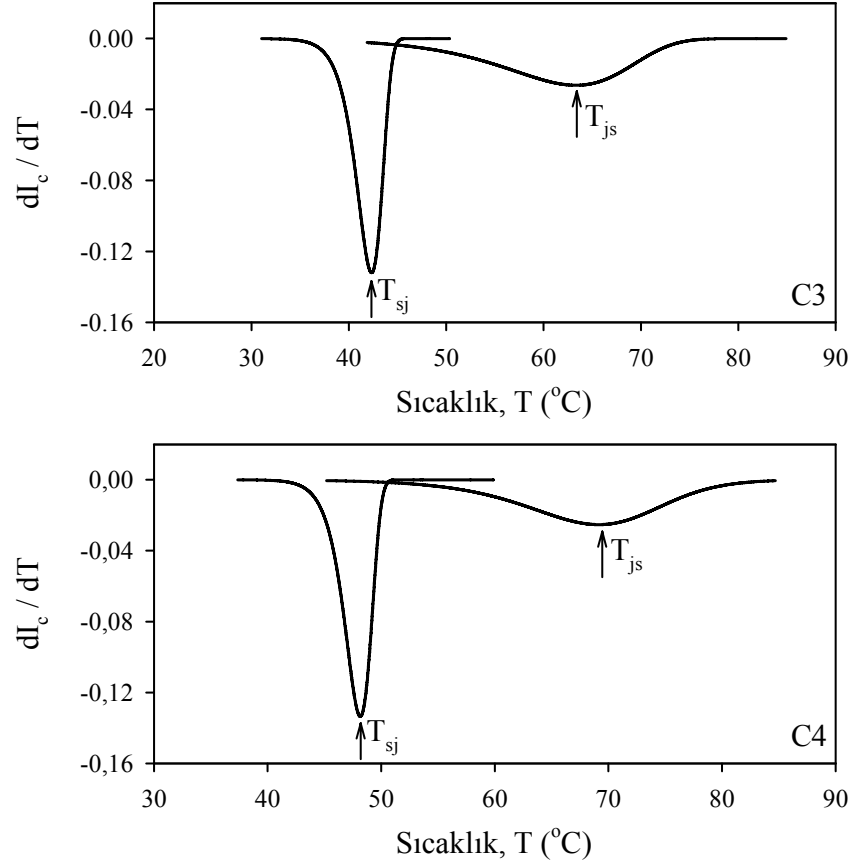
Faz geçişlerinde özellikle faz geçiş bölgesinde sınırlı sayıda data alınabilmektedir. Faz geçişlerinin çalışılabilmesi için faz geçiş bölgesinde daha çok dataya sahip olabilmek amacıyla eğrilere uyan en iyi fitler seçilmiştir. Şekil 6.6'de bu faz geçişlerine uyan en iyi fitler gösterilmektedir. Mükemmel bir fitin doğruluk parametresi 1.0 tanımlanırken seçtiğimiz fitler için bu değer 0.98 – 0.99 değerleri arasında bulunmuştur.



Şekil 6.6 : C3 ve C4 örneklerinin soğutma sırasında elde edilen düzeltilmiş floresans şiddet eğrilerine uygun en iyi fitler

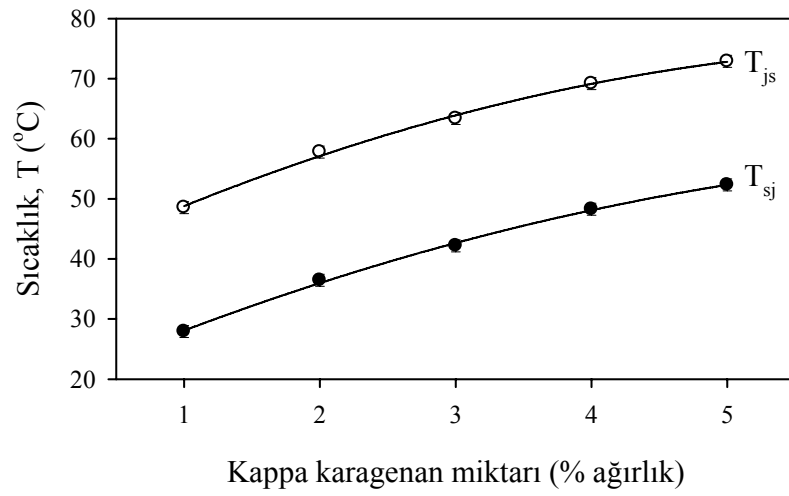
Sol-jel ve jel-sol kritik sıcaklıklarını bulabilmek için farklı konsantrasyonlar için elde edilen düzeltilmiş floresans şiddet, I_c eğrilerinin birinci türevleri alınmıştır. Türev eğrilerinin minimum değerine karşılık gelen sıcaklık değerleri sol-jel ve jel-sol kritik sıcaklığı, sırasıyla T_{sj} ve T_{js} olarak tanımlanmıştır ve Şekil 6.7’de gösterilmiştir. Yapısında saf su bulunan tüm karagenan örnekleri için hesaplanan T_{sj} ve T_{js} değerleri Şekil 6.8’de karagenan miktarına göre çizilmiş, aynı zamanda Çizelge 6.1’de gösterilmiştir.

T_{sj} sıcaklık değerlerinin T_{js} ’ye kıyasla daha düşük değerde olması koil-çift helis (sol-jel) ve çift helis-koil (jel-sol) geçiş eğrilerinde histerezis davranışın temelini oluşturmaktadır. Diğer bir deyişle, koillerden helislerin oluşması daha enerjik olup daha düşük sıcaklık gerektirir. Ancak helislerden koillerin oluşumu daha fazla enerjiye ihtiyaç duyar ki bu da çok yüksek sıcaklıkta gerçekleşmektedir.



Şekil 6.7 : C3 ve C4 örneklerinin ısıtılması ve soğutulması sırasında elde edilen I_c değerlerinin sıcaklığa göre türevleri.

Karagenan miktarındaki artış çift helis kümelerini arttırmakta ve jeli daha düzensiz ve sert yapmaktadır. Bu da kritik sıcaklıklarda bir artışa neden olmaktadır.



Şekil 6.8 : Kappa karagenan örnekleri için hesaplanan kritik sıcaklıkların kappa karagenan miktarına göre değişimi.

Çizelge 6.1 : Kappa karagenan miktarları ve bu miktarlara bağlı olarak her örneğe verilen isim, sol-jel ve jel-sol geçiş sıcaklıkları.

Semboller	Kappa karagenan miktarı (% ağırlık)	$T_{sj} \pm 0.5$ (°C)	$T_{js} \pm 0.5$ (°C)
C1	1	27.9	48.5
C2	2	36.4	57.8
C3	3	42.1	63.3
C4	4	48.2	69.1
C5	5	52.3	72.8

Kappa karagenanların jelleşme süresince gözlenen sol-jel faz geçişi eğrilerinden, başlangıçta ortamda sadece koillerin olduğu ve Py molekülüne ait floresans şiddet değerlerinin floresans sönümden dolayı küçük olduğu görülmektedir. Sıcaklığın azaltılması ile ortamda helisler oluşur ve coil-çift helis geçişi gözlenir. Jel halinde iken Py molekülüne ait floresans şiddet, floresans sönümün azalması ile artış gösterir. Bu durumda jelleşme sonrası yani kritik sıcaklığın altındaki bölgede floresans şiddet jel kesri, G ile orantılı alınabilir.

$$|I_c - I_{sj}| = A |T - T_{sj}|^\beta, \quad T \rightarrow T_{sj}^- \quad (6.1)$$

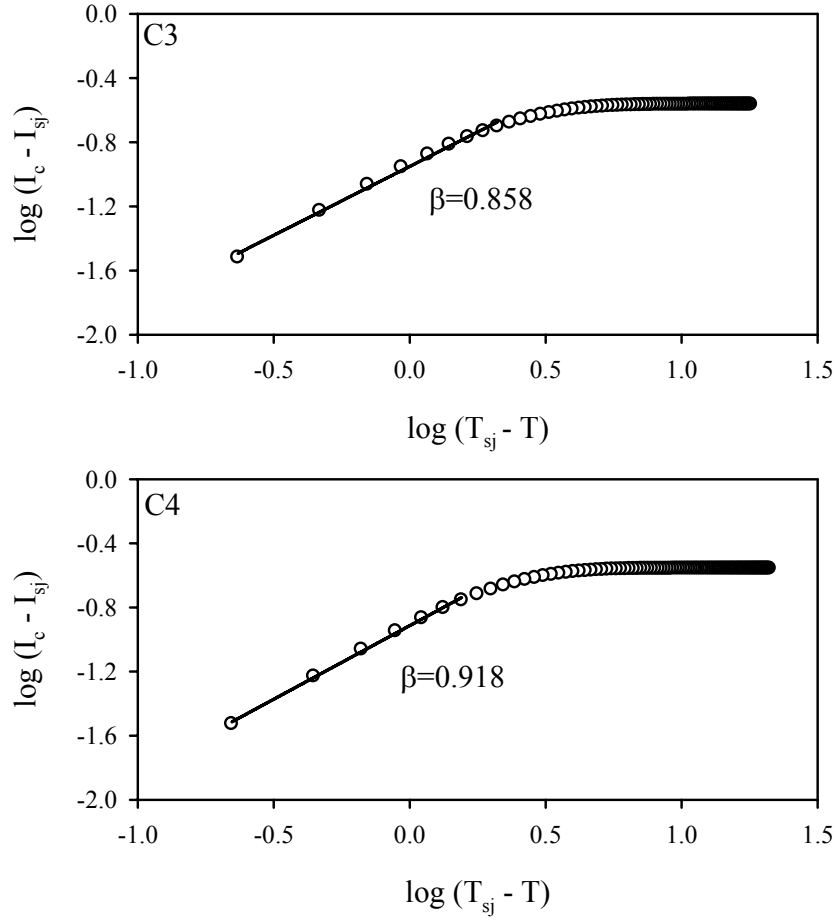
$$|I_c - I_{js}| = B |T - T_{js}|^\beta, \quad T \rightarrow T_{js}^- \quad (6.2)$$

Burada I_{sj} , I_c 'nın T_{sj} 'deki değeri, I_{js} , I_c 'nın T_{js} 'deki değeri A ve B ise kritik genliklerdir.

Sol-jel ve jel-sol geçişlerinde, kritik sıcaklığın altında tanımlı olan β kritik üstelini bulmak için (6.1) ve (6.2) nolu eşitlikler kullanılarak elde edilen çift logaritmik eğriler C3 ve C4 örnekleri için Şekil 6.9 ve 6.10'da görülmektedir. Şekillerden görülen lineer fit bölgesinin eğiminden kritik üsler hesaplanabilmektedir. Seçilen bu lineer bölgeler kritik üslerin güvenle tanımlanabileceği en uzun fit bölgeleridir. Kritik üslerin hesaplandığı kritik bölge aralığı deneylerimizde

$$10^{-2} < \left| \frac{T - T_c}{T_c} \right| < 10^{-1} \quad \text{şeklindedir ve bu aralık kritik üslerin güvenle}$$

hesaplanabileceği literatürdeki kritik bölge aralığı ile uyum içerisindedir (Stauffer ve Aharony, 1994).

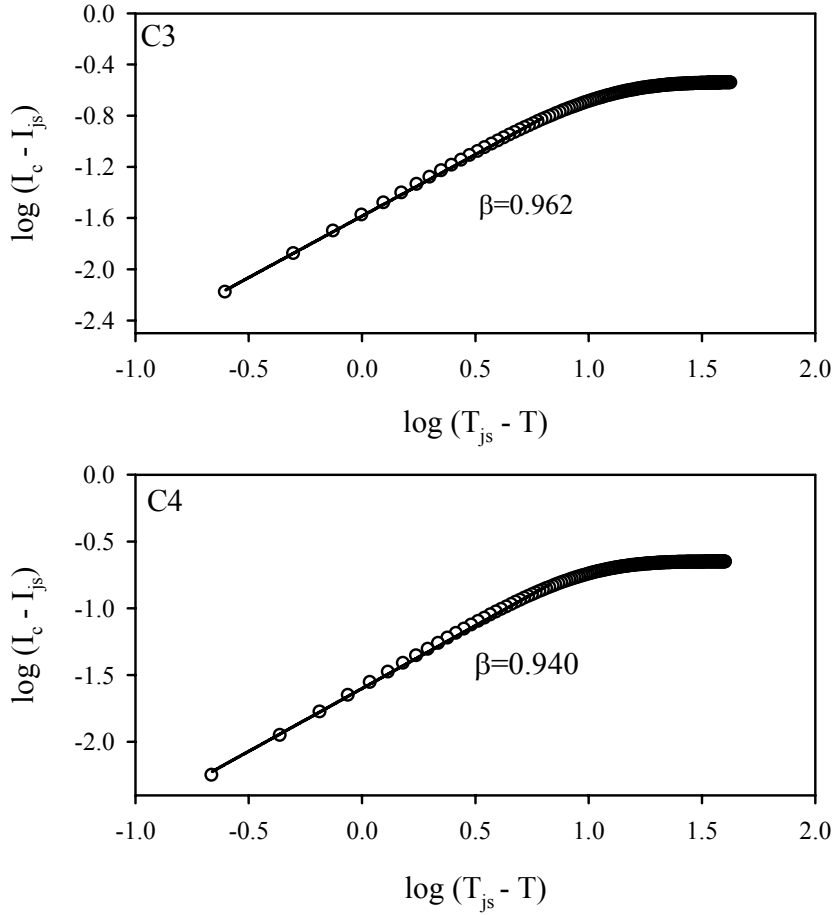


Şekil 6.9 : C3 ve C4 örnekleri için sol-jel geçiş sıcaklığının altında elde edilen çift logaritmik eğriler.

Çizelge 6.2 : Kappa karagenan jellerinde sol-jel ve jel-sol geçişlerinde elde edilen kritik üsler.

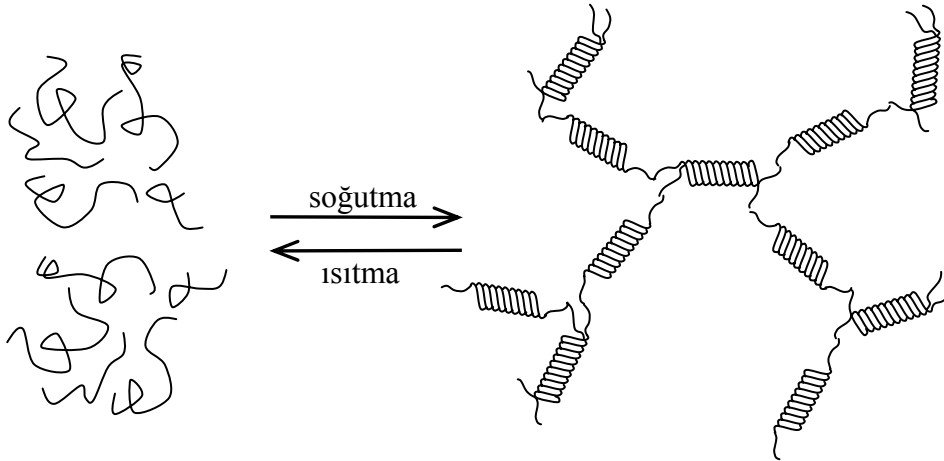
Jeller	Sol-jel geçişi		Jel-sol geçişi	
	β	$\tau_{\max}$	β	$\tau_{\max}$
C1	0.904 ± 0.016	0.080	0.948 ± 0.007	0.097
C2	0.883 ± 0.019	0.050	0.965 ± 0.005	0.092
C3	0.858 ± 0.022	0.049	0.962 ± 0.005	0.098
C4	0.918 ± 0.018	0.032	0.940 ± 0.007	0.097
C5	0.886 ± 0.024	0.020	0.948 ± 0.006	0.099

İlk kez karar durum floresans teknik (SSF) kullanılarak hesaplanan kritik üsler ve kritik üslerin hesaplandıkları kritik bölge aralığının maksimum değeri, $\tau_{\max}$ çizelge 6.2’de verilmiştir. SSF teknik kullanılarak faz geçiş noktası civarında tüm deneyler üzerinden ortalama alınarak $\beta = 0.921 \pm 0.013$ olarak hesaplanan kritik üsler Flory-Stockmayer teorisi (klasik teori) ile uyum içerisinde bulunmuştur. Flory–Stockmayer teorisine göre $\beta = 1$ olup evrenseldirler (Tarı ve diğ., 2008a).



Şekil 6.10 : C3 ve C4 örnekleri jel-sol geçiş sıcaklığının altında elde edilen çift logaritmik eğriler.

Helislerin veya çift helislerin kappa karagenan jellerini Cayley ağacı şeklinde oluşturduğu sonucu ortaya çıkmaktadır (Şekil 6.11). Ayrıca foton geçirme tekniği ile kappa karagenan jellerinde sol-jel ve jel-sol geçişleri çalışılmış ve bulunan kritik üslerin Flory-Stockmayer teorisi ile uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Özbek ve Pekcan, 2004).



Şekil 6.11 : Koil-helis ve helis-koil geçişinin Cayley ağacı şeklinde gösterimi.

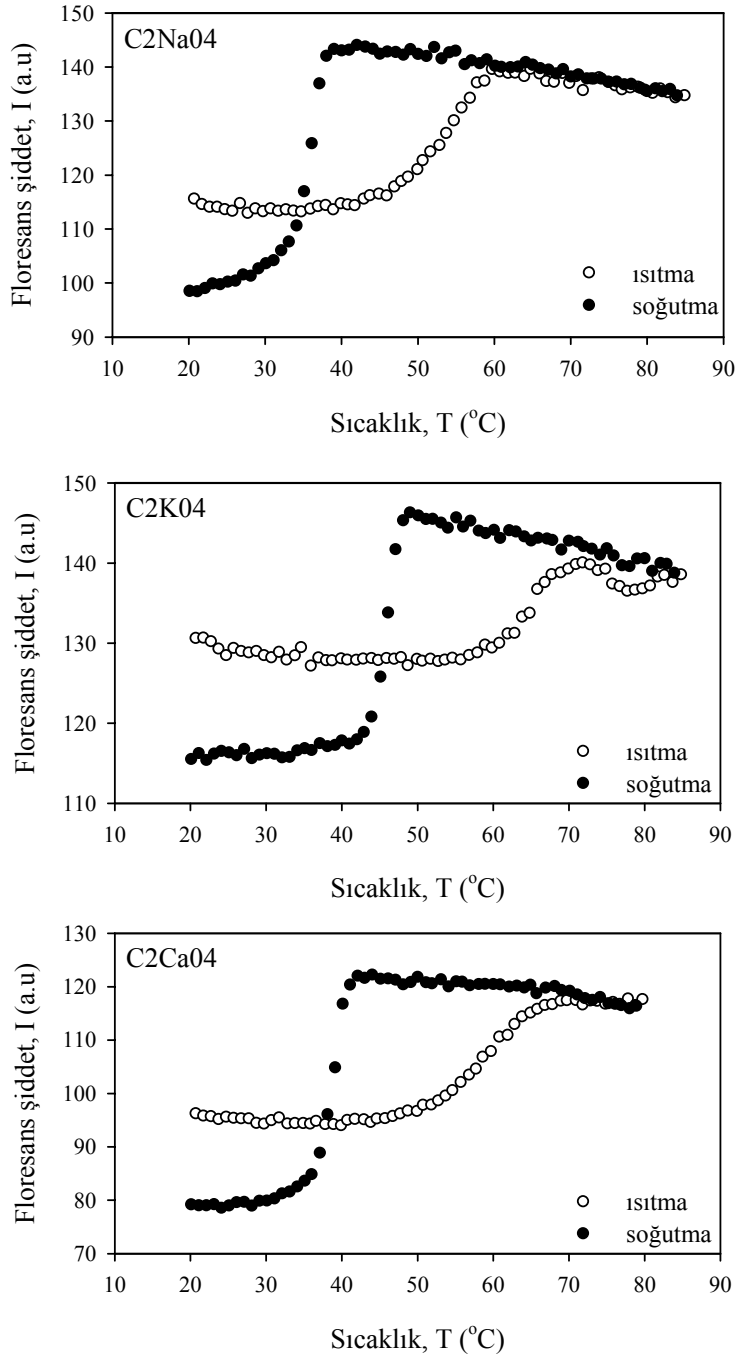
6.1.1.2 Tuz çözeltilerinde hazırlanan kappa karagenan jelleri

Çift helislerin birbirleriyle iyonik bağlar yaparak daha esnek ve sert yapıda bir jel oluşmasını sağlayan iyon katkısının etkilerini inceleyebilmek için, kappa karagenan konsantrasyonu %2 oranında sabit tutulup, farklı tuzlarda (KCl, NaCl ve CaCl₂) hazırlanan örnekler üzerinde çalışmalar yapılmıştır. KCl konsantrasyonu 0.2-0.8 arasında değişen örnekler C2K02, C2K04, C2K06 ve C2K08 şeklinde etiketlendiler. NaCl içeren örnekler C2Na04, C2Na06 ve C2Na08 isimleri verildi. Çift değerlikli katyon içeren CaCl₂ tuzu ile hazırlanan örnekler ise C2Ca04, C2Ca06, C2Ca08 ve C2Ca10 olarak isimlendirildiler. Çizelge 6.3’de kullanılan malzeme miktarları ve örnekler verilen isimler görülmektedir.

Çizelge 6.3 : Tuz miktarları ve bu miktara bağlı olarak her örneğe verilen isim.

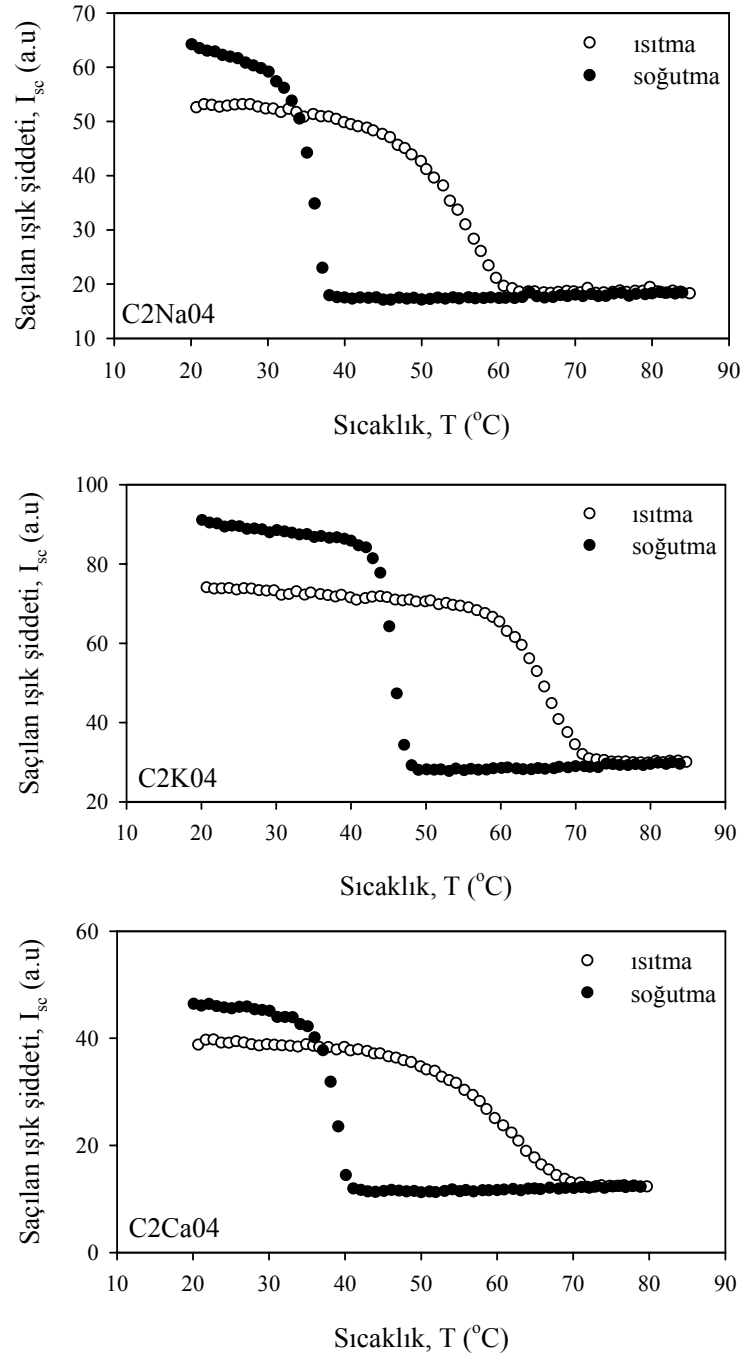
Semboller	Tuz örnekleri	Tuz konsantrasyonu (% ağırlık)
C2Na04	NaCl	0.4
C2Na06	NaCl	0.6
C2Na08	NaCl	0.8
C2Ca04	CaCl ₂	0.4
C2Ca06	CaCl ₂	0.6
C2Ca08	CaCl ₂	0.8
C2Ca10	CaCl ₂	1.0
C2K02	KCl	0.2
C2K04	KCl	0.4
C2K06	KCl	0.6
C2K08	KCl	0.8

Şekilde 6.12’de C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örnekleri için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen floresans şiddetin sıcaklığa göre çizilmiş eğrileri görülmektedir.



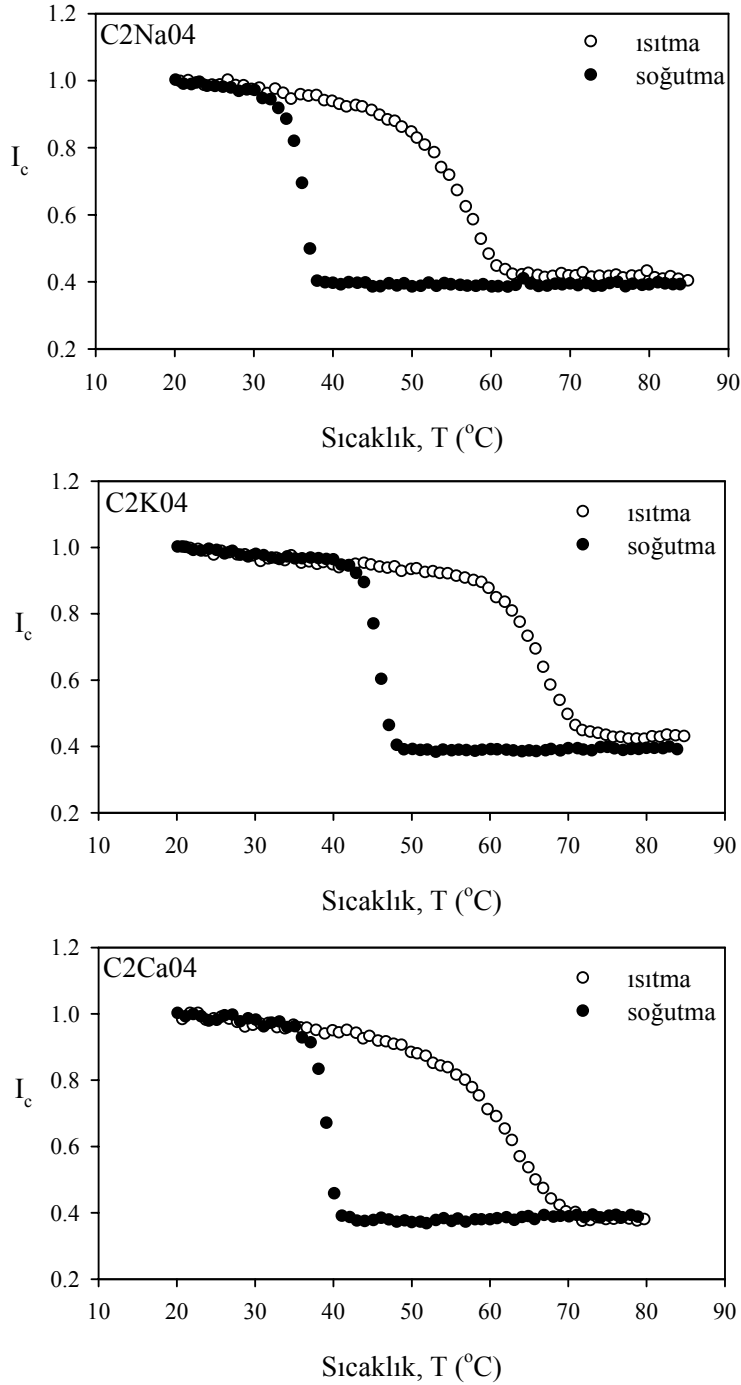
Şekil 6.12 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örneklerinin ısıtma ve soğutma sırasında floresans şiddetinin sıcaklıkla değişimi.

Saçılan ışık, Şekil 6.13'den de görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla azalmıştır. Bu azalmanın nedeni çift helis yapılar ve bunların meydana getirdiği helis kümeleri oluşturan karagenan zincirlerinin sıcaklık etkisiyle ayrılarak dağılmasıdır. Böylece ışığı saçılmaya uğratan düzensiz yapı bozulmakta ve jel daha homojen bir yapıya kavuşmaktadır. Yüksek sıcaklıktan düşük sıcaklığa geçilirken düzensiz yapı artmakta ve bu düzensiz yapı sonucu oluşan bulanıklık saçılma şiddetini arttırmaktadır.



Şekil 6.13 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örneklerinin ısıtma ve soğutma sırasında saçılan ışık şiddetinin sıcaklığa göre grafiği.

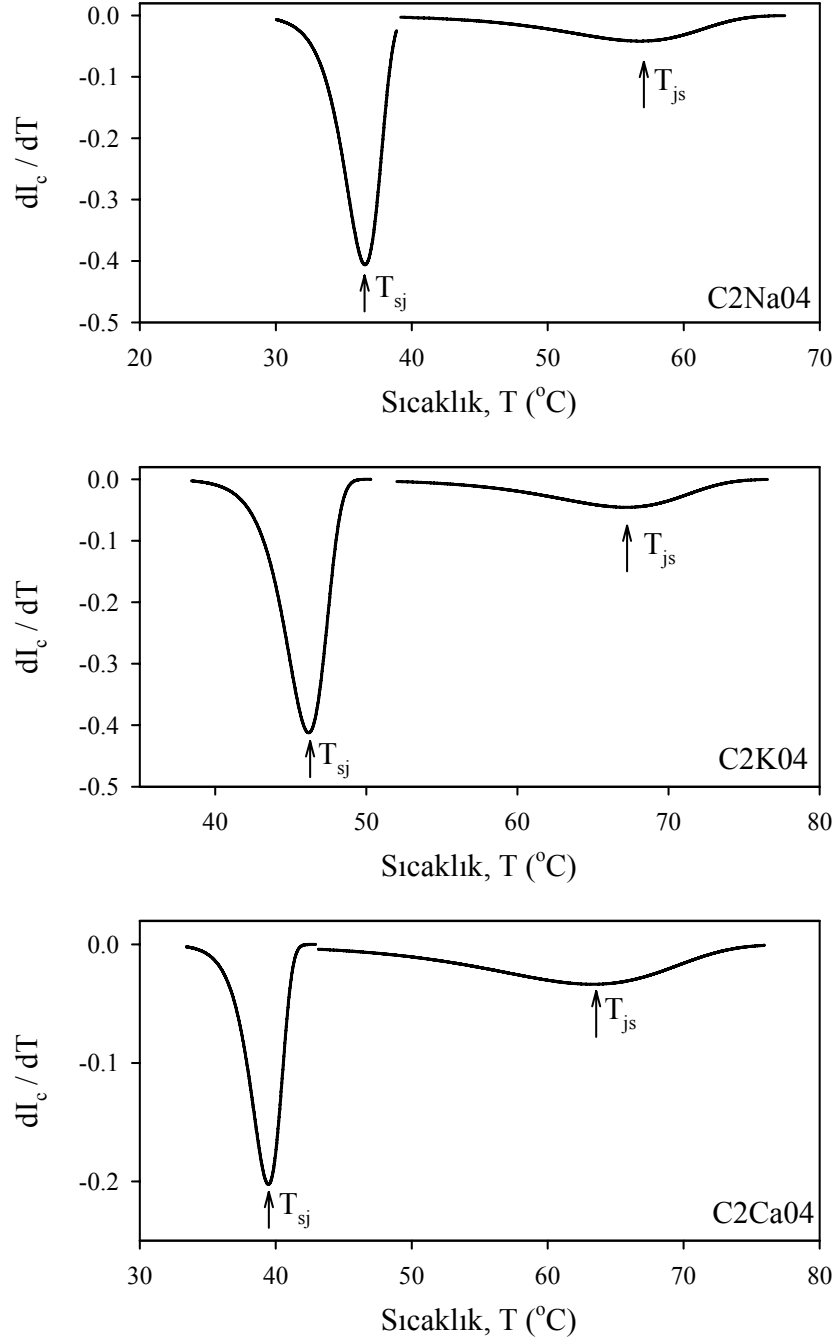
Saçılan ışığın tam tersi bir davranış gösteren floresans şiddetin, yüksek sıcaklıklarda piranin moleküllerin sönümlenmesinden dolayı azalması beklenmektedir. Floresans şiddet, saçılmadan gelen katkı ile düzeltilerek düzeltilmiş floresans şiddet elde edilmiştir (Şekil 6.14).



Şekil 6.14 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örnekleri için düzeltilmiş floresans şiddetinin sıcaklığa göre grafiği.

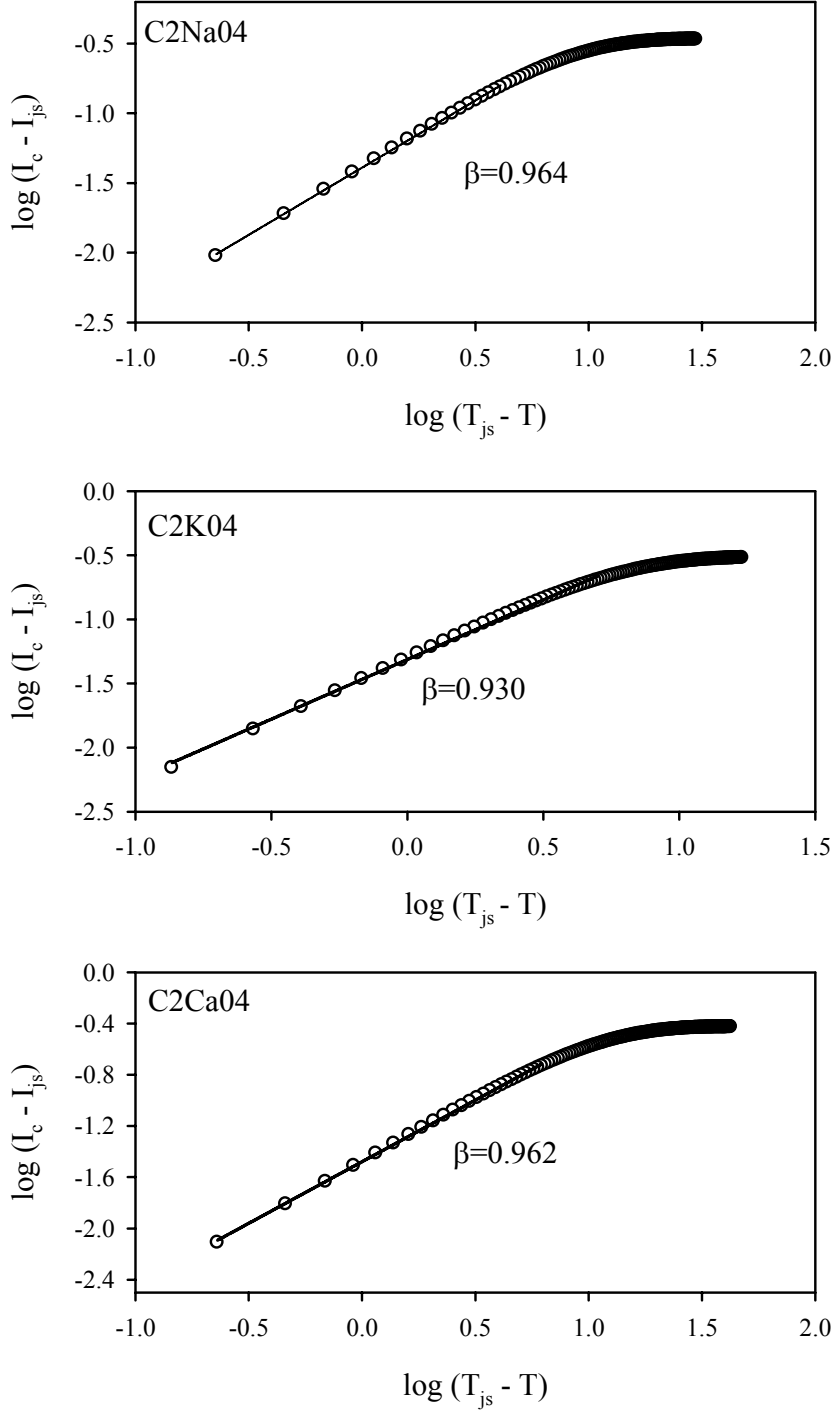
6.1.1.2.1 Kritik sıcaklık ve kritik üs

Düzeltilmiş floresans şiddetinin sıcaklığa göre türevleri alındığında bu türevlerin minimum noktaları jel-sol ve sol-jel geçişlerinin yaşandığı kritik sıcaklık değerini vermektedir (Şekil 6.15). İyonik KCl, NaCl ve CaCl_2 'nin varlığı jel içerisindeki çift helis kümelerinin arasındaki iyonik bağların artması nedeni ile jel örneklerinin daha sert yapıda olmalarını sağlamaktadır.



Şekil 6.15 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örneklerin ısıtılması ve soğutulması sırasında elde edilen I_c değerlerinin sıcaklığa göre türevleri.

Sol-jel ve jel-sol geçişleri için hesaplanan kritik sıcaklık değerleri her bir örnek için Çizelge 6.4’de verilmiştir. Sol-jel geçişlerinde kritik sıcaklık T_{sj} olarak, jel-sol geçişlerinde ise T_{js} olarak tanımlanmıştır. T_{sj} ve T_{js} kritik sıcaklıkları çalışılan tuz çözeltilerinde KCl tuzunun diğer tuzlara göre daha etkili olduğu görülmüştür.

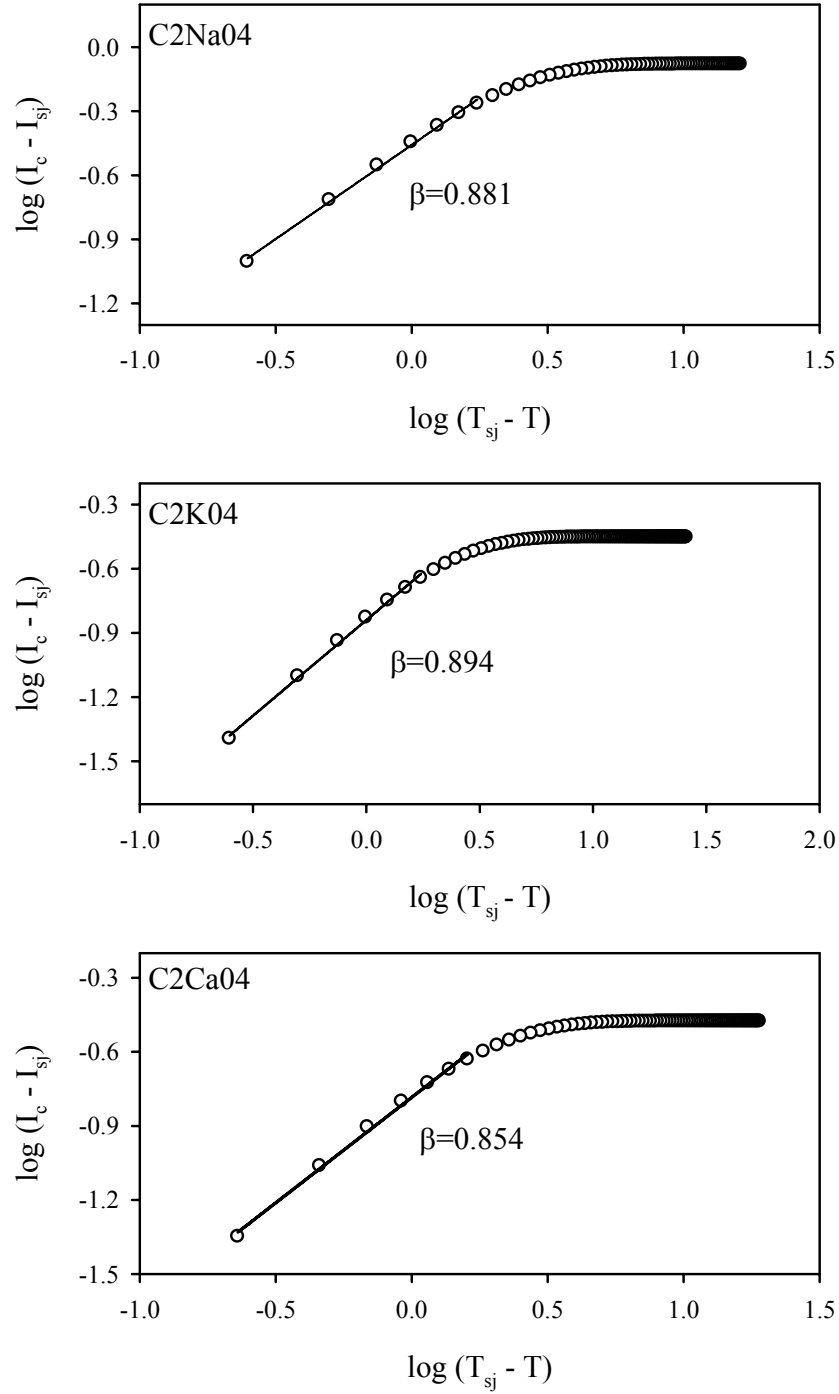


Şekil 6.16 : C2Na04, C2K4 ve C2Ca4 örneklerinin jel sol geçiş sıcaklığının altında çift logaritmik eğrileri.

Eşitlik (6.1) ve (6.2) kullanılarak elde edilen çift logaritmik eğriler şekil 6.16 ve 17’de gösterilmiştir.

Seçilen bu lineer bölgeler kritik üslerin güvenle tanımlanabileceği en uzun fit bölgeleri olup bu bölgelerin eğiminden kritik üs bulunmuştur. Farklı tuz çözeltilerinde hazırlanan kappa karagenan örnekleri için elde edilen kritik üsler

Çizelge 6.4’de verilmiştir. Kritik nokta civarında tüm deneyler üzerinden ortalama alınarak $\beta = 0.917 \pm 0.013$ olarak hesaplanmış ve sonuçlar Flory-Stockmayer teorisi (klasik teori) ile uyum içerisindedir. Bu sonuca göre helislerin veya çift helislerin Cayley ağacı şeklinde jel oluşturdıkları söylenebilir. Hem saf suda hazırlanan hem de iyonik katkı içeren karagenan örnekleri aynı evrensellik sınıfında bulunmuştur.



Şekil 6.17 : C2Na04, C2K04 ve C2Ca04 örneklerinin sol jel geçiş sıcaklığının altında çift logaritmik eğrileri.

Çizelge 6.4 : Kappa karagenan jellerinde sol-jel ve jel-sol geçiş bölgesindeki kritik sıcaklık ve kritik β , β değerleri.

Semboller	Sol-jel geçişi		Jel-sol geçişi	
	$T_{sj}\pm 0.5$ ($^{\circ}\text{C}$)	β	$T_{js}\pm 0.5$ ($^{\circ}\text{C}$)	β
C2Na04	36.3	0.881 ± 0.022	56.5	0.964 ± 0.007
C2Na06	36.2	0.887 ± 0.023	57.6	0.960 ± 0.005
C2Na08	37.2	0.827 ± 0.007	58.2	0.961 ± 0.006
C2Ca04	39.2	0.854 ± 0.024	63.2	0.962 ± 0.004
C2Ca06	41.5	0.827 ± 0.030	66.8	0.941 ± 0.007
C2Ca08	42.1	0.961 ± 0.003	67.9	0.933 ± 0.008
C2Ca10	43.2	0.886 ± 0.022	69.3	0.923 ± 0.009
C2K02	42.1	0.870 ± 0.021	63.8	0.973 ± 0.004
C2K04	46.1	0.894 ± 0.020	67.0	0.930 ± 0.007
C2K06	51.1	0.925 ± 0.014	70.6	0.931 ± 0.006
C2K08	54.2	0.923 ± 0.015	76.1	0.934 ± 0.007

6.1.2 Kuruma davranışları

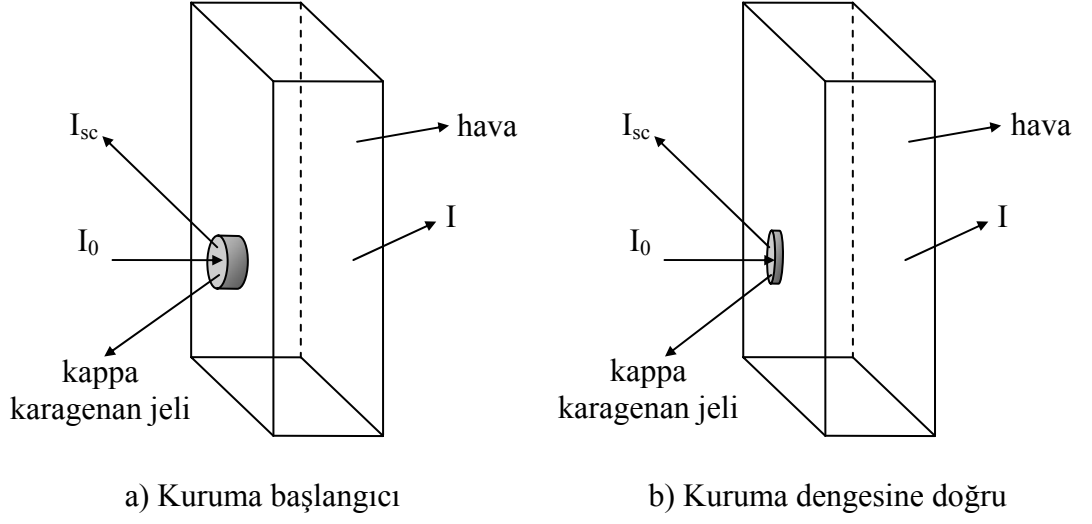
Kappa karagenan jellerinin kurumasında sıcaklık ve karagenan konsantrasyonunun etkisi hem spektroskopik hem de gravimetrik yöntemle incelenmiştir.

6.1.2.1 Sıcaklık etkisi

Kappa karagenan jellerinin kurumasında sıcaklık etkisini incelemek için ağırlıkça %3, %4 ve %5 (C3, C4, C5) konsantrasyonlarında hazırlanan kappa karagenan çözeltileri ilk önce şırıngalara dökülerek soğumaya bırakılmıştır. Şırıngadan çıkarılıp disk şeklinde kesilen bu jeller kuartz tüp içerisine konulmuştur. Hazırlanan bu jellerden hem spektroskopik ölçüm hem de gravimetrik ölçüm alabilmek için özdeş örnekler kesilmiştir. Sıcaklık etkisi 30, 40, 50 ve 60°C olmak üzere 4 farklı sıcaklık değerinde çalışılmıştır.

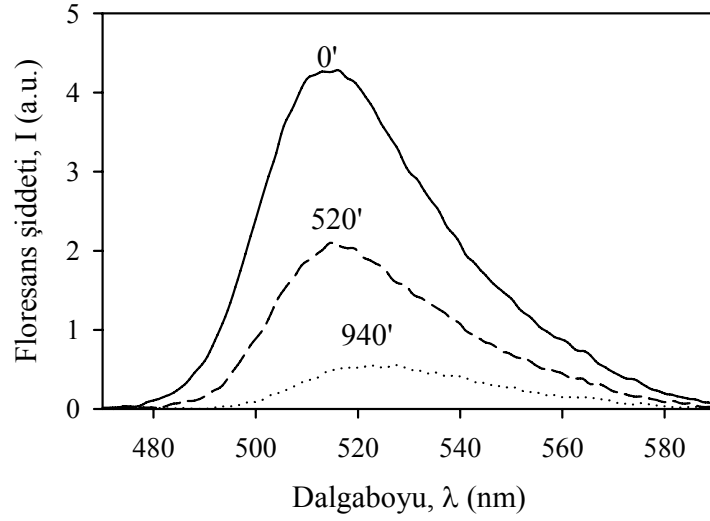
Spektrometreye yerleştirilen kuartz tüp içerisindeki kappa karagenan jelinin konumunun şematik gösterimi Şekil 6.18’de gösterilmektedir. Uyarılma ışığı, I_0 jel

üzerine doğrudan düşürülmüş ve jelin yapmış olduğu floresans şiddeti, I 90°C açısı ile kararlı durum floresans spektrometresinden 515nm dalgaboyunda gözlenmiştir.



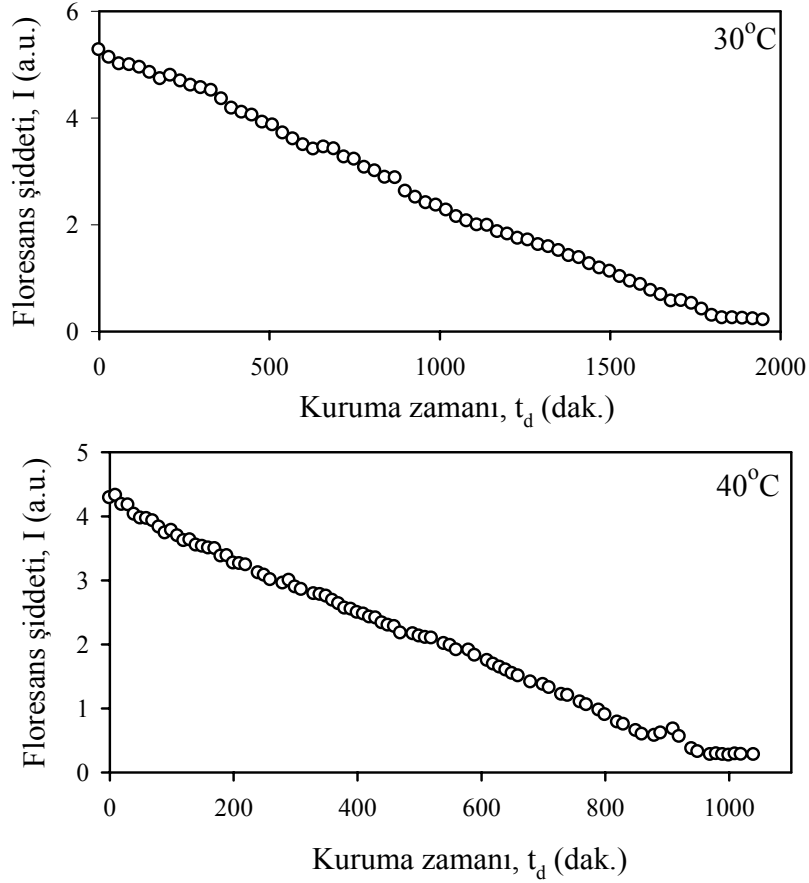
Şekil 6.18 : Karagenan jellerinin kuruma sürecinde floresans kuartz tüp içerisindeki konumları.

C3 jeli içerisindeki piranin molekülünün 40°C 'de farklı şişme zamanlarda alınmış spektrumu Şekil 6.19'da görülmektedir. Spektrum üzerindeki sayılar kuruma zamanlarını dakika cinsinden temsil etmektedir.



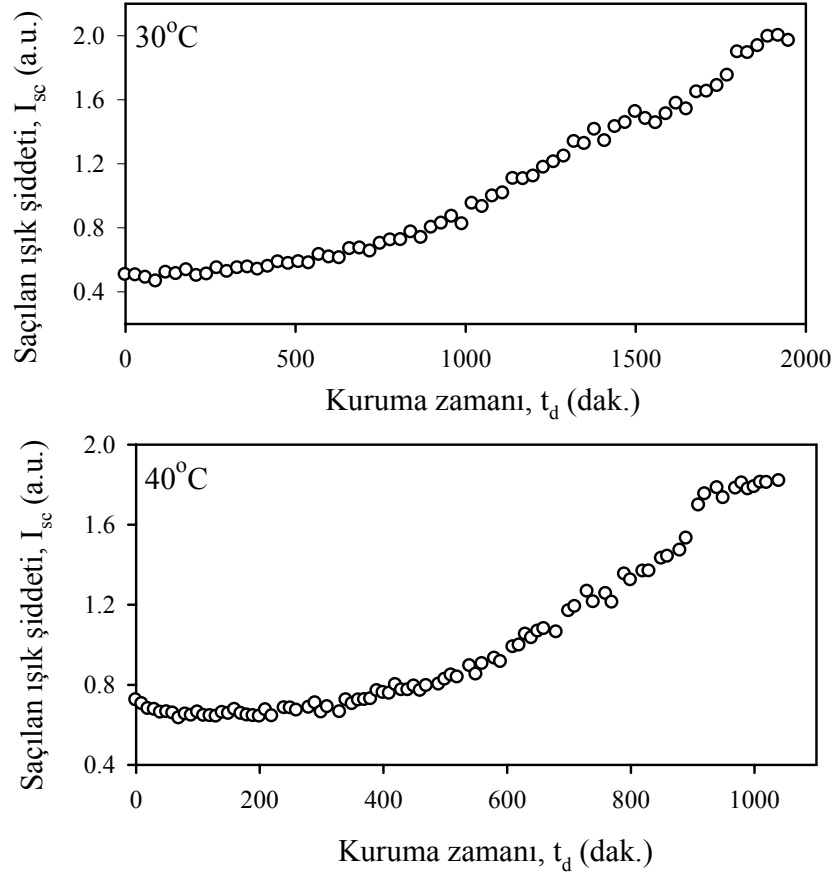
Şekil 6.19 : Piranin molekülüne ait floresans spektrumu.

C3 jeli için Şekil 6.20 ve 6.21’de verilen floresans şiddeti, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} ’nin kuruma zamanına göre değişiminden floresans şiddetinin zamanla azaldığı ve saçılan ışık şiddetinin ise zamanla arttığı görülmektedir.



Şekil 6.20 : C3 jeli için floresans şiddetinin kuruma zamanına göre değişimi.

Ayrıca Şekil 6.22’de görüldüğü gibi jel kurumaya başladığı zaman yani su moleküllerinin dışarı çıkmasıyla çift helisler birbirlerine yaklaşır ve ışığın düştüğü bölgede yoğunlaşırlar. Jelin kalınlığı, jelin çapından çok daha fazla azaldığından, ışığın düştüğü bölgede piraninlerin sayısı sabit kalacaktır. Yoğunlaşan bu helisler bulanıklığın dolayısıyla saçılan ışığın şiddetinin de artmasıyla ışığın jel örneğinin içine girmesini engeller. Bunun sonucunda az sayıda piranin molekülü uyartılır, bu da floresans ışık şiddetinde azalmaya neden olur. Bir başka deyişle çift helislerin içine gömülmüş piranin molekülleri ışık saçılmasındaki artıştan dolayı uyartılamaz.



Şekil 6.21 : C3 jeli için saçılan ışık şiddetinin kuruma zamanına göre değişimi.

Case II difüzyon modeline göre jelin içinden çıkan çözücü miktarı yani su miktarı

$$(M_0 - M_t) = k_0 A t \quad (6.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada M_t t anında dışarı çıkan çözücü miktarını, M_0 başlangıçtaki çözücü miktarını, k_0 paketlenme sabiti, A ise jelin alanını ifade etmektedir.

Kuruma işlemi süresince piranın şiddetinin zamanla değişimi izlendiğinden (6.3) nolu eşitliği piranın şiddeti cinsinden yazılması gerekmektedir. Bu nedenle M_0 ve M_t değerleri ile I_0 ve I değerlerinin orantılı olduğu varsayılmıştır.

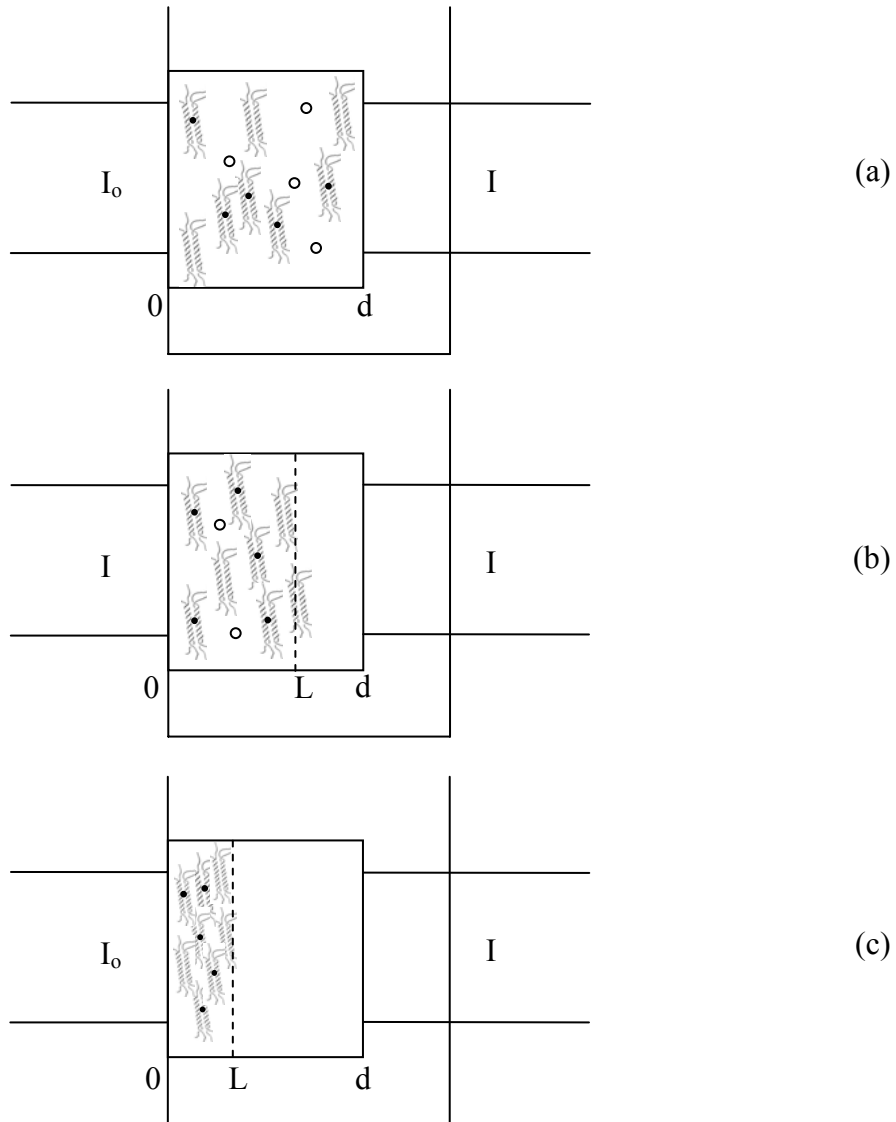
(6.3) nolu eşitlik

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{k_0}{C_0 d} t \quad (6.4)$$

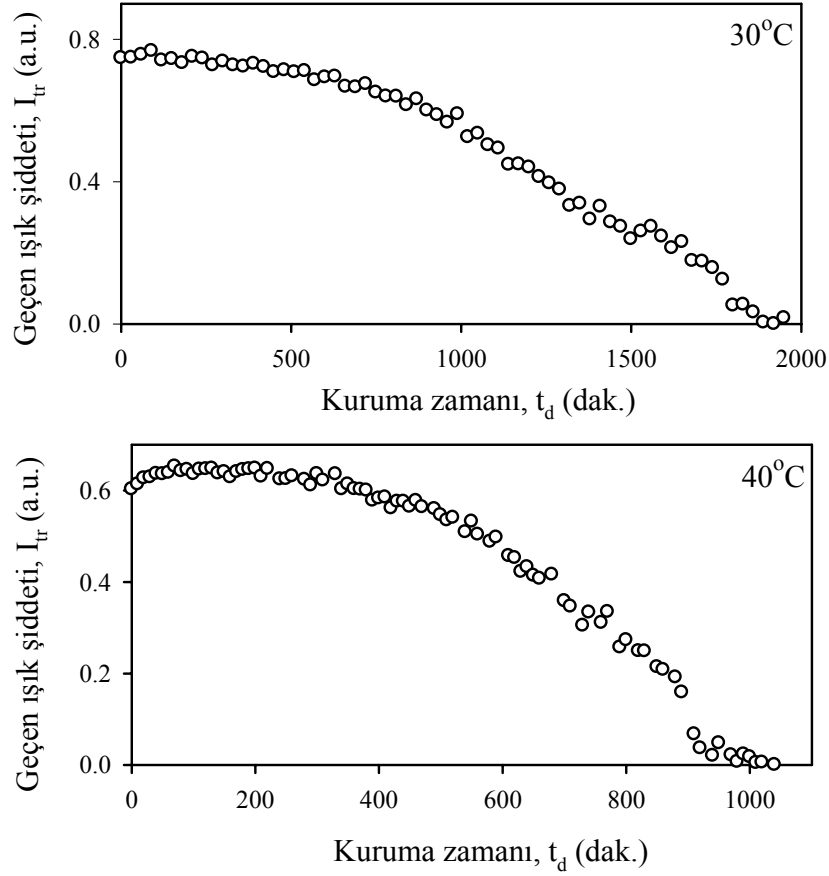
halini alır. Burada C_0 denge durumundaki çözücü konsantrasyonu ve d ise kalınlığı göstermektedir. Daha basit olarak (6.4) nolu eşitliği

$$\frac{I}{I_0} = 1 - \frac{k_0}{C_0 d} t \quad (6.5)$$

şeklinde yazılabilir. Bu bağıntı, kuruma zamanı artarken çift helislerin kümelenmesinden dolayı, floresans şiddetinin lineer olarak azaldığını göstermektedir. Karagenan jelleri kümelendikçe bulanıklık arttığından gelen ışık saçılacaktır. Ardarda iki çarpışma arasında bir fotonun aldığı yol olarak tanımlanan ortalama serbest yoldaki azalma geçen ışık şiddetinin azalmasına neden olmaktadır.



Şekil 6.22 : Kuruma işleminin şematik gösterimi.

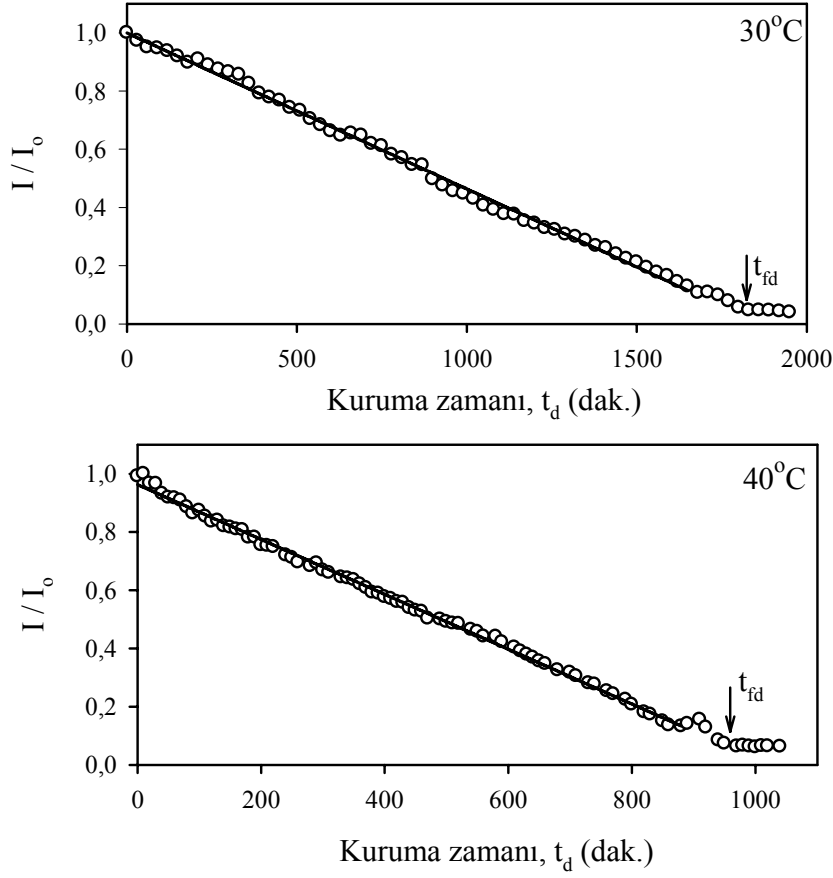


Şekil 6.23 : C3 jeli için geçen ışık şiddetinin kuruma zamanına göre değişimi.

Başlangıçta fotonun aldığı yol fazladır ve ışık jel içine girer. Daha sonraki zamanlarda jelin kurumasıyla ortalama serbest yol azalır, yani çift helis kümeler birbirine yaklaşır ve fotonun aldığı yol azalır, sonuçta I_{tr} azalır. Burada çift helisler fotonlar için çarpışma merkezi olarak kabul edilir.

Normalize edilmiş floresans şiddet değerlerinin (6.5) nolu eşitliğe göre fitleri Şekil 6.24’de görülmektedir. Bu fitlerin eğiminden, kuruma olayında sistemi karakterize eden paketlenme sabiti, k_0 her bir sıcaklık değeri için hesaplanmış ve diğer fiziksel parametrelerle birlikte Çizelge 6.5’de sunulmuştur. Burada d_i , jelin başlangıç kalınlığı, d_s , jelin son kalınlığı (kuruduktan sonraki kalınlık), m_i , jelin başlangıç ağırlığı ve a ise jelin çapıdır.

k_0 değerlerinin sıcaklıkla arttığı ve helislerin yüksek sıcaklıklarda daha hızlı paketlenildiği görülmektedir. Ayrıca kuruma işleminin başlangıç zamanları dışında, floresans şiddet ile geçen ışık şiddetlerinin uygunluğu floresans şiddetindeki azalmanın çoğunlukla kuruma sırasında karagenan jellerinin bulanıklığındaki artıştan olduğunu doğrulamaktadır.



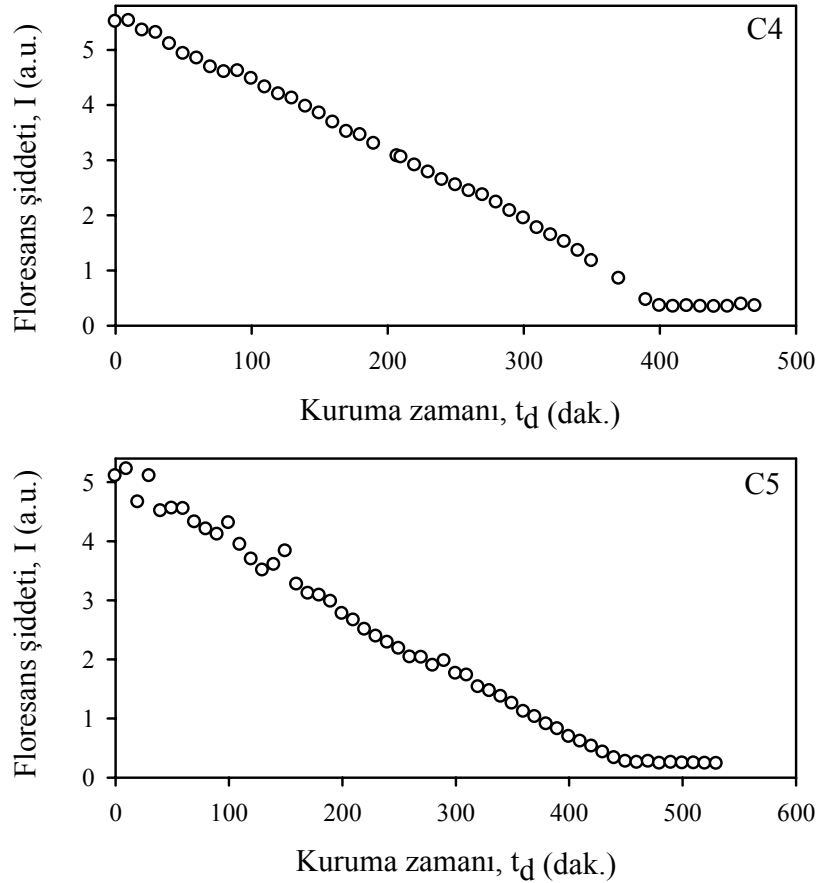
Şekil 6.24 : Floresans şiddetinin (6.5) nolu eşitliğe göre lineer fiti.

Çizelge 6.5 : Farklı sıcaklık değerlerinde kurutulan kappa karagenan jellerine ait fiziksel parametreler.

Jeller	Sıcaklık (°C)	$m_i \pm 10^{-4}$ (g)	$a \pm 0.05$ (mm)	$d_i \pm 0.05$ (mm)	$d_s \pm 0.05$ (mm)	$k_0 \times 10^{-8}$ (mm ² g ⁻¹ s ⁻¹)
C3	30	0.2010	8.85	3.30	0.45	2.76±0.17
	40	0.2080	8.70	3.20	0.70	5.22±0.32
	50	0.2055	8.80	3.35	0.80	13.0±0.94
	60	0.1925	8.80	3.30	0.90	18.7±1.35
C4	30	0.2045	8.75	3.40	0.35	2.54±0.16
	40	0.1961	8.80	3.40	0.45	4.09±0.32
	50	0.1834	8.80	3.30	0.30	11.0±0.68
	60	0.1914	8.85	3.30	0.35	18.4±1.42
C5	30	0.1947	8.85	3.30	0.45	2.15±0.16
	40	0.2108	8.70	3.30	0.40	4.16±0.26
	50	0.1965	8.70	3.35	0.40	11.5±0.78
	60	0.2072	8.70	3.40	0.35	17.2±1.26

6.1.2.2 Konsantrasyon etkisi

Kappa karagenan jellerinde konsantrasyonun etkisini incelemek için %2, %3, %4 ve %5 konsantrasyonlarında hazırlanan kappa karagenan jelleri 40 ve 50°C’de kurutuldular. Şekil 6.25’de C4 ve C5 jelleri için floresans şiddet eğrileri 50°C için verilmiştir.

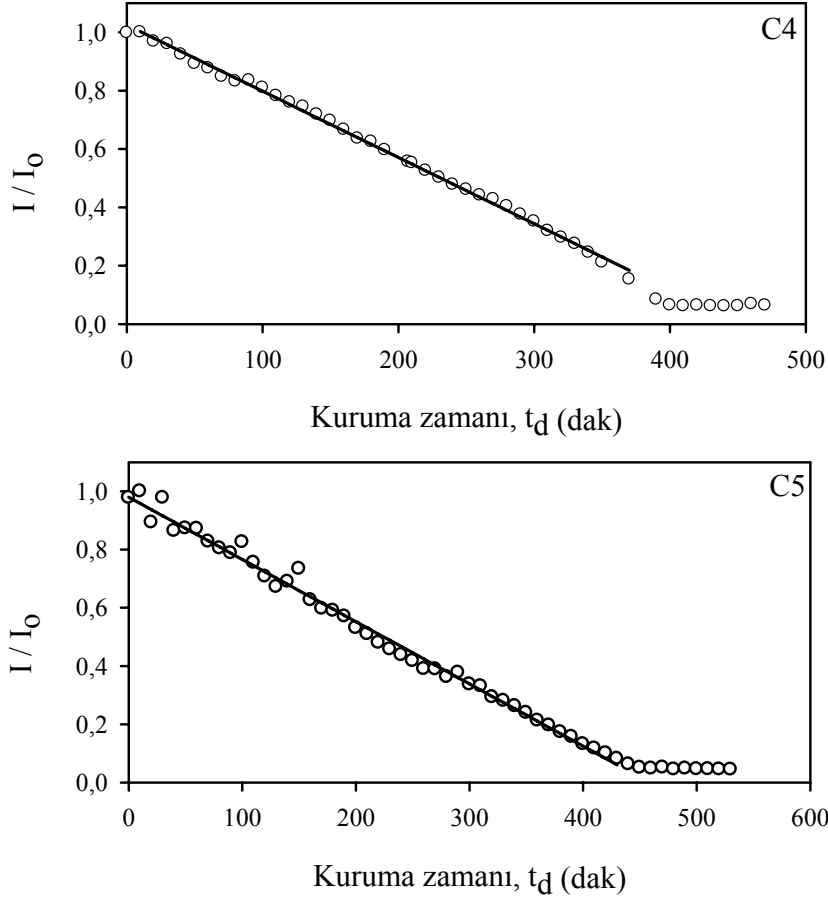


Şekil 6.25 : C4 ve C5 jelleri için floresans şiddeti, I’nın kuruma zamanına göre değişimi.

Jel kurumaya başladığında çift helisler yoğunlaşırlar ve ışığın jelin içine girmesini engeller. Böylece az sayıda piranın molekülü uyarılmış olur ve floresans şiddette azalma meydana gelir.

Konsantrasyonun artması çift helislerin sayısını artırır ve jelin daha sıkı bir yapıya sahip olmasını sağlar. Şekil 6.25’deki eğrilere bakıldığında konsantrasyonu az olan daha erken kuruma dengesine ulaşmıştır.

Case II modelinin kullanılması sonucu elde edilen fit değerleri kullanılarak k_0 paketlenme sabitleri bulunmuştur (Şekil 6.26).



Şekil 6.26 : Floresans şiddetinin eşitlik (6.5)'e göre lineer fiti.

40°C ve 50°C de gerçekleştirilen deneyler için fiziksel parametreler sırasıyla Çizelge 6.6 ve 6.7'de gösterilmiştir. Burada d_i , jelin başlangıç kalınlığı, d_s , jelin son kalınlığı, m_i , jelin başlangıç ağırlığı ve a ise jelin çapıdır.

Çizelgelerden konsantrasyon arttıkça k_0 değerlerinin azaldığı görülmektedir. Karagenan miktarı fazla olan jeller daha fazla çift helislere sahip olacağından fotonun alacağı ortalama serbest yol azalır ve daha fazla ışık saçır ve daha yavaş kuruma dengesine ulaşır.

Çizelge 6.6 : Kappa karagenan jellerinin 40°C'de kurutulması ile elde edilen fiziksel parametreler.

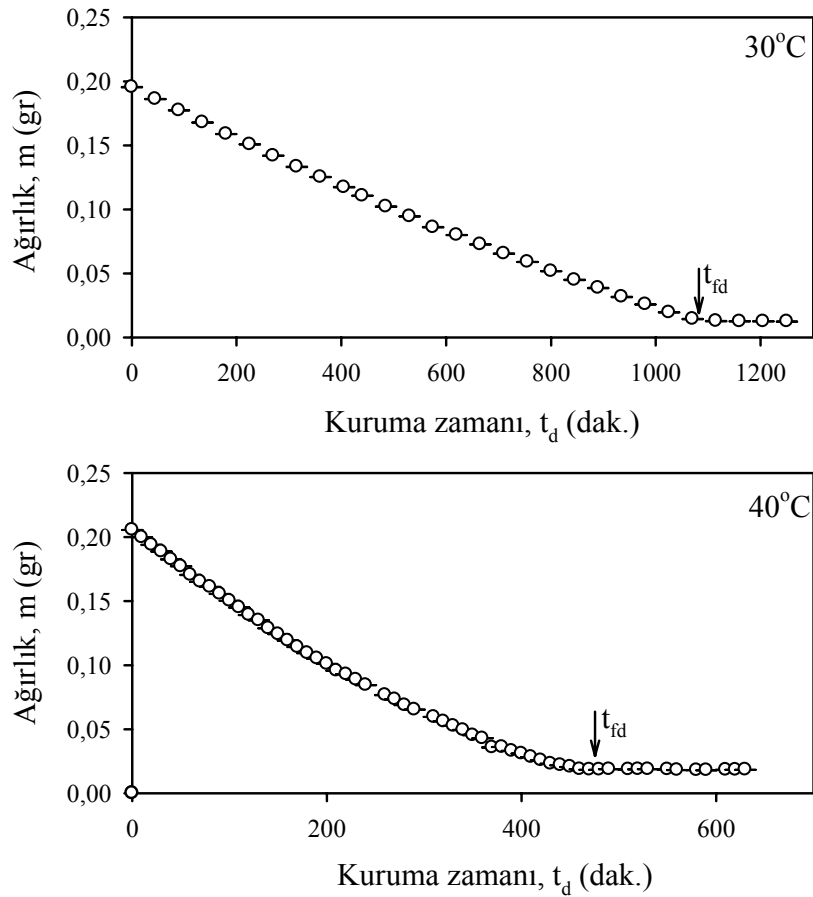
Jeller	$m_i \pm 10^{-4}$ (g)	$a \pm 0.05$ (mm)	$d_i \pm 0.05$ (mm)	$d_s \pm 0.05$ (mm)	$k_0 \times 10^{-8}$ (mm ² g ⁻¹ s ⁻¹)
C2	0.2038	8.70	3.40	0.40	5.92±0.43
C3	0.2080	8.70	3.20	0.70	5.22±0.32
C4	0.1961	8.80	3.40	0.45	4.09±0.32
C5	0.2108	8.70	3.30	0.40	4.16±0.26

Çizelge 6.7 : Kappa karagenan jellerinin 50°C’de kurutulması ile elde edilen fiziksel parametreler.

Jeller	$m_i \pm 10^{-4}$ (g)	$a \pm 0.05$ (mm)	$d_i \pm 0.05$ (mm)	$d_\infty \pm 0.05$ (mm)	$k_0 \times 10^{-8}$ (mm ² g ⁻¹ s ⁻¹)
C2	0.1948	8.70	3.25	0.30	17.3±1.29
C3	0.2055	8.80	3.35	0.80	13.0±0.94
C4	0.1834	8.80	3.30	0.30	11.0±0.68
C5	0.1965	8.70	3.35	0.40	11.5±0.78

6.1.2.3 Ağırlık ve hacim değişimleri

Gravimetrik ölçüm için özdeş olan diğer örnek alınarak kalınlık, yarıçap ve ağırlık değişimleri incelenmiştir. Şekil 6.27 ve 6.28’de verilen grafiklerde, C3 jelinin kuruması sırasında kaydedilen ağırlık (m) ve hacim (V) değişimleri 30 ve 40°C için görülmektedir.



Şekil 6.27 : C3 jeli için ağırlık ölçümleri.

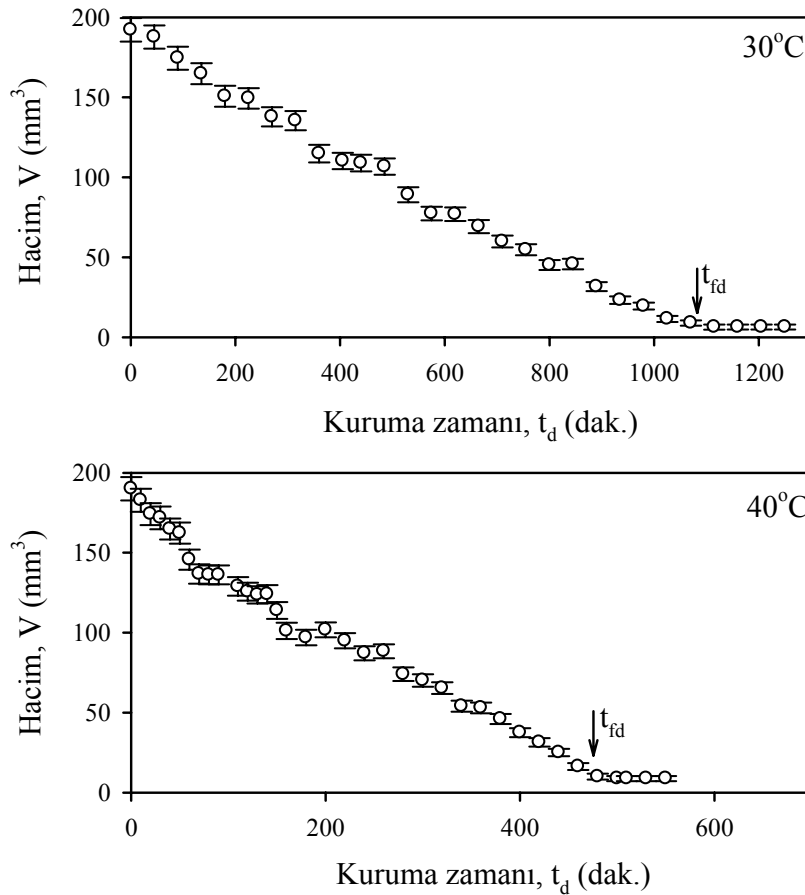
Jellerin ağırlıklarının ve hacimlerinin lineer azaldığı ve bir denge değerinde sabit kaldığı görülmektedir. Bunun için (6.5) no. lu eşitlik

$$\frac{m}{m_0} = 1 - \frac{k_{0m}}{C_0 d} t_d \quad (6.6)$$

ve

$$\frac{V}{V_0} = 1 - \frac{k_{0V}}{C_0 d} t_d \quad (6.7)$$

şeklinde düzenlenebilir. Burada m_0 ve V_0 disk şeklindeki jelin başlangıç ağırlık ve hacimleridir. k_{0m} ve k_{0V} kütle ve hacim için paketlenme sabitleri, t_d ise kuruma zamanıdır. Bu grafiklerdeki davranış biçiminin kararlı durum floresans tekniği ile elde edilenlere çok benzer olduğu görülmektedir. Dolayısıyla floresans teknik kullanılarak elde edilen datalara yapılan benzer işlemler ağırlık ve hacim ölçümleri için tekrarlanarak k_{0m} ve k_{0V} paketlenme sabitleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.8).



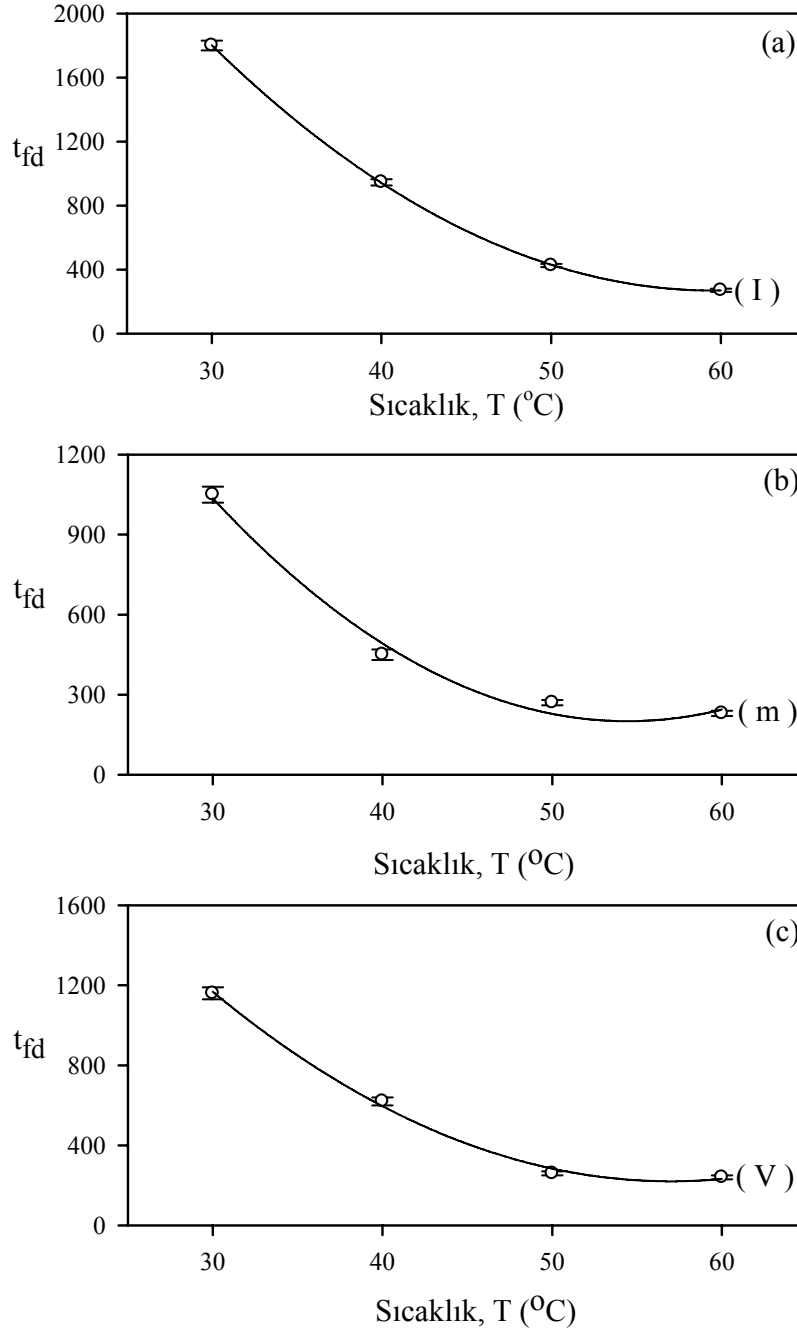
Şekil 6.28 : C3 jeli için hacim ölçümleri.

Çizelge 6.8 : Farklı sıcaklık değerlerinde kurutulan C3, C4 ve C5 jellerine ait k_0 , k_{0m} ve k_{0V} değerleri.

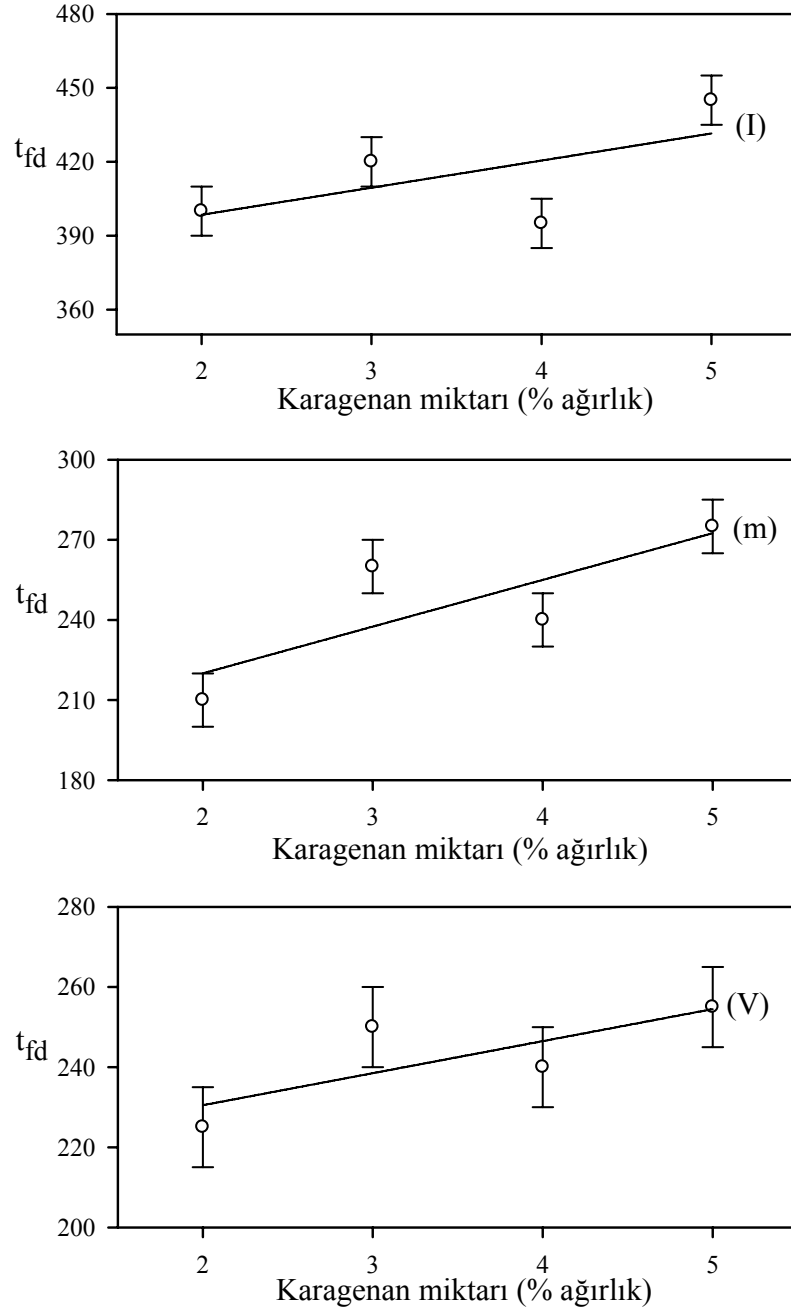
Jeller	Sıcaklık (°C)	$k_0 \times 10^{-8}$ (mm ² g ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{0m} \times 10^{-8}$ (mm ² g ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{0V} \times 10^{-8}$ (mm ² g ⁻¹ s ⁻¹)
C3	30	2.76±0.17	4.67±0.34	4.73±0.33
	40	5.22±0.32	10.9±0.78	8.49±0.62
	50	13.0±0.94	18.4±1.39	17.7±1.43
	60	18.7±1.35	24.5±1.80	24.1±2.10
C4	30	2.54±0.16	4.35±0.29	4.80±0.35
	40	4.09±0.32	8.99±0.63	10.6±0.91
	50	11.0±0.68	16.5±1.27	16.3±1.42
	60	18.4±1.42	27.7±2.61	36.5±3.04
C5	30	2.15±0.16	4.27±0.28	4.52±0.33
	40	4.16±0.26	7.68±0.53	12.2±0.91
	50	11.5±0.78	15.8±1.36	16.2±1.40
	60	17.2±1.26	31.3±2.29	22.1±2.68

Ayrıca 6.24, 27 ve 28 numaralı şekillerden görüldüğü gibi jellerin makroskopik kuruması, mikroskopik kurumasından daha erken zamanda tamamlanmıştır. Örneğin şekil 6.24'den görüleceği gibi 30°C de kurutulan bir jelin helislerinin paketlenmesi (kümelenmesi) 1800 dakikada olurken, makroskopik olarak alınan ölçümlerde kuruma 1100 dakika sürmüştür. Benzer durumlar örneklerin diğer sıcaklıklarda kurutulmasında da görülmüştür. Şekil 6.29'da mikroskopik ve makroskopik kuruma zamanları (t_{fd}) farklı sıcaklık değerlerinde karşılaştırılabilmektedir. Benzer davranışlar karagenan miktarı arttıkça da Şekil 6.30'da görülmektedir.

Helislerin paketlenmesi bulk paketlenmeden daha uzun zaman alır. Bulk durumda jel kurur fakat helislerin paketlenmesi için daha uzun zamana ihtiyacı vardır (Tarı ve Pekcan, 2008b).



Şekil 6.29 : a) şiddet (I), b) ağırlık (m) ve c) hacim (V) ölçümleri için t_{fd} değerlerinin sıcaklıkla değişimi.



Şekil 6.30 : a) şiddet (I), b) ağırlık (m) ve c) hacim (V) ölçümleri için t_{fd} değerlerinin karagenan miktarına göre değişimi.

6.1.2.4 Paketlenme enerjisi

Kappa karagenanların kuruması sırasında elde edilen paketlenme sabiti, k_0 değerleri

$$k_0 = k_{00} e^{-\Delta E / kT} \quad (6.8)$$

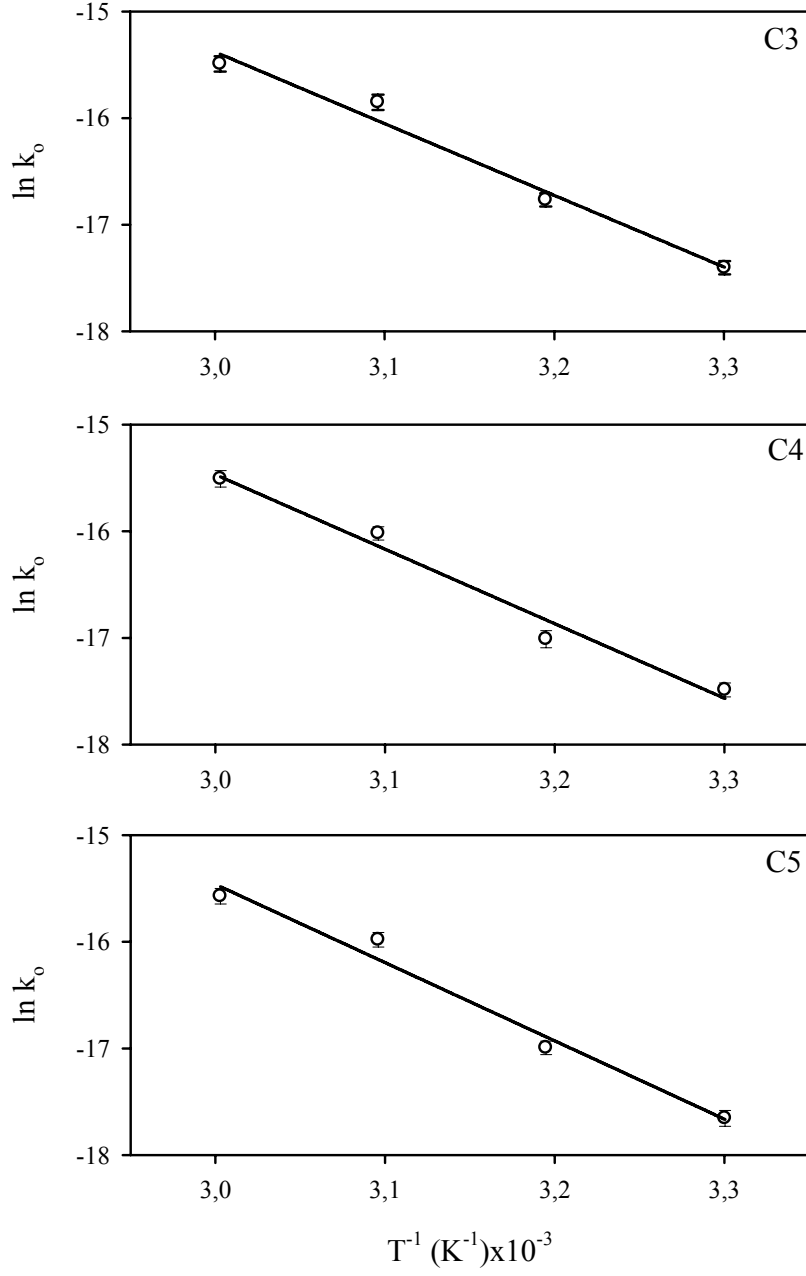
şeklindeki Arrhenius bağıntısı ile sıcaklığa bağlıdır. Burada T sıcaklık, k Boltzman sabiti, k_{00} sıcaklığın sonsuz değeri için elde edilen parametre ve ΔE paketlenme enerjisi olarak tanımlanır. Üstel ifade ile tanımlanan eşitlik (6.8)'in her iki tarafının $\ln$ 'i alınarak

$$\ln k_0 = \ln k_{00} - \frac{\Delta E}{k} \frac{1}{T} \quad (6.9)$$

şeklindeki lineer forma ulaşır. Arrhenius bağıntısı kullanılarak kappa karagenan jellerinin paketlenme enerjisi C3, C4 ve C5 jelleri için hesaplanmış ve sırasıyla 55.9, 58.1 ve 61.0 kJ/mol bulunmuş ve Şekil 6.31'de gösterilmiştir. Karagenan konsantrasyonu arttıkça jel örneğinin helis yapısının artması helislerin paketlenmesi (kümelenme) için daha fazla enerji gereksinimi olduğunu gösterir.

Ağırlık ve hacim ölçümlerinden de paketlenme enerjisi hesaplanmıştır. Ağırlık ölçümünden bulunan enerji değerleri C3, C4 ve C5 jelleri için sırasıyla 46.3, 51.6 ve 56.0 kJ/mol şeklinde bulunmuştur. Hacim ölçümünden bulunan enerji değerleri ise sırasıyla 47.2, 54.5 ve 42.6 kJ/mol olarak hesaplanmıştır.

Gravimetrik ve volumetric yöntemler gibi makroskopik ölçümler sistemin ancak bulk davranışını ölçebilmektedir. Diğer taraftan floresans teknikle jelin kuruması esnasında helislerin bağlanması gözlenmektedir.



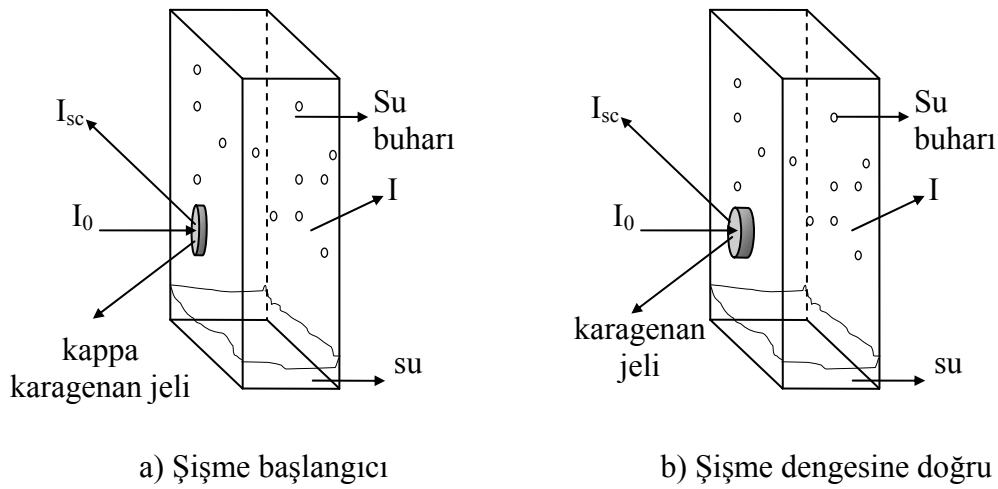
Şekil 6.31 : Kappa karagenan jellerinin k_0 değerlerinin Arrhenius bağıntısına göre sıcaklık ile değişimi.

6.1.3 Şişme davranışları

Kappa karagenan jellerinin şişmesinde sıcaklık ve karagenan konsantrasyonunun etkisi spektroskopik yöntemle incelenmiştir. Şişme zaman sabiti, τ_c ve kooperatif difüzyon katsayısı, D_c Li Tanaka modeli kullanılarak bulunmuştur.

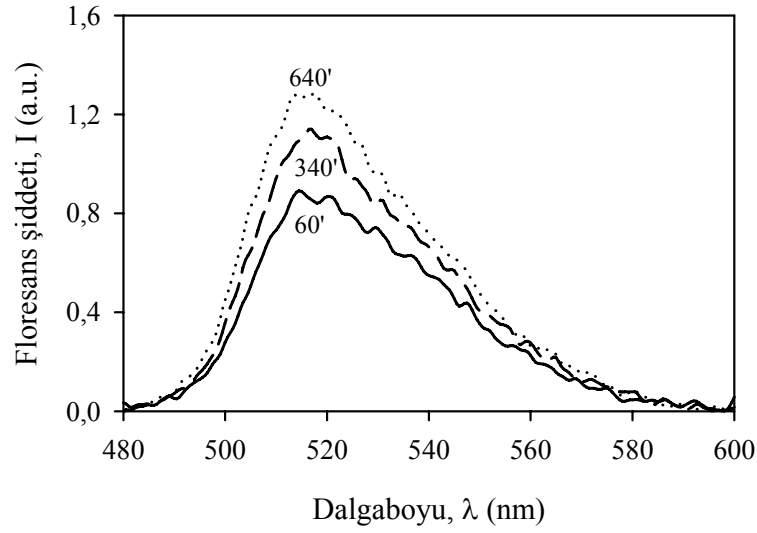
6.1.3.1 Sıcaklık etkisi

Bilindiği gibi eğer bir jel herhangi bir çözücü içerisinde şişme yeteneğine sahipse aynı çözücünün buharında da şişme işlemi gerçekleşebilir. Kuruma işlemi tamamlandıktan sonra spektrometreden çıkarılan kuartz tüpün içerisine, gelen ışığı görmeyecek şekilde bir miktar su konulup tekrar spektrometreye yerleştirilmiştir. Şişme deneyleri su buharında gerçekleştirilmiştir. Kuartz tüp içerisindeki kappa karagenan jeli ve suyun konumlarının şematik gösterimi Şekil 6.32’de verilmiştir. Kuruma işlemi hangi sıcaklıkta gerçekleştiyse, şişme işlemine o sıcaklıkta devam edilmiştir.



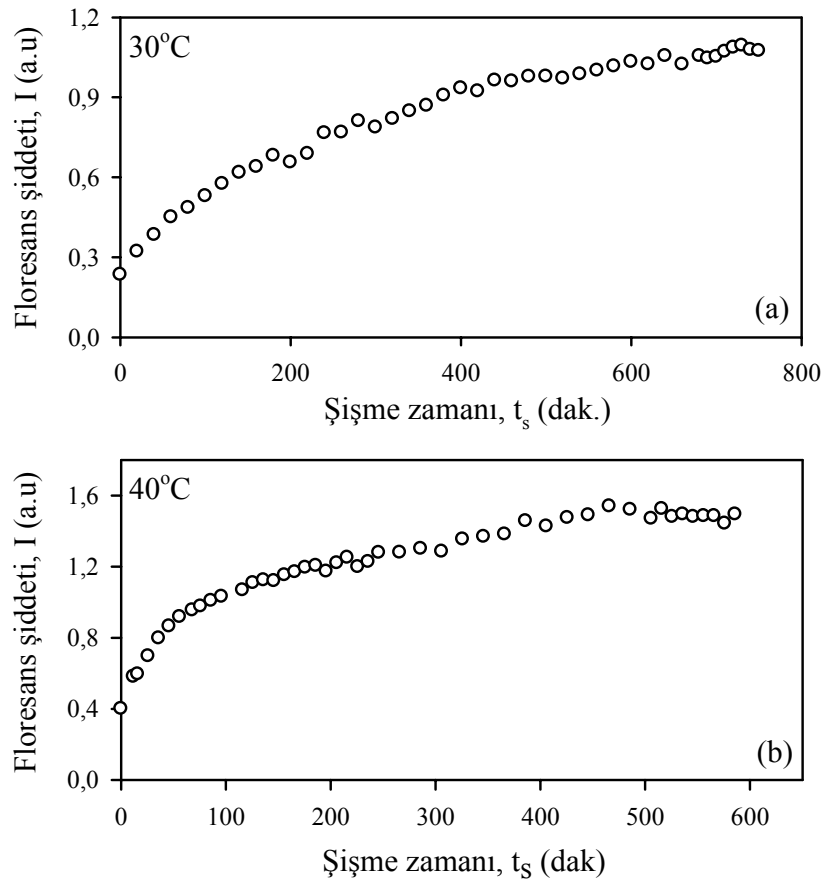
Şekil 6.32 : Floresans kuartz tüp içerisinde kappa karagenan jeli ve suyun konumları. I_0 , uyarılma ışığı, I_{sc} , saçılan ışık şiddeti ve I floresans şiddettir.

Şekil 6.33’de kappa karagenan örneği için farklı şişme zamanlarında elde edilen floresans spektrumu görülmektedir. Spektrum üzerindeki sayılar şişme zamanlarını dakika cinsinden temsil etmektedir.



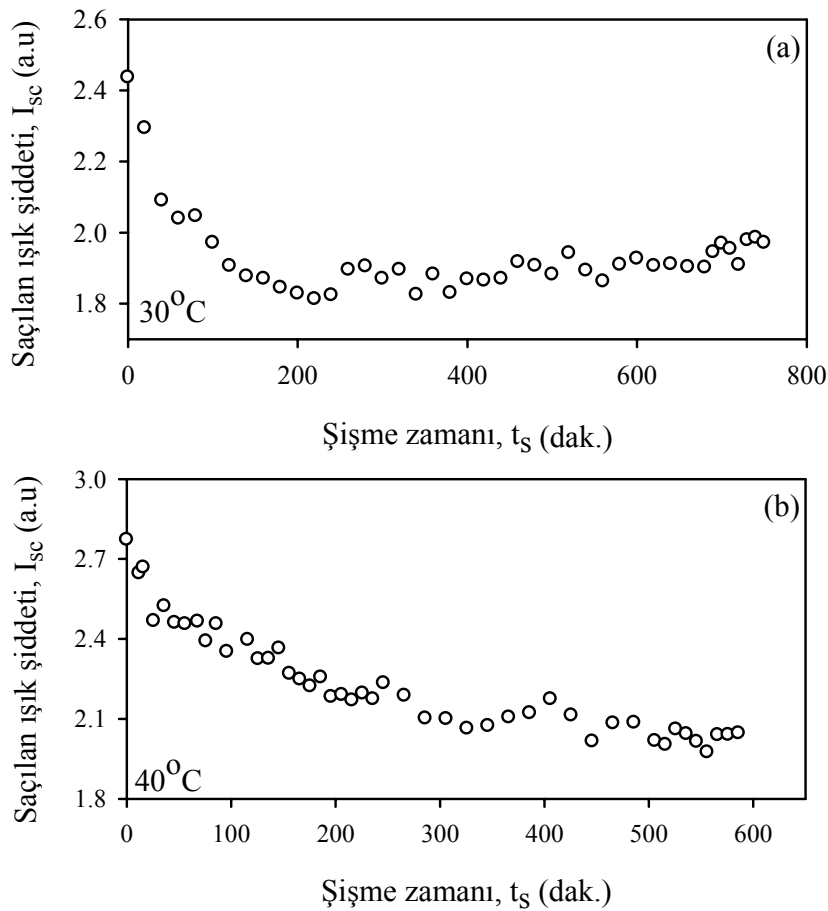
Şekil 6.33 : Kappa karagenan örneği için farklı şişme zamanlarında elde edilen spektrum.

C3 jelinin floresans şiddet değerlerinin şişme zamanına göre değişimi 30 ve 40°C için Şekil 6.34’de gösterilmiştir.

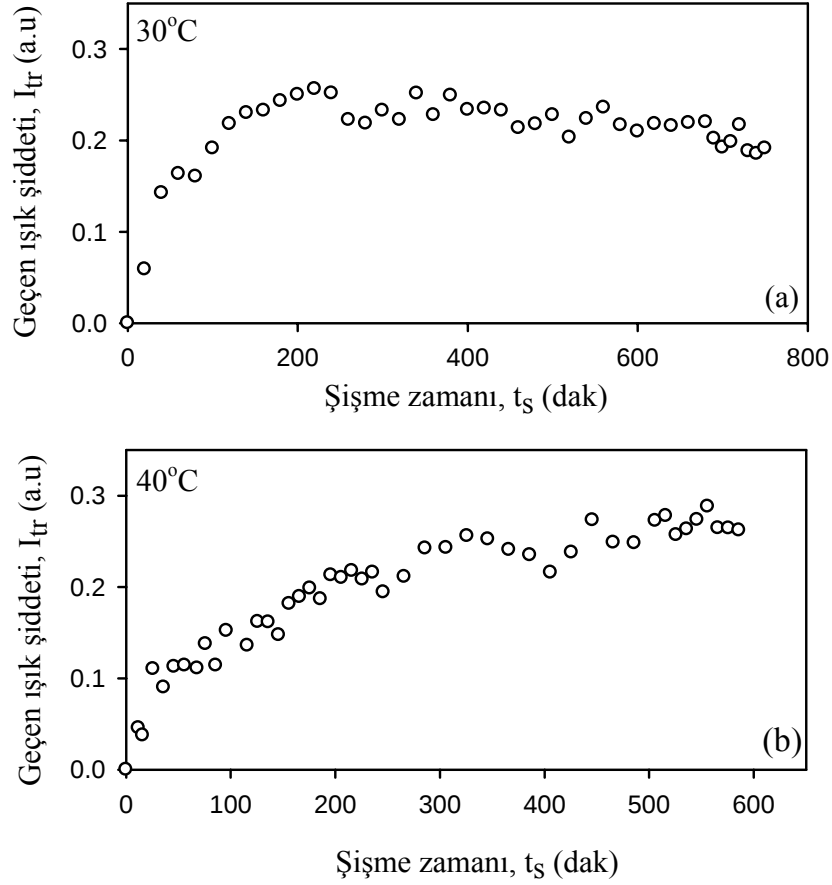


Şekil 6.34 : C3 jeli için floresans şiddetinin şişme zamanına göre grafiği.

Aynı zamanda saçılan ışık değerleri de kaydedilmiş ve Şekil 6.35’de görüldüğü gibi şişme boyunca ışığın daha az saçıldığı görülmüştür. Floresans şiddet ise zamanla artmıştır. Jel durumunda iken şişme olduğu için piranin molekülleri helislerin içinde gömülüdür. Floresans şiddetindeki artış bulanıklıktaki (turbidity) azalmadan kaynaklanmaktadır. Çözücünün jel içerisine girmesiyle, yani helislerin su tutmasıyla kuru jel içinde sıkıca paketlenmiş bir halde bulunan çift helislerin konsantrasyonları azalacağından (sulandırılmasından (dilution)) bulanıklık da azalacaktır. Bu davranış Şekil 6.34 ile Şekil 6.36’nın karşılaştırılmasıyla anlaşılabilir. Şişme işleminin başlangıç zamanları dışında floresans şiddet ile geçen ışık şiddetlerinin bire bir uygunluğu görülebilir. Bu tanımlama floresans şiddetindeki artışın çoğunlukla şişme sırasında karagenan jelinin şeffaflığındaki (transparency) artıştan olduğunu doğrulamaktadır. Şişme işleminin başlangıç zamanlarındaki bu fark ise yüzeydeki piraninlerin floresans şiddetini arttırmasıyla beraber şeffaflığın gecikmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 6.35 : C3 jeli için saçılan ışık şiddetinin şişme zamanına göre değişimi.



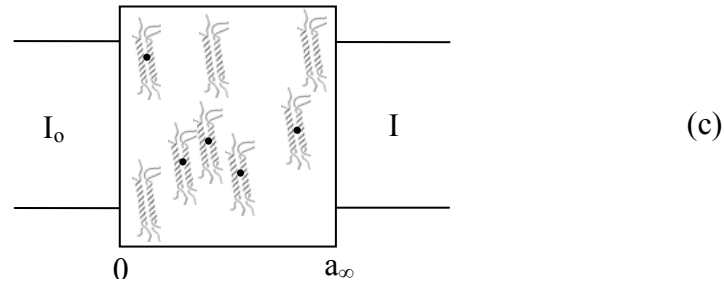
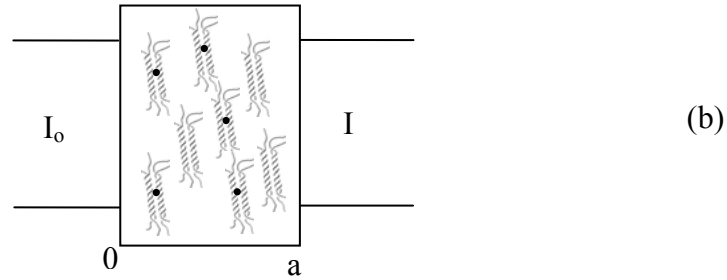
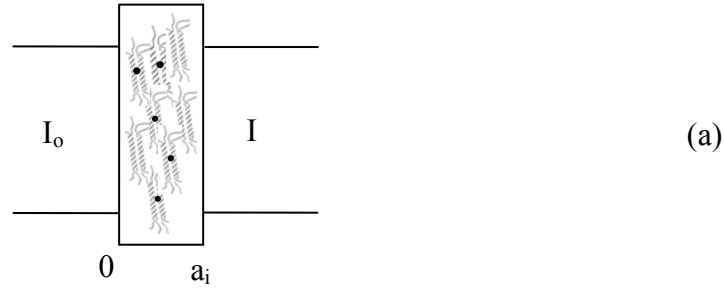
Şekil 6.36 : C3 jeli için geçen ışık şiddetinin şişme zamanına göre değişimi.

Şekil 6.37’den görüldüğü gibi kuru jel içinde bulunan çift helisler, çözücünün difüzyonu ve aralardaki boşlukları doldurması ile birbirinden uzaklaşmakta ve ışığın saçılmaya uğramadan gideceği yol miktarını arttırmaktadır. Bu da daha fazla ışığın geçmesi anlamına gelmektedir. Büyük olasılıkla çift helisler şekillerini korur ve su buharı çift helis kümelerin içindeki çatlakların içine girerken birbirlerinden ayrılırlar. Çift helisler fotonlar için çarpışma merkezi olarak kabul edilir.

Şişme işlemi boyunca gelen ışık yönündeki jel kalınlığı jelin çapından daha çok artmaktadır, böylece gelen ışık yönünde piraninlerin sayısı sabit kalmaktadır. Şişme sırasında piranin konsantrasyonunun azalması floresans şiddet üzerinde ihmal edilebilir derecededir. Li- Tanaka modelinde kooperatif difüzyon katsayısını hesaplamada

$$\tau_n = \frac{3a_\infty^2}{D_c \alpha_n^2} \quad (6.10)$$

formülünde görüldüğü gibi sadece jel kalınlığını göz önüne alınmaktadır. Burada a_{∞} terimi, şişme tamamlandıktan sonra (denge durumunda) diskin yarı kalınlığıdır.



Şekil 6.37 : Şişme işleminin şematik gösterimi a) kuru jel, b)şişen jel ve c)şişmiş jel

Farklı sıcaklık aralığında gerçekleştirilen şişme deneylerinde şişme zaman sabiti olarak adlandırılan τ_c ve jel segmentlerinin hareketlerini karakterize eden kooperatif difüzyon katsayısı, D_c Li-Tanaka denklemi kullanılarak hesaplanmıştır.

Disk şeklindeki bir jelin Li-Tanaka modeline göre şişme kinetiği **(2.35)** no.lu eşitlik ile ifade edilmişti. Büyük t değerlerinde, gevşeme süresi τ_1 diğer τ_n terimlerinden çok daha büyük olduğundan $n \geq 2$ olan terimler ihmal edilir. Böylece eşitlik **(2.35)**,

$$\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right) = B_1 \exp(-t/\tau_c) \quad (6.11)$$

biçimini alır. Eşitlikte τ_c , τ_1 yerine yazılmıştır. Şişme işlemi başlamadan gözlenen floresans şiddeti, I_o , şişme işlemi başladıktan sonra herhangi bir t anındaki floresans şiddet, I ve bu esnada jel tarafından alınan çözücü miktarı W ile gösterilir. Benzer şekilde, denge durumunda, şişme işlemi bittikten sonraki çözücü miktarı, W_∞ ve bu sırada gözlenen floresans şiddet de I_∞ olarak gösterilirse, floresans ışık şiddetini jelin içine giren çözücü miktarına bağlayan ifade,

$$\frac{W}{W_\infty} = \frac{I_o - I}{I_o - I_\infty} \quad (6.12)$$

olarak yazılabilir.

$I_\infty \gg I_o$ olduğundan (6.12) nolu eşitlik

$$\frac{W}{W_\infty} = \frac{I}{I_\infty} \quad (6.13)$$

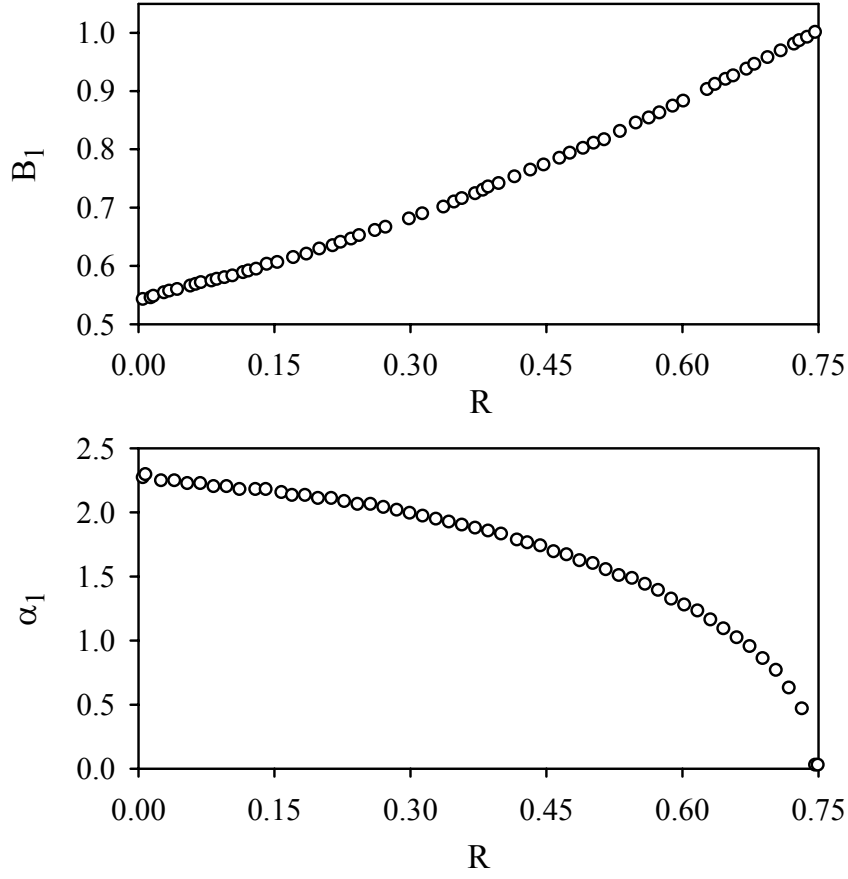
şeklinde yazılabilir. (6.11) ve (6.13) nolu eşitlikleri kullanarak her iki tarafın logaritmasını alırsak

$$\ln\left(1 - \frac{I}{I_\infty}\right) = \ln B_1 - \frac{t_s}{\tau_c} \quad (6.13)$$

elde edilir.

Bu ifade iot karagenan jellerinin şişme deneylerinde elde edilen $I - t$ değerlerine uygulanarak B_1 ve τ_c katsayıları bulunabilir (Li ve Tanaka, 1990). Şekil 6.34 ile verilen deneysel datalar yardımıyla farklı sıcaklıklarda şişen jeller için Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu Şekil 6.39'da sunulmuştur.

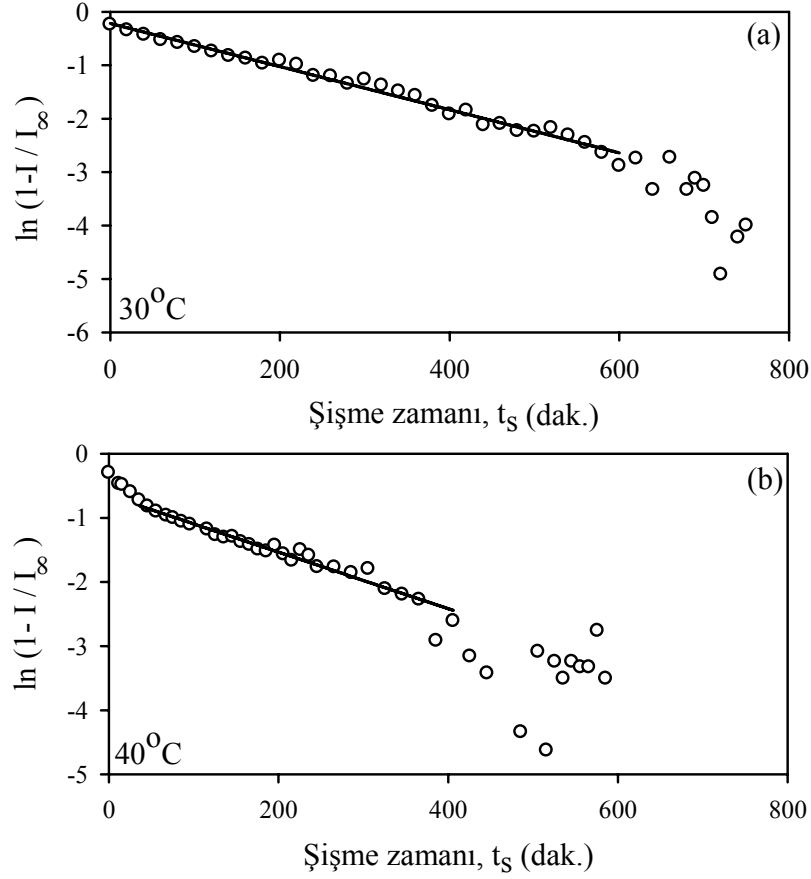
Eğrilerin fit eğimlerinden τ_c ve bu fitlerin kesim noktalarından da B_1 değerleri bulunmaktadır. Disk şeklindeki jeller için B_1 -R ve R - α_1 bağımlılığı Şekil 6.38'de verilmektedir. Kooperatif difüzyon katsayısını hesaplamak için (6.10) nolu eşitlik içerisinde $n=1$ durumu kullanılmıştır. Kappa karagenan jelleri için hesaplanan D_c değerleri diğer deneysel parametrelerle birlikte Çizelge 6.9'da verilmiştir. Burada a_i , jelin başlangıç kalınlığı, a_∞ , jelin son kalınlığı (şişme tamamlandıktan sonraki kalınlık) dır.



Şekil 6.38 : B_1 - R ve R - α_1 grafiği.

Çizelge 6.9 : Farklı sıcaklıklarda şişirilen C3, C4 ve C5 jellerine ait fiziksel parametreler.

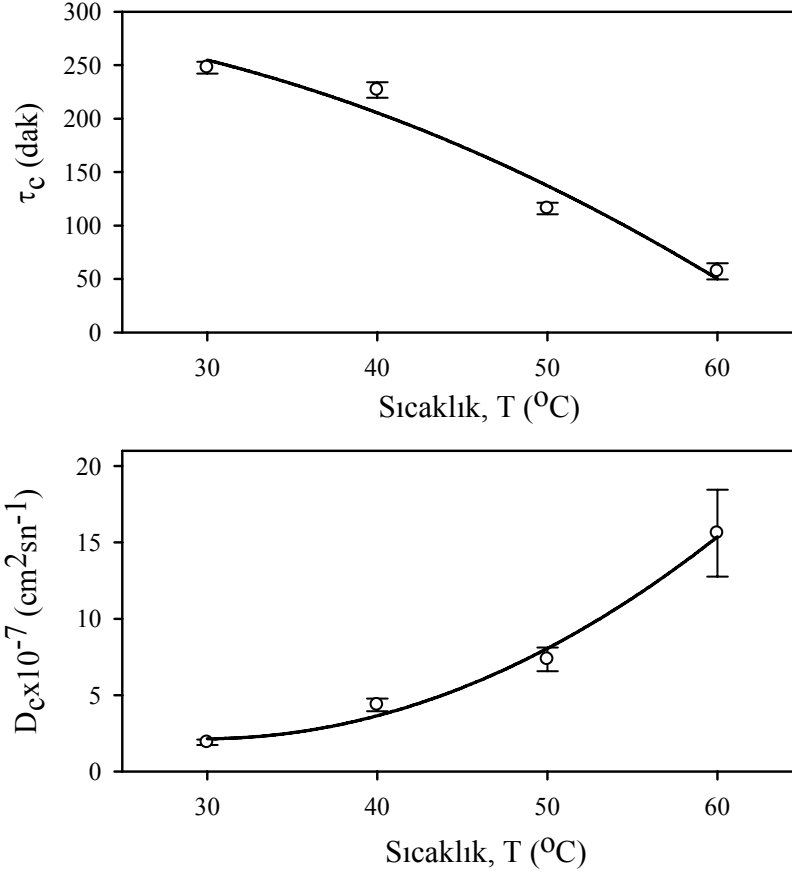
Jeller	Sıcaklık (°C)	B_1	$a_i \pm 0.05$ (mm)	$a_\infty \pm 0.05$ (mm)	τ_c (dak)	$D_c \times 10^{-7}$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)
C3	30	0.54	0.45	1.35	247 ± 5.6	1.77 ± 0.17
	40	0.73	0.70	1.60	225 ± 7.3	4.27 ± 0.41
	50	0.64	0.80	1.70	115 ± 5.3	7.28 ± 0.77
	60	0.55	0.90	1.90	57 ± 7.5	15.70 ± 2.84
C4	30	0.54	0.35	1.25	315 ± 16.4	1.19 ± 0.16
	40	0.67	0.45	1.35	243 ± 19.1	2.37 ± 0.35
	50	0.67	0.30	1.50	149 ± 11.7	4.72 ± 0.68
	60	0.61	0.35	1.80	84 ± 4.5	10.40 ± 1.13
C5	30	0.54	0.45	1.30	509 ± 20.0	0.79 ± 0.09
	40	0.64	0.40	1.40	351 ± 8.2	1.61 ± 0.15
	50	0.62	0.40	1.30	186 ± 10.3	2.54 ± 0.33
	60	0.58	0.35	1.70	91 ± 7.4	8.26 ± 1.15



Şekil 6.39 : 30 ve 40°C’de şişen C3 jelinin Li-Tanaka denkleminin logaritmik formuna göre grafiği.

Şekil 6.40 ile verilen grafiklerden görüldüğü üzere su buharında şişen jelin, sıcaklığın artması ile şişme zaman sabiti, τ_c azalmakta ve kooperatif difüzyon katsayısı, D_c değerleri ise sıcaklığın artmasıyla artmaktadır.

Sıcaklık arttıkça helislerin sahip oldukları ısı enerjisinin artması nedeniyle helis yapıların su tutma yetenekleri artacaktır. Bu nedenle difüzyon katsayısı artacaktır. Düşük sıcaklıklar, jelin helis yapısını daha az aktive edeceğinden, tümüyle aktive olup şişme dengesini yakalayan jellerin gözlemlenmesi daha uzun sürede gerçekleşir. Dışarıdan verilen ısı enerjisinin artması durumunda şişme işlemi daha hızlı gerçekleşir (Tarı ve Pekcan, 2007).

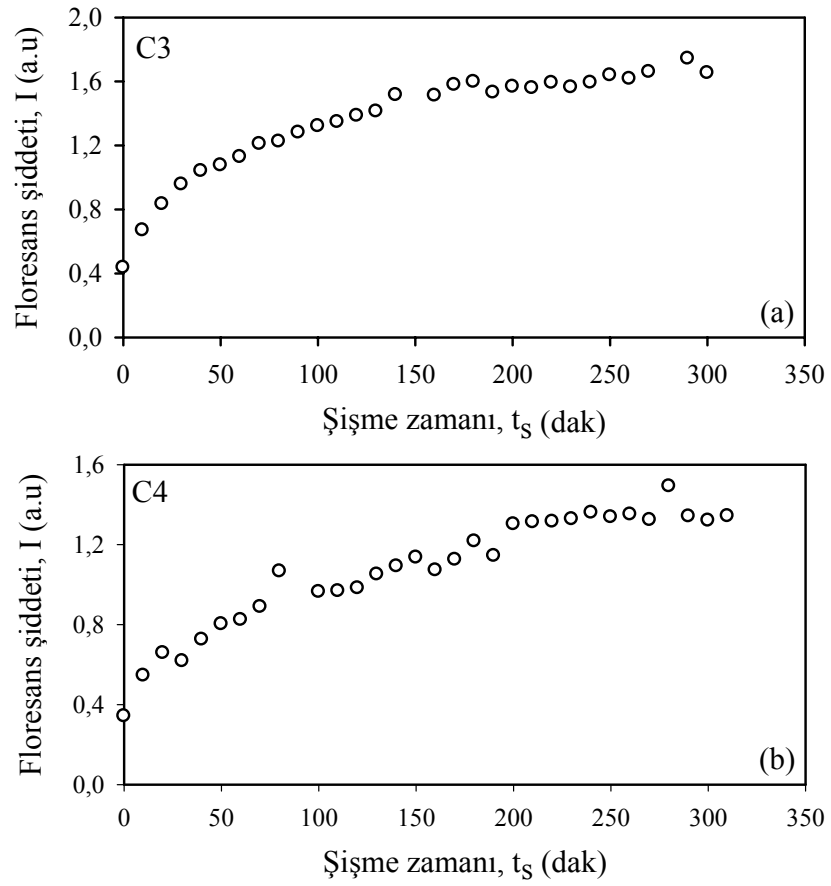


Şekil 6.40 : Farklı sıcaklıklar için şişme zaman sabiti ve kooperatif difüzyon katsayısı değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

6.1.3.2 Konsantrasyon etkisi

%2, %3, %4 ve %5 konsantrasyonlarda hazırlanan kappa karagenan jelleri, 40°C ve 50°C olmak üzere iki farklı sıcaklık değerinde kurutulduktan sonra şişme işlemi gerçekleştirildi. 50°C de şişirilen C3 ve C4 jelleri için elde edilen floresans şiddet eğrileri Şekil 6.41’de verilmektedir.

Konsantrasyonun artması ile jel daha fazla helis içermekte bu da jelin daha sıkı bir yapıya sahip olması anlamına gelmektedir ve kappa konsantrasyonu az olan jele göre daha geç şişme dengesine ulaşmaktadır. Şişme zamanının ilerlemesi ile jel içerisine difuz olan buhar miktarının artmasıyla helislerin aralarındaki mesafe artar ve foton daha uzun mesafe gider, bu da zamanla geçen ışığın şiddetini artırır.

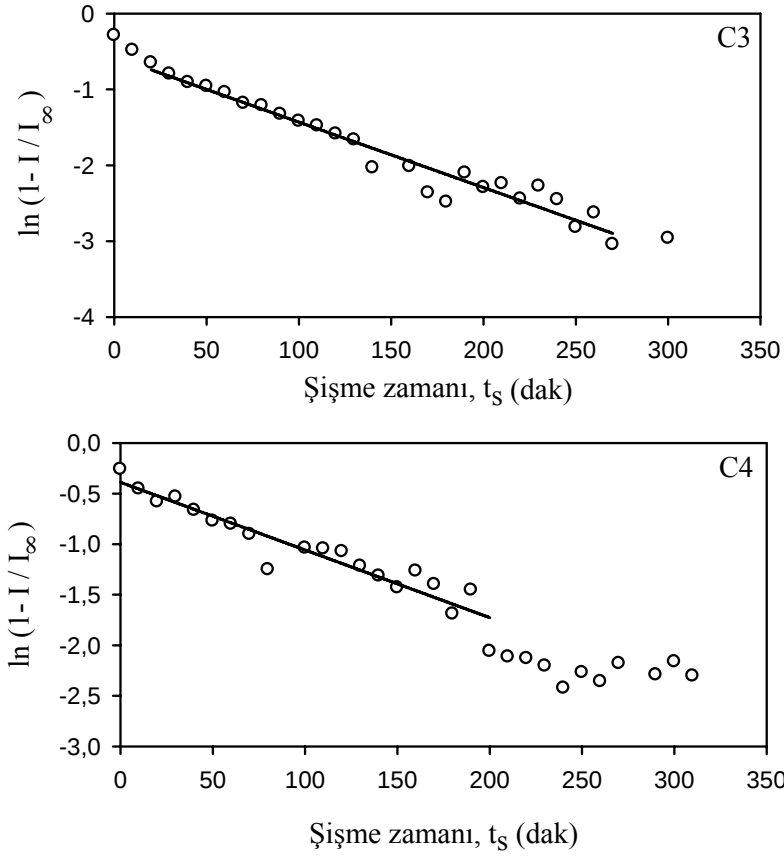


Şekil 6.41 : C3 ve C4 jelleri için floresans şiddeti, I 'nın şişme zamanına göre değişimi.

Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu kullanılarak şişme zaman sabiti ve kooperatif difüzyon katsayısı, D_c 'yi hesaplamakta kullanılan B_1 parametresi Şekil 6.42'de görülen fitler yardımıyla bulunmuştur ve diğer deneysel büyüklüklerle birlikte Çizelge 6.10 ve 6.11'de verilmiştir. Burada a_i , jelin başlangıç kalınlığı, a_∞ , jelin son kalınlığıdır. D_c değerlerine bakıldığında düşük konsantrasyona sahip jellerde su buharının daha hızlı difüz olduğu görülmektedir.

Çizelge 6.10 : 40°C'de şişirilen kappa karagenan jellerine ait fiziksel parametreler.

Semboller	B_1	$a_i \pm 0.05$ (mm)	$a_\infty \pm 0.05$ (mm)	τ_c (dak)	$D_c \times 10^{-7}$ (cm ² s ⁻¹)
C2	0.67	0.40	1.50	182	4.57 $\pm$ 0.45
C3	0.73	0.70	1.60	225	4.27 $\pm$ 0.41
C4	0.67	0.45	1.35	243	2.37 $\pm$ 0.35
C5	0.64	0.40	1.40	351	1.61 $\pm$ 1.52



Şekil 6.42 : C3 ve C4 jellerinin Li-Tanaka denkleminin logaritmik formuna göre fitleri.

Çizelge 6.11 : 50°C’de şişirilen kappa karagenan jellerine ait fiziksel parametreler.

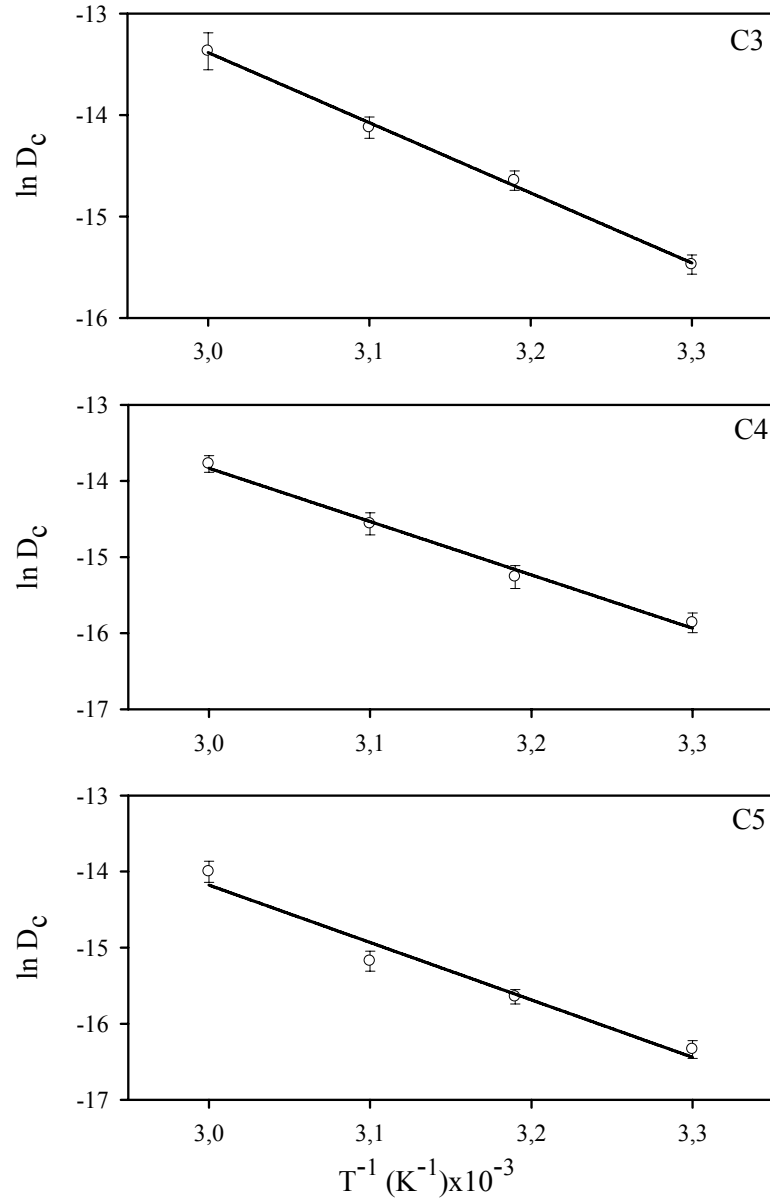
Semboller	B ₁	a _i ±0.05 (mm)	a _∞ ±0.05 (mm)	τ _c (dak)	D _c x 10 ⁻⁷ (cm ² s ⁻¹)
C2	0.54	0.30	1.45	125	5.65 ±0.62
C3	0.64	0.80	1.70	115	7.28 ±0.77
C4	0.67	0.30	1.50	149	4.72 ±0.68
C5	0.62	0.40	1.30	186	2.54 ±0.33

6.1.3.3 Şişme enerjisi

Kappa karagenan jellerinin şişmesi sırasında elde edilen kooperatif difüzyon katsayısı, D_c değerleri

$$D_c = D_{co} e^{-\Delta E / kT} \quad (6.15)$$

şeklindeki Arrhenius bağıntısı ile sıcaklığa bağlıdır. Burada T sıcaklık, k Boltzman sabiti, D_{co} sıcaklığın sonsuz değeri için elde edilen parametre ve ΔE şişme enerjisi olarak tanımlanır.



Şekil 6.43 : Kooperatif difüzyon katsayısının Arrhenius bağıntısına göre sıcaklıkla değişimi.

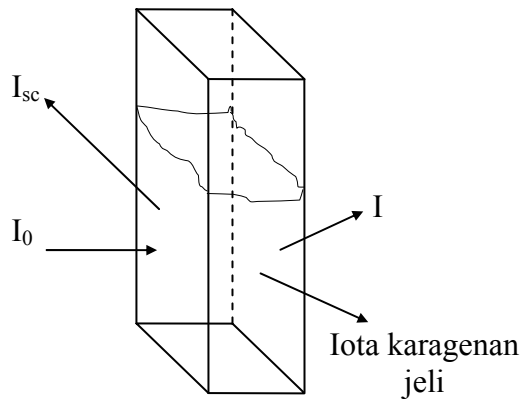
Üstel ifade ile tanımlanan eşitlik (6.15)'ün her iki tarafının $\ln$ 'i alınarak

$$\ln D_c = \ln D_{c0} - \frac{\Delta E}{k} \frac{1}{T} \quad (6.16)$$

şeklindeki lineer forma ulaşır. Arrhenius bağıntısı kullanılarak kappa karagenan jellerinin şişme enerjileri C3, C4 ve C5 jelleri için hesaplanmış ve sırasıyla 57.39, 58.21 ve 62.63 kJ/mol olarak bulunmuştur ve Şekil 6.43'de gösterilmiştir. Karagenan konsantrasyonu arttıkça şişme enerjisinin artması jellerin şişmesi için daha fazla enerji gereksinimi olduğunu gösterir.

6.2 Iota Karagenan Jelleri

80°C'ye kadar ısıtılmış iyonik bileşen içeren suya ilk önce floresans molekül olarak 10^{-4} M piranin eklendi. Ardından bu çözeltiye toz halindeki iota karagenanın yavaşça ilave edilmesiyle iota karagenan jelleri elde edilmiştir. Elde edilen sol durumundaki karagenan çözeltisi termal faz geçişi deneyleri için $1 \times 1 \times 4.5$ cm³ kuartz tüplere döküldü (Şekil 6.44). Uyarılma ışığı, I_0 jel üzerine doğrudan düşürülmüş ve jelin yapmış olduğu saçılan ışık şiddeti, I_{sc} ve piranin molekülüne ait floresans şiddeti, I floresans spektrometresinden ölçülmüştür. Kuartz tüp içerisine dökülen kappa karagenan jelinin düzgün dağılması için ölçümlere başlamadan önce ısıtılıp soğutuldu.



Şekil 6.44 : Termal faz geçişi deneyleri için iota karagenan jelinin konumu.

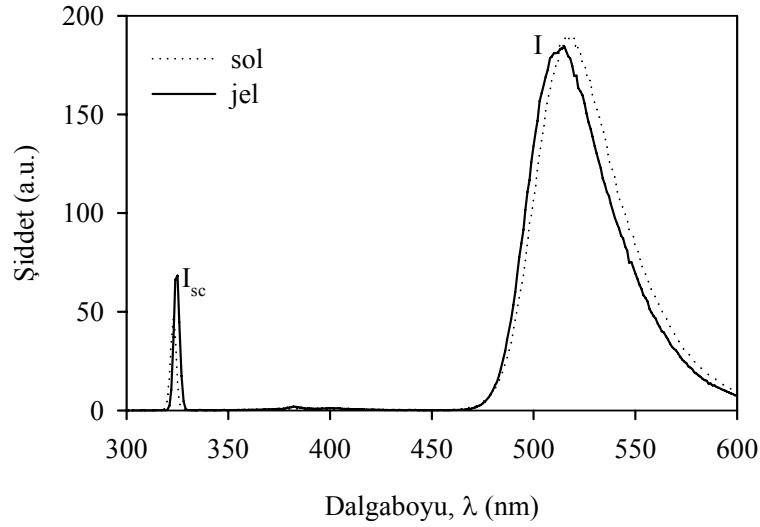
6.2.1 Sol jel ve jel sol geçişleri

6.2.1.1 Tuz çözeltilerinde iota karagenan jelleri

Bu deneylerde farklı iota karagenan ve iyonik konsantrasyonlu örnekler hazırlanarak termal faz geçişleri floresans teknikle gözlenmiştir. Iota karagenan konsantrasyonunun etkisini gözlemlemek için iota miktarı %1, %1.5, %2, %2.5, %3 ve %4 oranlarında değiştirilmiş ve CaCl₂ miktarı %0.4 oranında sabit tutulmuştur. Bu örnekler sırasıyla I1Ca04, I15Ca04, I2Ca04, I25Ca04, I3Ca04 ve I4Ca04 olarak isimlendirilmiştir (Çizelge 6.13). Ayrıca sabit iota karagenan konsantrasyonunda (2%) farklı tuz çözeltilerinde (CaCl₂, NaCl ve KCl) hazırlanan örnekler üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. CaCl₂ konsantrasyonu 0.4 - 1.2 arasında değişen örnekler I2Ca04, I2Ca06, I2Ca08, I2Ca10 ve I2Ca12 şeklinde isimlendirildiler. NaCl konsantrasyonu 0.4, 0.6 ve 0.8 olarak seçilen örnekler sırasıyla I2Na04, I2Na06 ve I2Na08 isimleri verildi. KCl tuzu ile hazırlanan örnekler ise I2K02, I2K04, I2K06 ve I2K08 olarak

isimlendirildiler. Çizelge 6.12’de kullanılan malzeme miktarları ve örneklere verilen isimler görülmektedir.

Spektrometre içine yerleştirilen jel ısıtıldıktan sonra soğutma işlemine geçildi. Isıtma ve soğutma hızları 0.65°C/dak şeklindedir. Her iki durumda da floresans şiddeti, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} sıcaklığın fonksiyonu olarak takip edildi. 325nm de uyarılan piranin molekülüne ait floresans emisyonu 515nm dalga boyunda gözlenmiştir (Şekil 6.45).

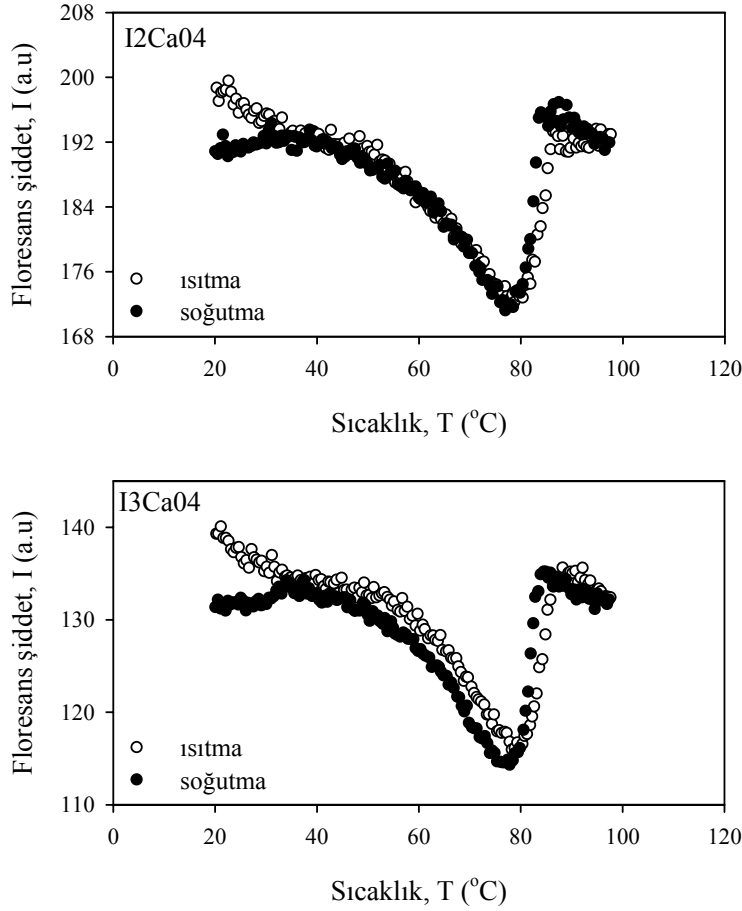


Şekil 6.45 : I2Ca04 örneğindeki piranin molekülüne ait spektrum.

Çizelge 6.12 : Tuz miktarları ve bu miktara bağlı olarak her iota karagenan örneğine verilen isim.

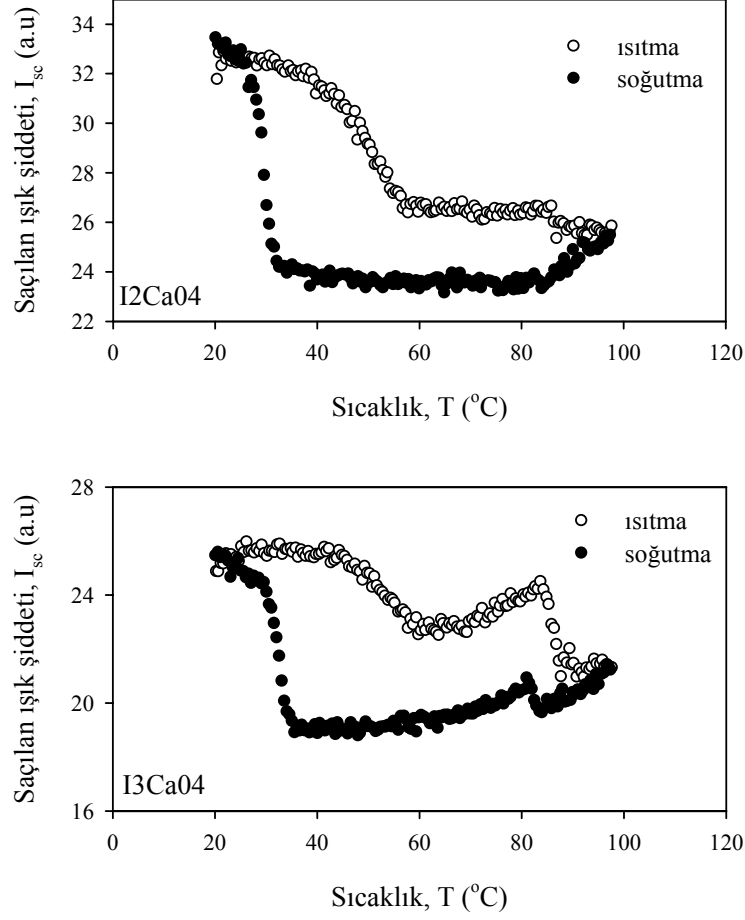
Semboller	Tuz örnekleri	Tuz konsantrasyonu (% ağırlık)
I2Na04	NaCl	0.4
I2Na06	NaCl	0.6
I2Na08	NaCl	0.8
I2Ca04	CaCl ₂	0.4
I2Ca06	CaCl ₂	0.6
I2Ca08	CaCl ₂	0.8
I2Ca10	CaCl ₂	1.0
I2Ca12	CaCl ₂	1.2
I2K02	KCl	0.2
I2K04	KCl	0.4
I2K06	KCl	0.6
I2K08	KCl	0.8

I2Ca04 ve I3Ca04 örnekleri için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen floresans şiddet eğrilerinin sıcaklıkla değişimi Şekil 6.46’da verilmektedir. Isıtma ve soğutma eğrileri sırasıyla içi boş ve içi dolu dairelerle gösterilmiştir. Ölçümler 20 ile 98°C arasında gerçekleşmiştir.



Şekil 6.46 : I2Ca04 ve I3Ca04 örneklerinin ısıtma ve soğutma durumunda floresans şiddetinin sıcaklığa göre değişimi.

Örnekler ısıtılmaya başlandığında, floresans şiddet belli bir sıcaklık değerine kadar azalmış ve düşük sıcaklık geçişi göstermiştir. Daha fazla ısıtıldığında ise örneklerin yüksek sıcaklık geçişi gösteren dramatik artışa neden olduğu görülmüştür. Diğer taraftan soğutma sırasında floresans şiddetindeki düşme ise yüksek sıcaklıktan geriye geçişin meydana geldiğini göstermektedir.



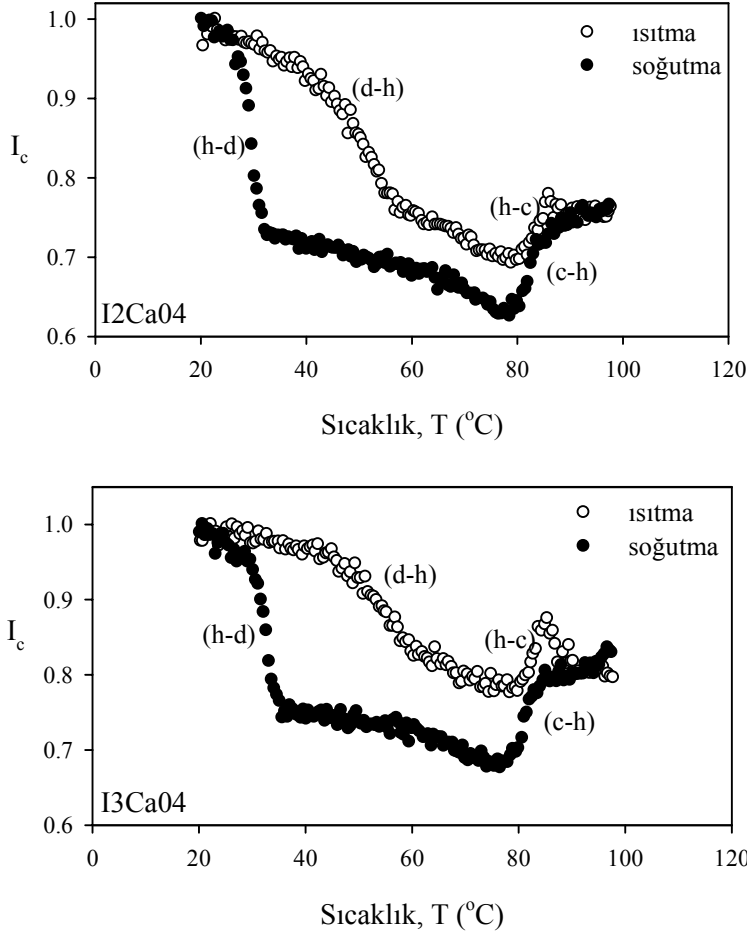
Şekil 6.47 : I2Ca04 ve I3Ca04 örnekleri için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen saçılan ışık şiddetinin sıcaklığa göre değişimi.

Floresans şiddet ölçümleri ile eş zamanlı olarak saçılan ışık şiddeti, I_{sc} de ölçülmüştür. Saçılan ışık şiddeti karagenan örneklerinin ısıtılmaya başlamasıyla bir düşüş göstermiş ve belli bir sıcaklık değerine kadar aynı seviyede kalmıştır. Soğutma esnasında ise ısıtmanın tersi bir yol izleyen I_{sc} 'de histerezis gözlenmiştir.

Floresans şiddetin gerçek değerini elde etmek için saçılan ışığın davranışını da göz önüne alarak bir düzeltme yapılmıştır. İçeri girip floresansa sebep olan ışık miktarı

I_k 'nın, $\frac{1}{I_{sc}}$ şeklinde davrandığı düşünülürse düzeltilmiş floresans şiddet, I_c , $\frac{I}{I_k}$ den

elde edilmiştir (Şekil 6.48).



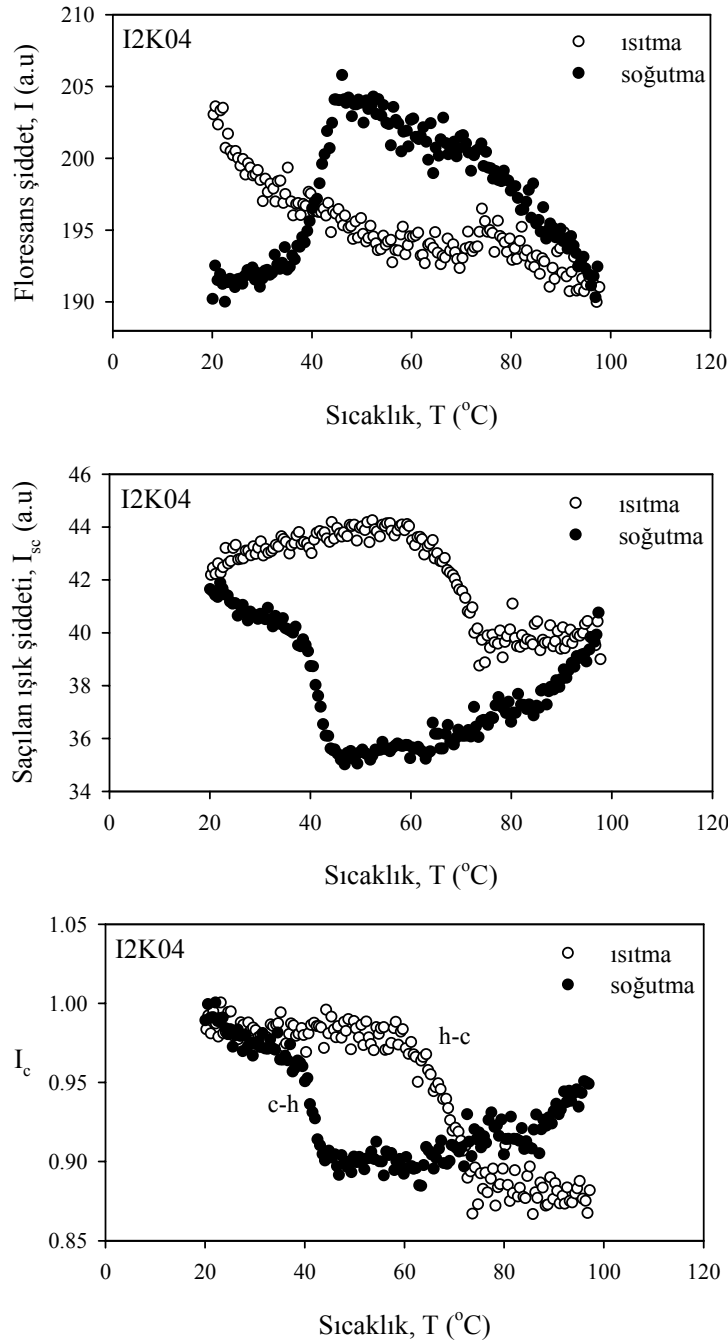
Şekil 6.48 : I2Ca04 ve I3Ca04 örnekleri için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilmiş düzeltilmiş floresans şiddetinin sıcaklığa göre grafiği.

Iota karagenan jellerinin bu tür davranış sergilemesi domain modeli ile açıklanabilir. Bu modele göre soğutma sırasındaki yüksek sıcaklık geçişi koil-çift helis (c-h) geçişine karşılık gelmektedir. Bu durumda, sistem şeffaf (transparent) halden bulanık hale geçer. Çift helislerin oluşturduğu heterojen ağ yapısı ışığın saçılmasına neden olmaktadır. Bir başka deyişle koil-çift helis geçişi sırasında, çift helis kümeleri domainlerindeki sudan ayrılarak ayrı bir faz oluşturur.

Düzeltilmiş floresans şiddet, I_c 'deki azalma bu iki fazdaki piranin moleküllerinin koil durumundakinden daha fazla sönmülenmesi ile açıklanabilir. Karagenan-su sistemi daha fazla soğutulduğunda düşük sıcaklık bölgesinde çift helis dimerleri oluşur ve çift helis-dimer (h-d) geçişi meydana gelmektedir.

I_c 'deki artış, düşük sıcaklıkta daha rijit bir yapıya ulaşıldığını öngörür. Bu da dimer ortamındaki uyarılmış piranin moleküllerinin daha az sönmülenmesine neden olur. Düşük sıcaklık bölgesindeki dimerler ısıtıldığında ilk önce dimer-çift helis (d-h)

geçiş görölür ve I_c tekrar minimum değerine ulaşır. Isıtma boyunca (d-h) geçişindeki sönümle birlikte bir histerezis gözlenir. Sıcaklık daha fazla arttırıldığında ise çift helisler kaybolur ve çift helis-köil (h-c) geçiş meydana gelir ve I_c başlangıçtaki yerine tekrar gelir. (h-c) geçiş köil ortamından dolayı piranın moleküllerinin daha az sönümlenmesine neden olur. Düşük sıcaklık geçişindeki histerezis (h-d) ve (d-h) geçişlerinin daha yüksek enerji gereksinimleriyle açıklanabilir.



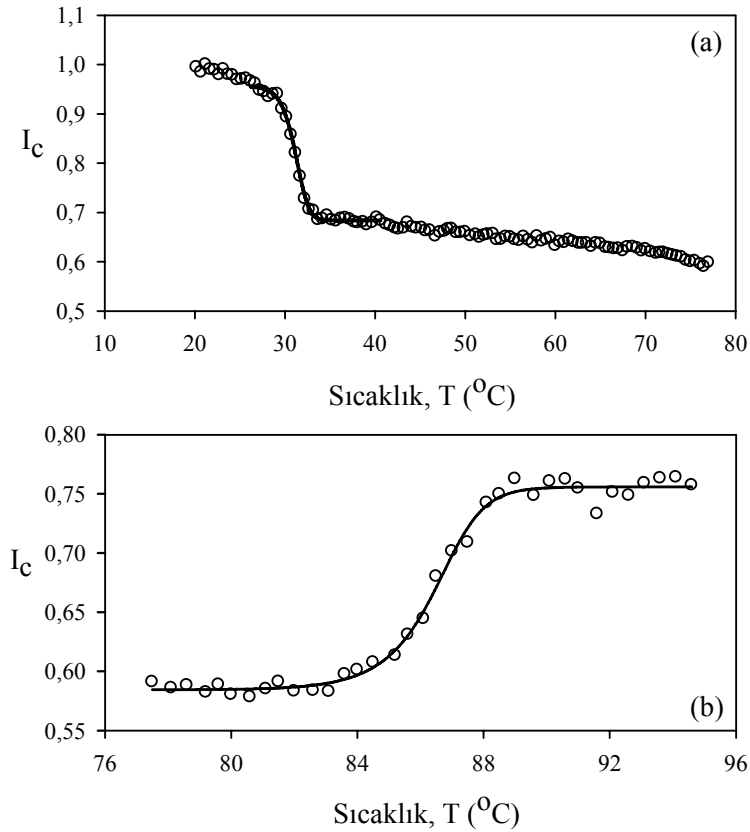
Şekil 6.49. I2K04 örneği için a) floresans şiddeti, I, b) saçılan ışık şiddeti, I_{sc} ve c) düzeltilmiş floresans şiddeti, I_c 'nin sıcaklıkla değişimi.

Ayrıca NaCl ve KCl gibi tuzlar da kullanılarak tek değerlikli katyonların (Na^+ , K^+) iota karagenan jelleri üzerinde etkisi çalışılmıştır. Şekil 6.49'da I2K04 örneği için floresans şiddeti, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} 'nin sıcaklıkla nasıl değiştiği görülmektedir.

NaCl ve KCl tuzları kappa karagenan jellerinde gözlenen davranışı sergilemiş olup sadece koil- çift helis ve çift helis-koil geçişleri gözlenirken, CaCl_2 tuzu ile hazırlanan örneklerde bunlara ek olarak dimer-çift helis ve çift helis-dimer geçişleri de gözlenmiştir.

6.2.1.1.1 Kritik sıcaklık ve kritik üs

Faz geçişlerinin çalışılabilmesi için faz geçiş bölgesinde daha çok data elde etmek amacıyla eğrilere uyan en iyi fitler seçilmiştir. Şekil 6.50'de soğutma sırasında kaydedilen data ve en uygun fitler düşük sıcaklık bölgesi ve yüksek sıcaklık bölgesi için ayrı ayrı gösterilmiştir.

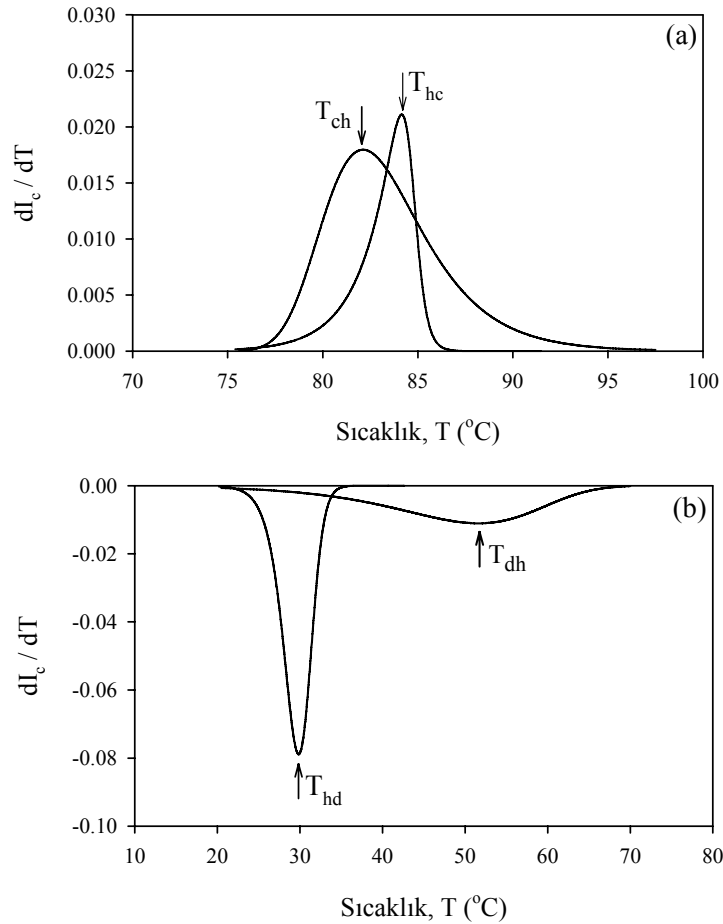


Şekil 6.50 : Soğutma sırasında elde edilen düzeltilmiş floresans şiddet eğrilerine uygun en iyi fitler.

Çizelge 6.13 : Iota karagenan miktarları, semboller ve (d-h), (h-c), (c-h) ve (h-d) geçişlerinde bulunan kritik sıcaklıklar.

Semboller	Iota karagenan miktarı (% ağırlık)	$T_{dh} \pm 0.5$ (°C)	$T_{hc} \pm 0.5$ (°C)	$T_{ch} \pm 0.5$ (°C)	$T_{hd} \pm 0.5$ (°C)
I1	1.0	46.7	-	-	25.2
I15	1.5	50.1	-	83.3	27.7
I2	2.0	51.4	84.1	82.1	30.3
I25	2.5	54.1	84.5	80.8	31.0
I3	3.0	54.8	83.7	80.9	32.9
I4	4.0	52.2	82.1	80.5	35.2

Kritik sıcaklıkları bulabilmek için elde edilen düzeltilmiş floresans şiddet, I_c eğrilerinin sıcaklığa göre birinci türevleri alınmıştır. (d-h), (h-c), (c-h) ve (h-d) geçişleri için dimer-çift helis (T_{dh}), çift helis-köil (T_{hc}), köil-çift helis (T_{ch}) ve çift helis-dimer (T_{hd}) kritik sıcaklıkları hesaplanmıştır ve Şekil 6.51’de I2Ca04 örneği için gösterilmiştir.



Şekil 6.51 : a) (c-h) ve (h-c) geçişleri ve b) (d-h) ve (h-d) geçişlerinde elde edilmiş I_c değerlerinin sıcaklığa göre türevleri.

NaCl ve KCl tuzları ile hazırlanan iota karagenan jellerinde koil-çift helis ve çift helis-koil geçişleri gözlemlendiğinden sadece o bölgelerde kritik sıcaklık değerleri hesaplanmıştır. Hesaplanan tüm kritik sıcaklık değerleri Çizelge 6.13 ve 6.14’de verilmiştir. Sol-jel geçişleri (c-h ve h-d geçişleri) için hesaplanan T_{hd} ve T_{ch} kritik sıcaklıklarının jel-sol geçişleri (h-c ve h-d geçişleri) için hesaplanan T_{dh} ve T_{hc} sıcaklık değerlerinden daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise helislerden dimer oluşması daha enerjik olduğundan düşük sıcaklık gerektirir, oysa dimerlerin ayrılarak helislere dönüşmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır, bu da yüksek sıcaklıkta gerçekleşir (Tarı ve diğ., 2008c; 2008d).

Çizelge 6.14 : Farklı tuz çözeltilerindeki iota karagenan örneklerinin (d-h), (h-c), (c-h) ve (h-d) geçişlerinde bulunan kritik sıcaklık değerleri.

Jeller	$T_{dh\pm0.5}$ (°C)	$T_{hc\pm0.5}$ (°C)	$T_{ch\pm0.5}$ (°C)	$T_{hd\pm0.5}$ (°C)
I2Na04	-	42.8	27.7	-
I2Na06	-	42.0	27.8	-
I2Na08	-	46.8	28.7	-
I2K02	-	62.5	36.2	-
I2K04	-	70.0	42.1	-
I2K06	-	72.7	46.9	-
I2K08	-	77.6	50.2	-
I2Ca04	51.4	84.1	82.1	30.3
I2Ca06	52.7	88.2	86.7	31.3
I2Ca08	54.0	91.5	89.3	32.9
I2Ca10	54.2	92.7	90.0	32.8
I2Ca12	55.2	97.3	93.6	36.8

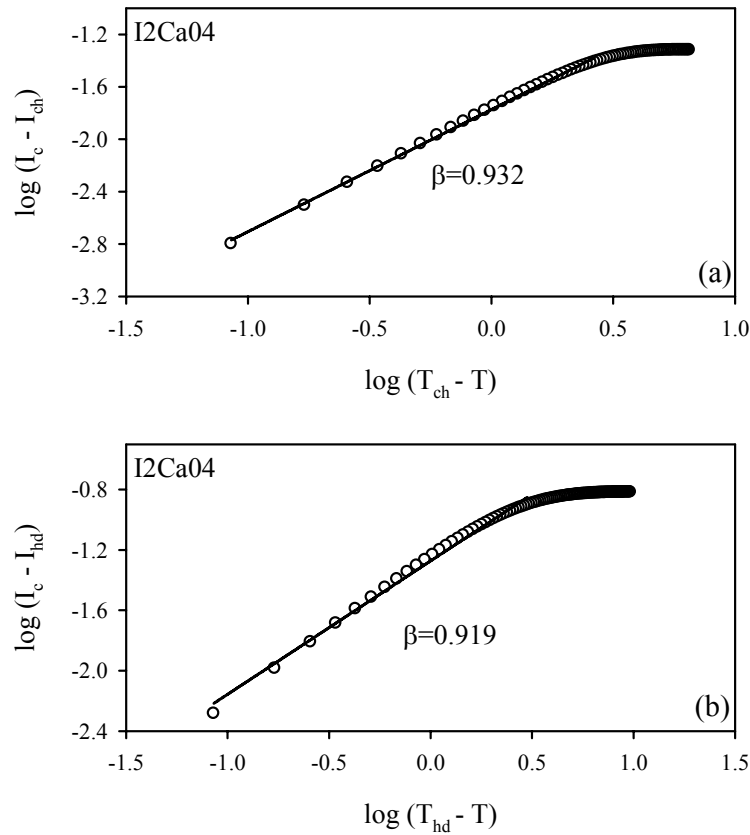
Iota karagenanın jelleşmesinde $CaCl_2$ tuzunun NaCl ve KCl gibi tek değerlikli katyonlara sahip olan tuzlara göre daha etkili olduğu görülmüştür. Iota karagenan konsantrasyonunun ve tuz konsantrasyonlarının arttırılması kritik sıcaklıkların daha yüksek sıcaklıklara ötelenmesine neden olmaktadır.

Iota karagenan jellerinin sol-jel geçişinde kritik sıcaklığın altında tanımlanan jel kesri, G floresans şiddetle orantılıdır ve aşağıdaki şekilde ifade edilmiştir.

$$G \propto |I_c - I_{ch}| = A' |T - T_{ch}|^\beta, \quad T \rightarrow T_{ch}^- \quad (6.17)$$

$$G \propto |I_c - I_{hd}| = B' |T - T_{hd}|^\beta, \quad T \rightarrow T_{hd}^- \quad (6.18)$$

Burada I_{ch} , I_c 'nin T_{ch} 'deki değeri, I_{hd} , I_c 'nin T_{hd} 'deki değeri, A' ve B' ise kritik genliklerdir. I2Ca04 jelinin koil – çift helis ve çift helis – dimer faz geçiş eğrilerinin (6.17) ve (6.18) nolu eşitlikler kullanılarak elde edilen çift logaritmik eğrileri Şekil 6.52'de görülmektedir.



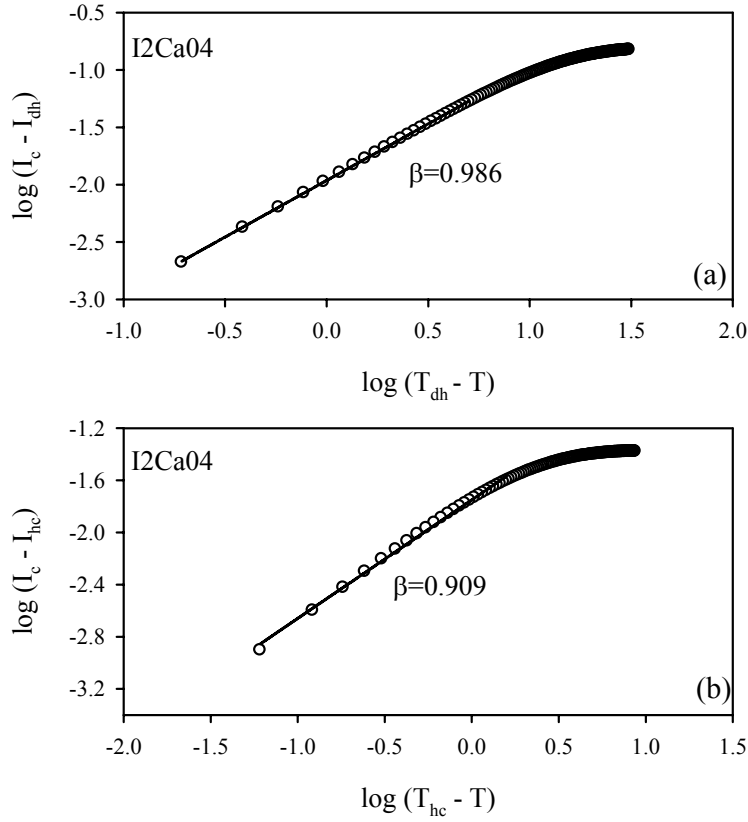
Şekil 6.52 : I2Ca04 örneği için kritik sıcaklığının altında a) (c-h) ve b) (h-d) geçişlerine ait çift logaritmik eğriler.

Benzer şekilde jel-sol geçişinde de kritik sıcaklığın altındaki bölgede tanımlanan β kritik üsteli (6.18) ve (6.19) nolu eşitliklerin çift logaritmaları alınarak bulunmuştur (Şekil 6.53).

$$|I_c - I_{dh}| = C' |T - T_{dh}|^\beta, \quad T \rightarrow T_{dh}^- \quad (6.19)$$

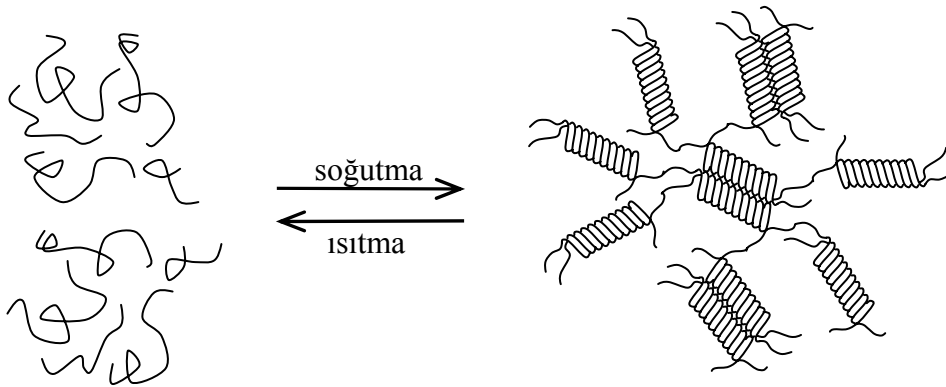
$$|I_c - I_{hc}| = D' |T - T_{hc}|^\beta, \quad T \rightarrow T_{hc}^- \quad (6.20)$$

Burada I_{dh} , I_c 'nin T_{dh} 'deki değeri, I_{hc} , I_c 'nin T_{hc} 'deki değeri, C' ve D' ise kritik genliklerdir.



Şekil 6.53 : I2Ca04 örneği için kritik sıcaklığının altında a) (d-h) ve b) (h-c) geçişlerine ait çift logaritmik eğriler.

Sol jel ve jel sol geçişlerinde hesaplanan kritik sıcaklık değerleri çalışılan tüm örnekler için Çizelge 6.15 ve 6.16'da verilmektedir. Bu sonuca göre iota karagenan jelleri Flory-Stockmayer teorisine uyduğu, çift helislerin ve dimerlerin Cayley ağacı şeklinde jel oluşturdıkları söylenebilir (Şekil 6.54). Literatürde foton geçirme tekniği kullanılarak bulunan kritik üslerle uyum içerisindedir (Özbek ve Pekcan, 2006).



Şekil 6.54 : Çift helislerin ve dimerlerin Cayley ağacı şeklindeki jel oluşumu.

Çizelge 6.15 : Farklı konsantrasyondaki iota karagenan jelleri için hesaplanan kritik üsler. β_{dh} , β_{hc} , β_{ch} ve β_{hd} sırasıyla (d-h), (h-c), (c-h) ve (h-d) geçişlerine ait kritik üslerdir.

Jeller	β_{dh}	β_{hc}	β_{ch}	β_{hd}
I1Ca04	0.961±0.005	-	-	0.948±0.007
I15Ca04	0.970±0.004	-	0.933±0.006	0.958±0.006
I2Ca04	0.986±0.002	0.9090±0.0110	0.932±0.007	0.919±0.010
I25Ca04	0.985±0.002	0.9270±0.0098	0.939±0.009	0.932±0.012
I3Ca04	0.982±0.003	0.8690±0.0120	0.926±0.012	0.978±0.005
I4Ca04	0.989±0.000	0.9118±0.0079	0.873±0.010	0.959±0.006

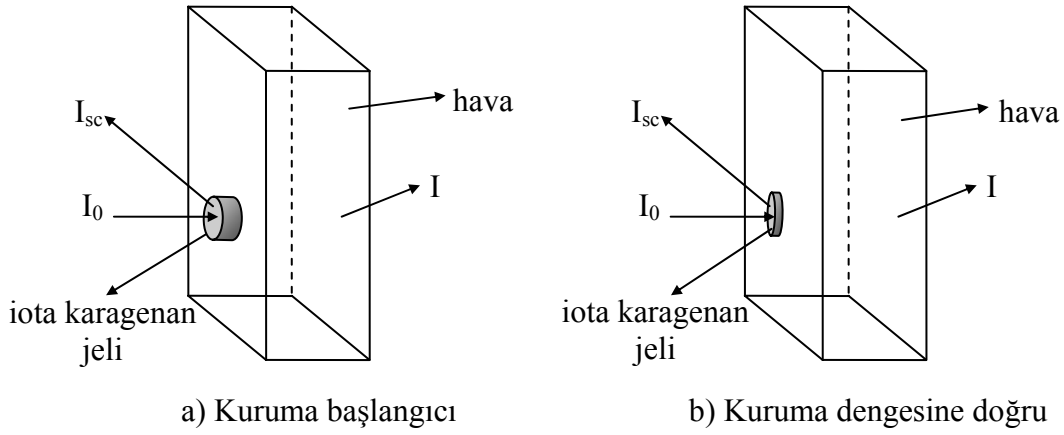
Çizelge 6.16 : Farklı tuz çözeltilerindeki iota karagenan jellerinde hesaplanan kritik üsler. β_{dh} , β_{hc} , β_{ch} ve β_{hd} sırasıyla (d-h), (h-c), (c-h) ve (h-d) geçişlerine ait kritik üslerdir.

Jeller	β_{dh}	β_{hc}	β_{ch}	β_{hd}
I2Na04	-	0.980±0.005	0.995±0.006	-
I2Na06	-	0.995±0.004	1.039±0.030	-
I2Na08	-	0.973±0.006	0.970±0.034	-
I2K02		0.958±0.005	0.952±0.005	
I2K04	-	0.947±0.008	0.939±0.009	-
I2K06	-	0.953±0.009	0.930±0.011	-
I2K08	-	0.974±0.004	0.932±0.011	-
I2Ca04	0.986±0.002	0.909±0.011	0.932±0.007	0.919±0.010
I2Ca06	0.972±0.003	0.893±0.011	0.927±0.009	0.932±0.009
I2Ca08	0.981±0.002	0.943±0.005	0.901±0.008	0.941±0.008
I2Ca10	0.971±0.003	0.957±0.006	0.905±0.007	0.946±0.006
I2Ca12	0.990±0.001	0.949±0.006	0.957±0.005	0.951±0.007

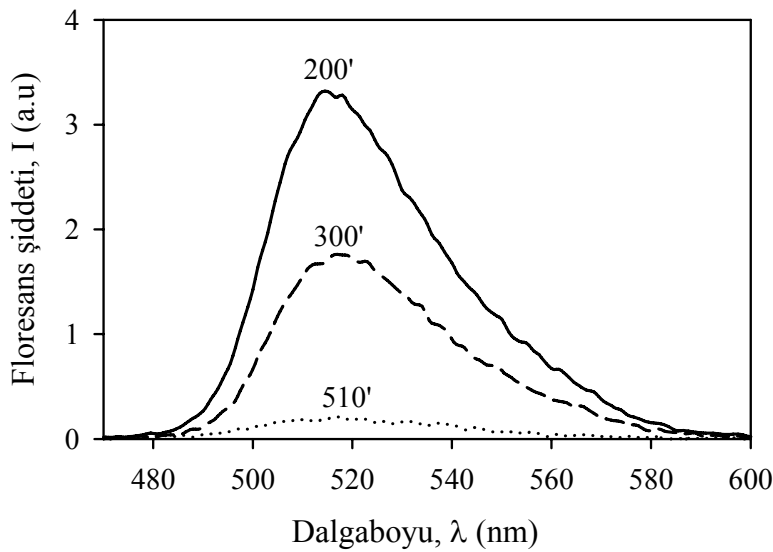
6.2.2. Kuruma Davranışları

6.2.2.1. Sıcaklık Etkisi

Iota karagenan jellerinin (%2) kurumasında sıcaklık etkisini incelemek için farklı miktarlarda CaCl_2 (0.6, 0.8, 1.0 ve 1.2) kullanılarak jeller hazırlanmıştır. Bu jeller sırasıyla I2Ca06, I2Ca08, I2Ca10 ve I2Ca12 olarak isimlendirilmiştir. Hazırlanan bu jellerden hem spektroskopik hem de gravimetrik ölçüm alabilmek için disk şeklinde eşit kalınlıklarda kesildikten sonra $1 \times 1 \times 4.5 \text{ cm}^3$ kuartz tüp içerisine yerleştirilmiştir (Şekil 6.55). Uyarılma ışığı, I_0 jel üzerine doğrudan düşürülmüş ve jelin yapmış olduğu saçılan ışık şiddeti, I_{sc} ve piranin molekülüne ait floresans şiddeti, I floresans spektrometresinden ölçülmüştür. Sıcaklık etkisi 30, 40, 50 ve 60°C olmak üzere 4 farklı sıcaklık değerinde çalışılmıştır.



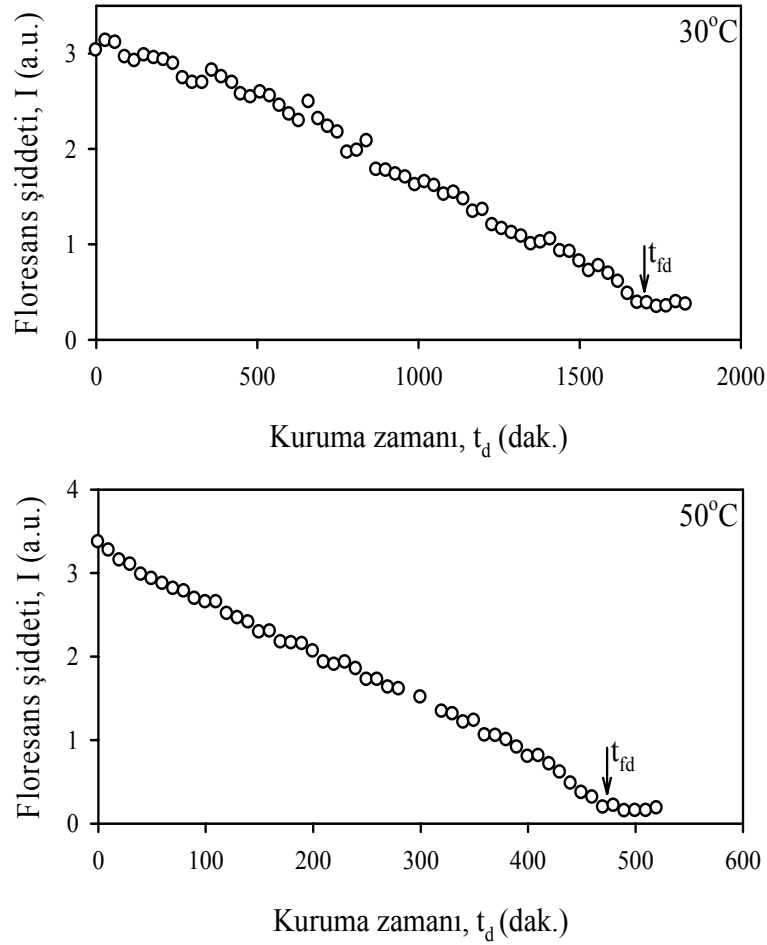
Şekil 6.55 : Iota karagenan jellerinin kuruma sürecinde floresans kuartz tüp içerisindeki konumları.



Şekil 6.56 : Piranin molekülüne ait floresans spektrumu.

I2Ca08 jeli içerisindeki piranin molekülünün 40°C'deki farklı zamanlarda alınmış spektrumu Şekil 6.56'da verilmiştir. Spektrum üzerindeki sayılar kuruma zamanlarını belirtmektedir.

30 ve 50°C'de gerçekleştirilen kuruma deneylerinden elde edilen floresans şiddet değerleri ve saçılan ışığın şiddet değerleri I2Ca12 jeli için sırasıyla Şekil 6.57 ve 6.58'de verilmiştir.

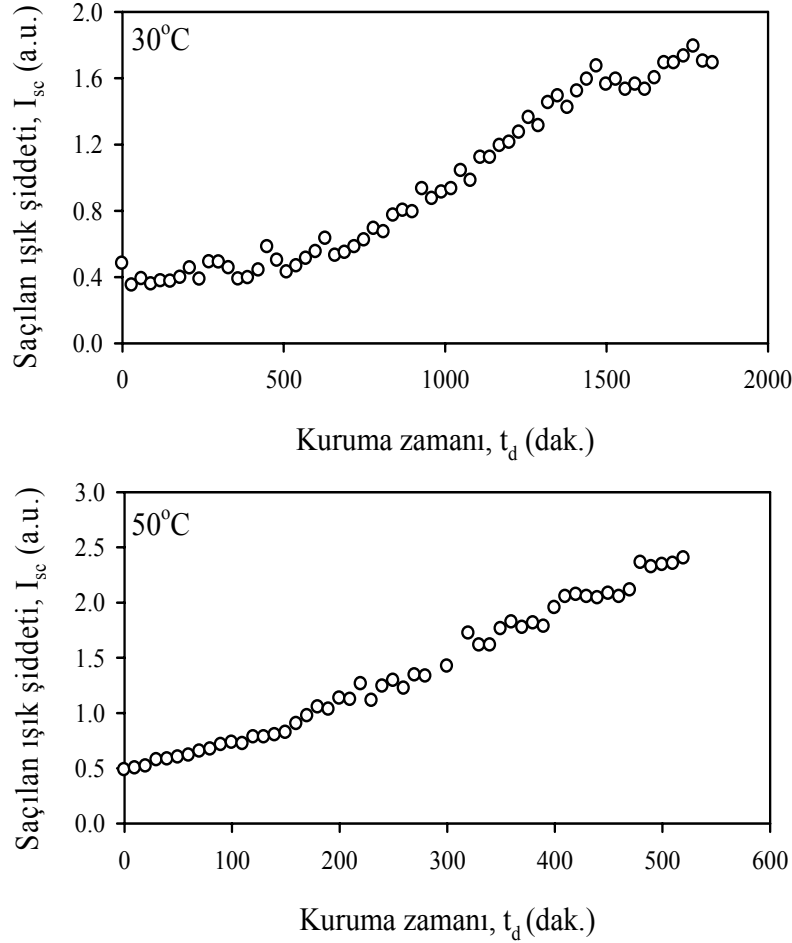


Şekil 6.57 : Floresans şiddeti, I 'nın kuruma zamanına göre değişimi.

Yapılan deneylerde jelin kalınlığının jelin çapından çok daha fazla azalması ışığın düştüğü bölgede piraninlerin sayısının sabit kaldığını göstermektedir. Bunun sonucunda az sayıda piranin molekülü uyartılır, bu da floresans ışık şiddetinde azalmaya neden olur. Şekil 6.22 ile verilen kappa karagenan jellerinin kuruma işleminin şematik gösterimi iota karagenan jelleri için de geçerli olmaktadır.

Jel kurumaya başladığı zaman yani çözücü (su) moleküllerinin dışarı çıkmasıyla dimerler veya çift helisler birbirlerine yaklaşır ve ışığın düştüğü bölgede

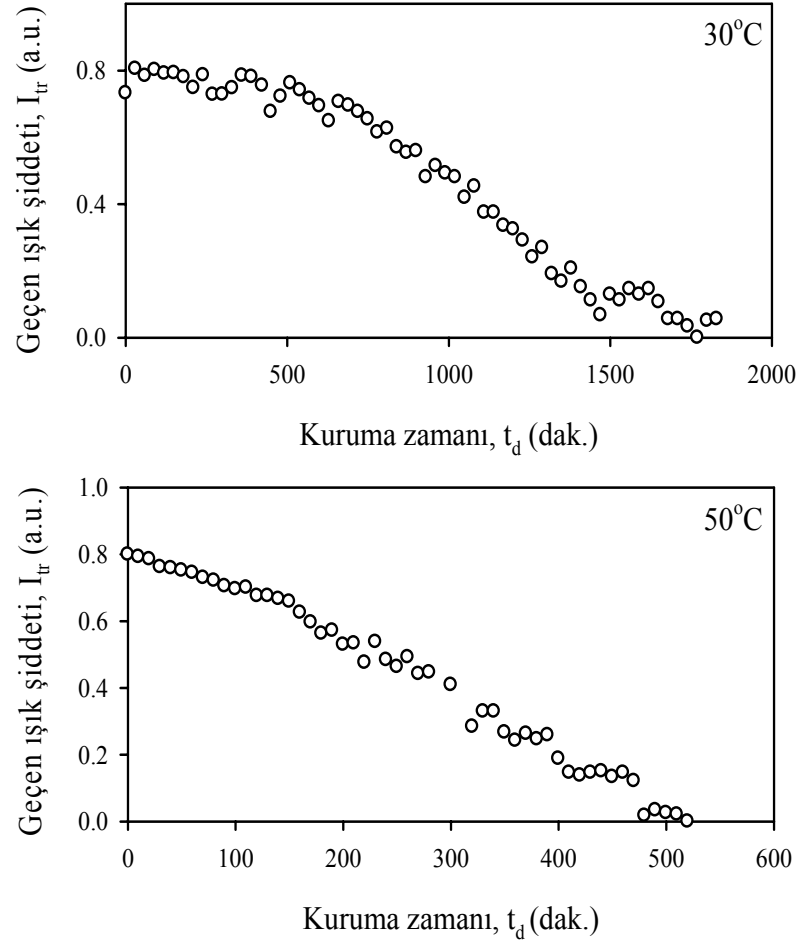
yoğunlaşırlar. Yoğunlaşan bu helisler bulanıklığı arttırdığından saçılan ışık şiddetini de arttırmaktadır. Başlangıçta helislerin sayısı az olduğundan fotonun aldığı yol fazladır ve ışık jel içine girer. Daha sonraki zamanlarda jelin kurumasıyla çift helis kümeler veya dimerler birbirine yaklaşır ve ortalama serbest yol azalır, dolayısıyla geçen ışık şiddetinde azalma olur.



Şekil 6.58 : Saçılan ışık şiddeti, I_{sc} 'nin kuruma zamanına göre değişimi.

Ayrıca kuruma işleminin başlangıç zamanları dışında, floresans şiddet ile geçen ışık şiddetlerinin uygunluğu görülmektedir. Bu tanımlama floresans şiddetindeki azalmanın çoğunlukla kuruma sırasında karagenan jellerinin bulanıklığındaki artıştan olduğunu doğrulamaktadır

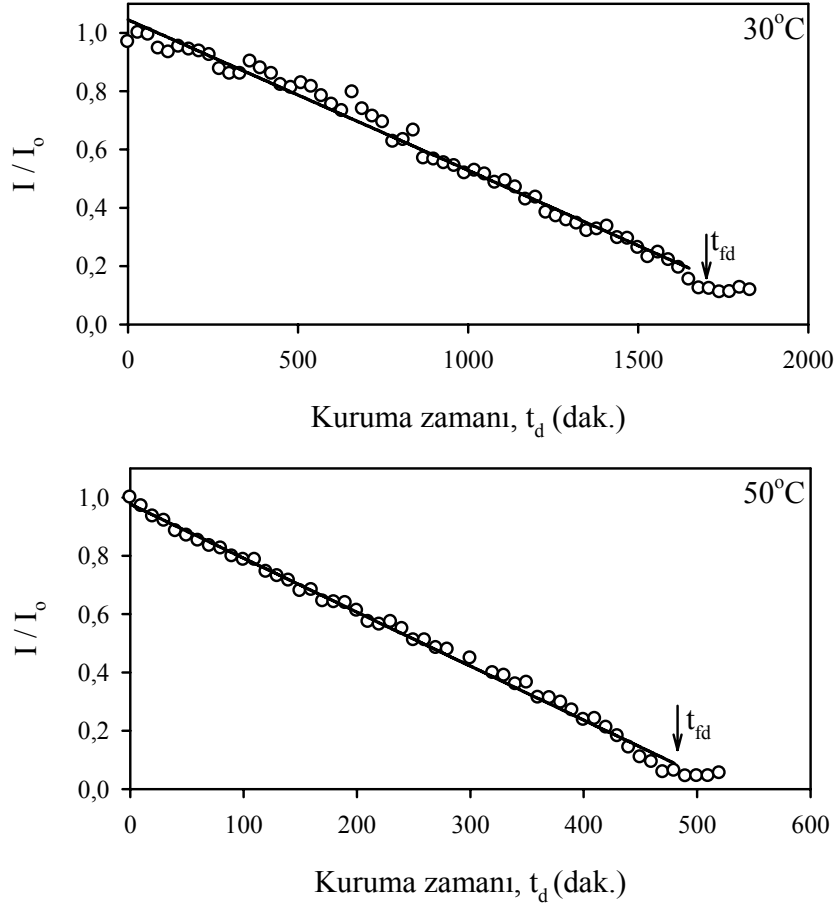
Floresans şiddeti, I_{kappa} karagenan jellerine benzer bir davranış göstererek lineer olarak azalmaktadır. Iota karagenan jellerinde floresans şiddetinin lineer olarak azalması Case II difüzyon modeliyle açıklanmaktadır.



Şekil 6.59 : Geçen ışık şiddeti, I_{tr} 'nin kuruma zamanına göre değişimi.

Şekil 6.57'deki dataların (6.5) nolu eşitliğe göre lineer fitleri Şekil 6.60'da görülmektedir. Bu fitler sonucu her bir sıcaklık için kuruma olayında sistemi karakterize eden paketlenme sabiti, k_0 bulunmuştur. I2Ca06, I2Ca08, I2Ca10 ve I2Ca12 jellerine ait fiziksel parametreler ve k_0 değerleri Çizelge 6.17'de sunulmuştur. Burada m_i , jelin başlangıç ağırlığı, a_i , jelin başlangıç kalınlığı, a_s , jelin son kalınlığı (kuruduktan sonraki kalınlık) ve d ise jelin çapıdır.

k_0 değerlerinin sıcaklıkla arttığı dolayısıyla helislerin yüksek sıcaklıklarda daha hızlı paketlenildiği (kümelendiği) görülmektedir. Sıcaklığın artması ile jel daha esnek bir yapıya sahip olacak ve suyun jelden çıkması daha kolay olacaktır (Tarı ve Pekcan, 2008e).



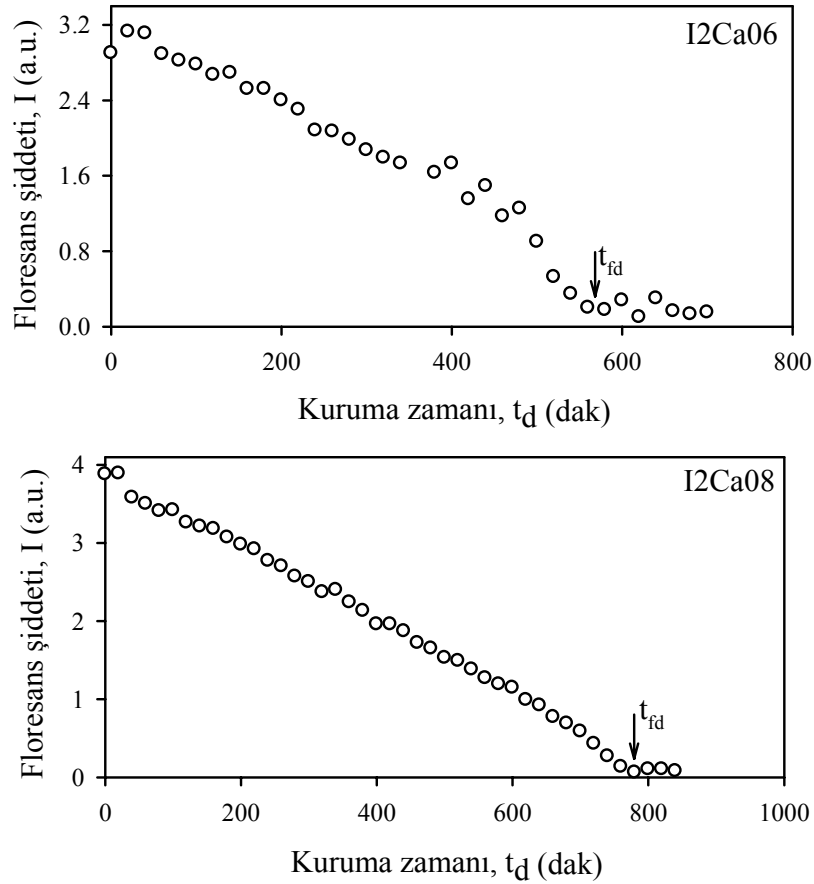
Şekil 6.60 : Floresans şiddetin eşitlik (6.5)'e göre lineer fiti.

Çizelge 6.17 : Farklı sıcaklık değerlerinde kurutulmuş I2Ca06, I2Ca08, I2Ca10 ve I2Ca12 jellerine ait fiziksel parametreler.

Jeller	Sıcaklık (°C)	$m_i \pm 10^{-4}$ (g)	$d \pm 0.05$ (mm)	$a_i \pm 0.05$ (mm)	$a_s \pm 0.05$ (mm)	$k_o \times 10^{-8}$ (mm ² g ⁻¹ s ⁻¹)
I2Ca06	30	0.1194	8.80	2.40	0.35	2.50±0.20
	40	0.1205	8.95	2.35	0.40	4.73±0.51
	50	0.1187	8.40	2.45	0.30	12.8±1.14
	60	0.1250	9.15	2.45	0.45	16.5±1.46
I2Ca08	30	0.1158	8.65	2.35	0.40	2.05±0.17
	40	0.1338	9.25	2.45	0.35	3.93±0.28
	50	0.1211	8.60	2.45	0.35	11.6±1.06
	60	0.1265	9.35	2.35	0.35	13.7±1.21
I2Ca10	30	0.1363	9.00	2.40	0.35	2.12±0.20
	40	0.1244	8.65	2.35	0.45	3.97±0.38
	50	0.1206	8.90	2.40	0.45	9.15±0.82
	60	0.1128	8.90	2.40	0.35	16.9±1.66
I2Ca12	30	0.1311	9.00	2.35	0.45	1.69±0.13
	40	0.1207	8.95	2.45	0.35	3.12±0.27
	50	0.1349	8.80	2.35	0.35	6.64±0.51
	60	0.1051	8.80	2.35	0.45	15.1±1.42

6.2.2.2 Konsantrasyonun etkisi

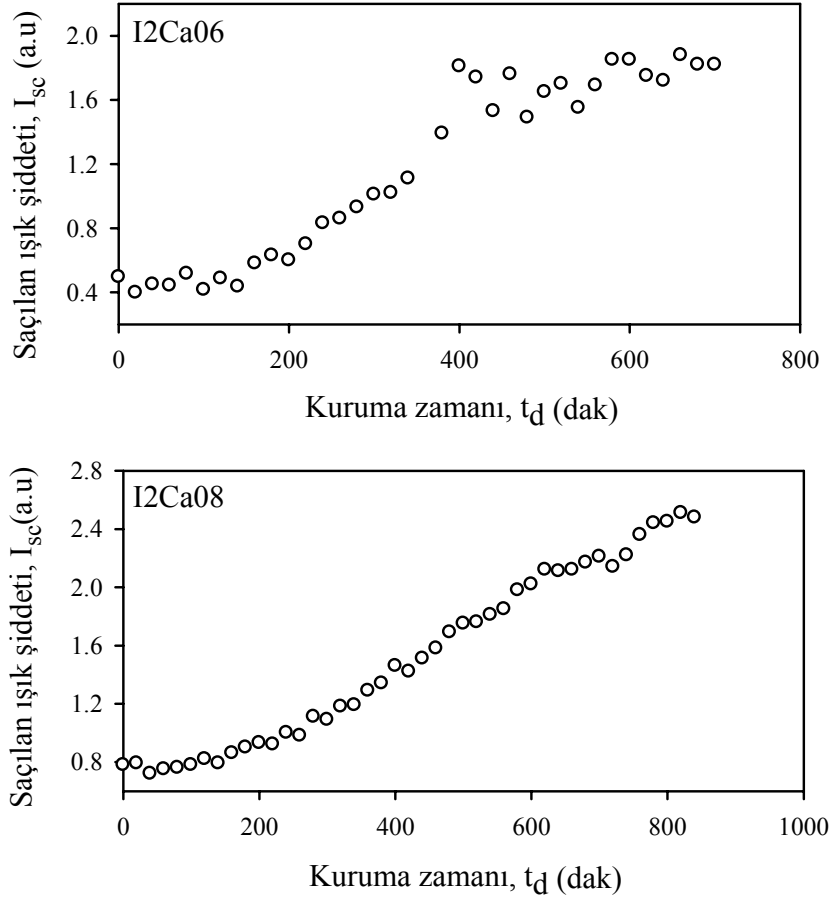
Iota karagenan jellerinde konsantrasyonun etkisini incelemek için farklı tuz konsantrasyonlarda hazırlanan jeller 40 ve 50°C’de kurutuldular. I2Ca06 ve I2Ca08 jellerinin 40°C de elde edilmiş floresans şiddet değerleri Şekil 6.61’de ve saçılan ışığın şiddet değerleri ise Şekil 6.62’de verilmiştir.



Şekil 6.61 : I2Ca06 ve I2Ca08 jeli için 40°C de gerçekleştirilen kuruma deneyinde floresans şiddeti, I’nın kuruma zamanına göre değişimi.

Kuruma sırasında yoğunlaşan dimerler veya çift helisler bulanıklığı dolayısıyla saçılan ışığın şiddetini artırır ve az sayıda piranin uyartılmasına dolayısıyla floresans şiddetinde azalmaya neden olur.

Konsantrasyonun artması çift helislerin sayısını artırır ve jelin daha sıkı bir yapıya sahip olmasını sağlar. Şekil 6.25’deki eğrilere bakıldığında konsantrasyonu az olan daha erken kuruma dengesine ulaşmıştır.

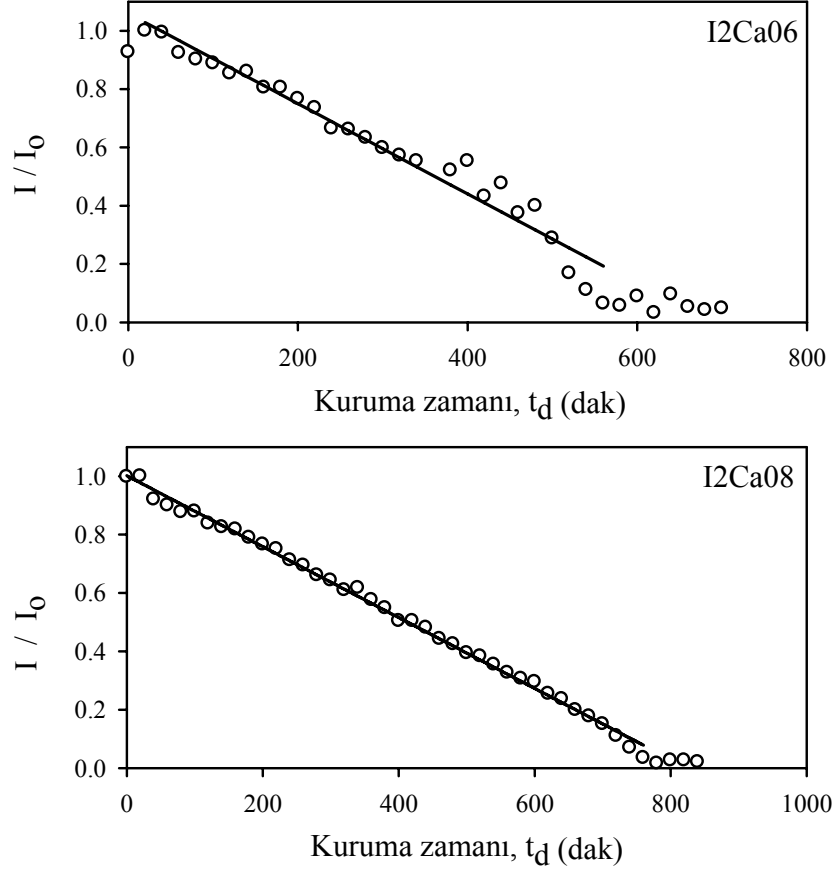


Şekil 6.62 : Saçılan ışık şiddeti, I_{sc} 'nin kuruma zamanına göre değişimi.

(6.5) nolu eşitlik kullanılarak her bir örnek için sabit sıcaklık değerinde k_0 paketlenme sabiti bulunur. Bunun için elde edilen fit eğrileri Şekil 6.63’de verilmektedir. Bulunan k_0 değerleri diğer fiziksel parametrelerle birlikte Çizelge 6.18 ve 6.19’da sunulmuştur. Burada a_i , jelin başlangıç kalınlığı, a_∞ , jelin son kalınlığı, m_i , jelin başlangıç ağırlığı ve d ise jelin çapıdır.

Çizelge 6.18 : 40°C’de gerçekleştirilen kuruma deneylerine ait fiziksel parametreler.

Jeller	$m_i \pm 10^{-4}$ (g)	$d \pm 0.05$ (mm)	$a_i \pm 0.05$ (mm)	$a_\infty \pm 0.05$ (mm)	$k_0 \times 10^{-8}$ ($\text{mm}^2 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$)
I2Ca06	0.1205	8.95	2.35	0.40	4.73 ± 0.51
I2Ca08	0.1338	9.25	2.45	0.35	3.93 ± 0.28
I2Ca10	0.1244	8.65	2.35	0.45	3.97 ± 0.38
I2Ca12	0.1207	8.95	2.45	0.35	3.12 ± 0.27



Şekil 6.63 : Floresans şiddetinin (6.5) nolu eşitliğe göre lineer fıtı.

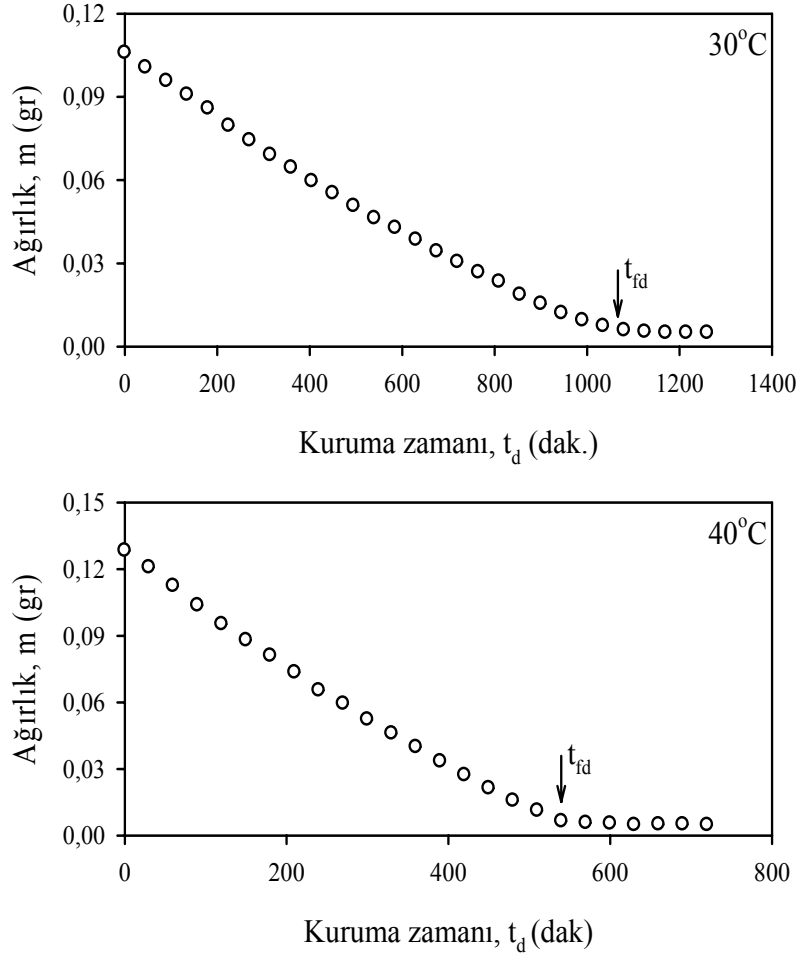
Tuz konsantrasyonu arttığında k_0 değerlerinin azaldığı görülmektedir. Tuz miktarının artırılmasıyla molekül içi ve moleküller arası Ca^{2+} köprüleri jel daha sıkı bir yapıya sahip olmasını sağlar. Jelin içindeki su molekülleri dışarı çıkacak yer bulamayacak ve kuruma olayını yavaşlatacaktır.

Çizelge 6.19 : 50°C’de gerçekleştirilen kuruma deneylerine ait fiziksel parametreler.

Jeller	$m_i \pm 10^{-4}$ (g)	$a \pm 0.05$ (mm)	$d_i \pm 0.05$ (mm)	$d_\infty \pm 0.05$ (mm)	$k_0 \times 10^{-8}$ ($\text{mm}^2 \text{g}^{-1} \text{s}^{-1}$)
I2Ca06	0.1187	8.40	2.45	0.30	12.8±1.14
I2Ca08	0.1211	8.60	2.45	0.35	11.6±1.06
I2Ca10	0.1206	8.90	2.40	0.45	9.15±0.82
I2Ca12	0.1349	8.80	2.35	0.35	6.64±0.51

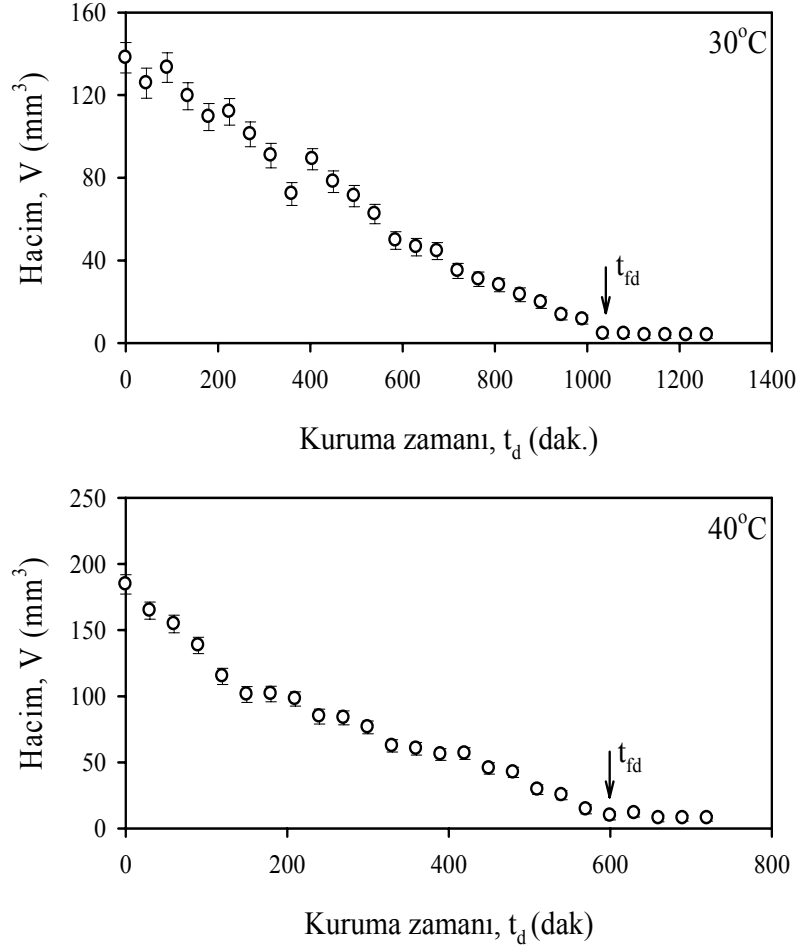
6.2.2.3 Ağırlık ve hacim değişimleri

Gravimetrik ölçüm için spektrometrede ölçüm alınan örneklerle özdeş olan diğer örnek kullanılarak kalınlık, yarıçap ve ağırlık değişimleri incelenmiştir. Şekil 6.64 ve 6.65’de verilen grafiklerde, 2112Ca jelinin kuruması sırasında kaydedilen ağırlık (m) ve hacim (V) değişimleri 30 ve 40°C için görülmektedir.



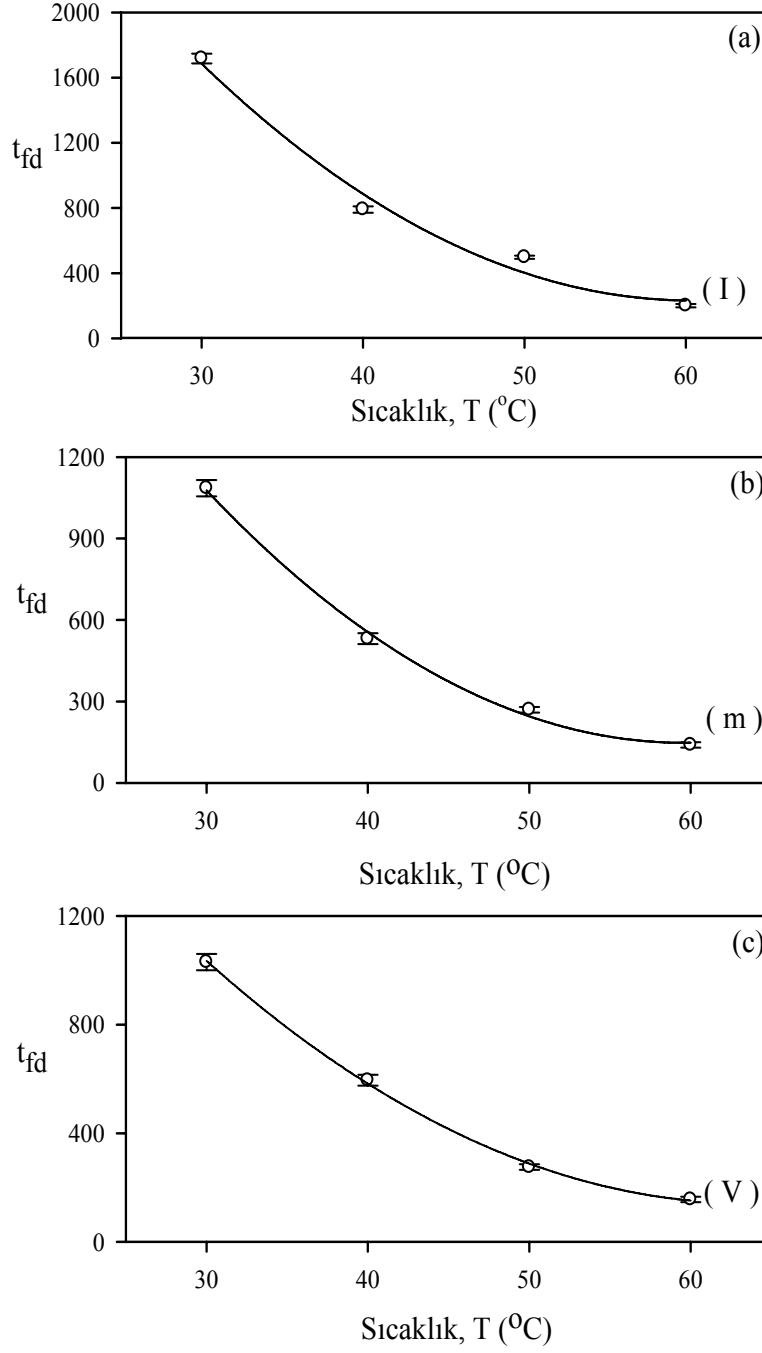
Şekil 6.64 : 30 ve 40°C için ağırlığın kuruma zamanına göre değişimi.

Jellerin ağırlıklarının ve hacimlerinin lineer olarak azaldığı ve bir denge durumunda sabit kaldığı görülmektedir. Bu yüzden (6.6) ve (6.7) nolu eşitlikler iota karagenan jelleri için de geçerli olmaktadır. Bu iki eşitlik kullanılarak k_{0m} ve k_{0V} değerleri hesaplanmıştır (Çizelge 6.20).



Şekil 6.65 : 30 ve 40°C için hacmin kuruma zamanına göre değişimi.

Jellerin makroskopik kurumasının mikroskopik kurumadan daha erken zamanda tamamlandığı 6.61, 64 ve 65 nolu şekillerden görülmektedir. Örneğin Şekil 6.61’den görüleceği gibi 30°C de kurutulan bir jelin helis packing olması 1700 dakikada olurken, makroskopik olarak alınan ölçümlerde kuruma 1000 dakika sürmüştür. Benzer durumlar örneklerin diğer sıcaklıklarda kurutulmasında da görülmüştür. Şekil 6.66’da mikroskopik ve makroskopik kuruma zamanları farklı sıcaklık değerlerinde karşılaştırılabilmektedir. Gravimetrik ve hacimsel ölçümler ile sistemin bulk davranışını ölçülebilirken, floresans teknikle jelin kuruması esnasında helislerin bağlanması gözlenmektedir.



Şekil 6.66 : a) şiddet, I , b) ağırlık, m ve c) hacim, V ölçümleri için t_{fd} değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

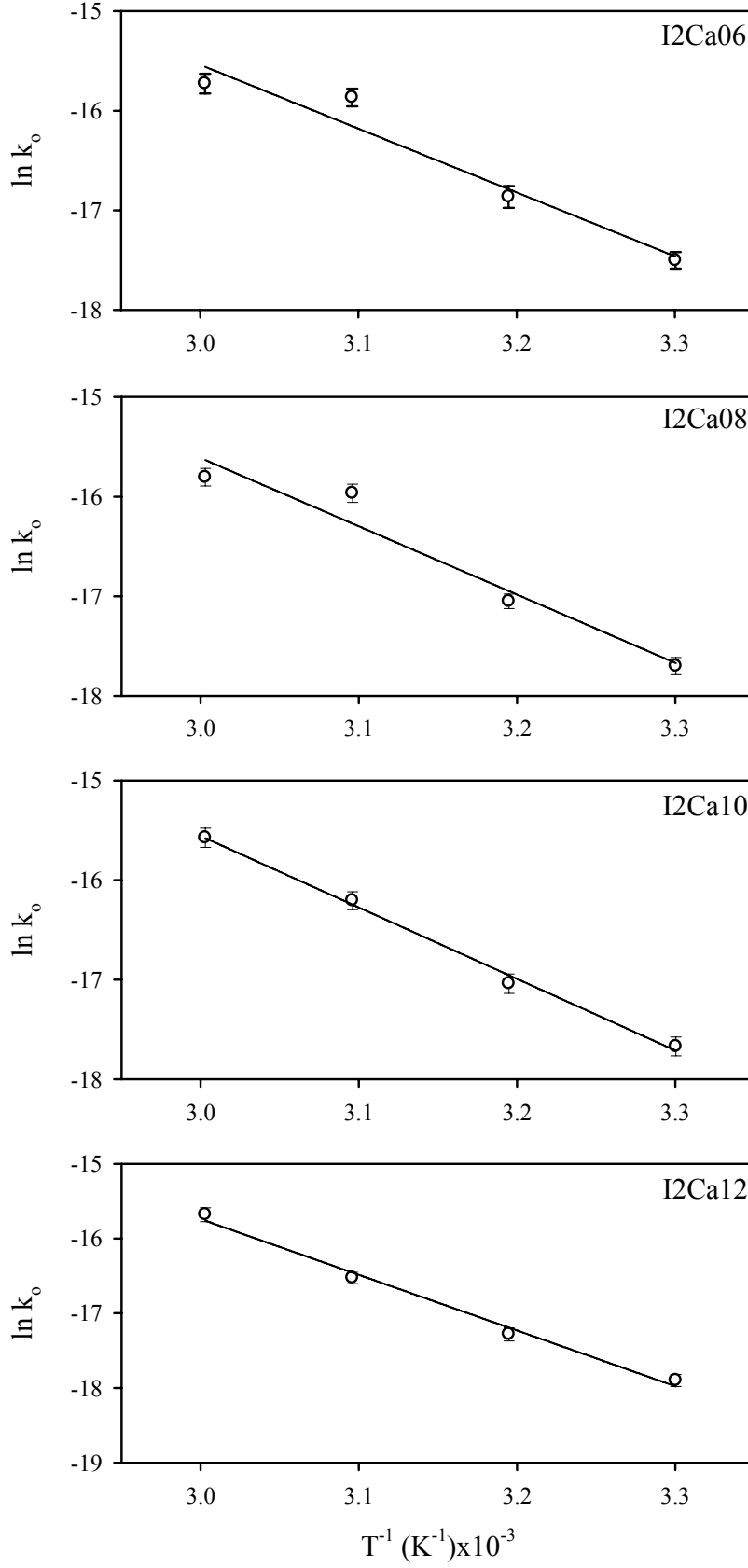
Çizelge 6.20 : Farklı sıcaklık değerlerinde kurutulan I2Ca06, I2Ca08, I2Ca10 ve I2Ca12 jellerine ait k_0 , k_{0m} ve k_{0V} değerleri.

Jeller	Sıcaklık (°C)	$k_0 \times 10^{-8}$ (mm ² g ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{0m} \times 10^{-8}$ (mm ² g ⁻¹ s ⁻¹)	$k_{0V} \times 10^{-8}$ (mm ² g ⁻¹ s ⁻¹)
I2Ca06	30	2.50±0.20	4.06±0.34	4.43±0.44
	40	4.73±0.51	7.72±0.65	6.50±0.66
	50	12.8±1.14	13.7±1.35	14.4±1.43
	60	16.5±1.46	22.8±2.28	26.8±3.47
I2Ca08	30	2.05±0.17	3.55±0.27	3.33±0.32
	40	3.93±0.28	7.42±0.60	6.83±0.77
	50	11.6±1.06	13.3±1.48	11.3±1.81
	60	13.7±1.21	19.6±1.91	21.9±2.60
I2Ca10	30	2.12±0.20	2.94±0.24	2.58±0.28
	40	3.97±0.38	6.85±0.59	6.85±0.87
	50	9.15±0.82	13.2±1.30	14.0±1.38
	60	16.9±1.66	23.9±2.47	22.1±2.47
I2Ca12	30	1.69±0.13	2.41±0.19	2.52±0.24
	40	3.12±0.27	4.93±0.41	4.71±0.53
	50	6.64±0.51	11.6±1.11	9.13±1.52
	60	15.1±1.42	20.3±2.40	19.7±2.10

6.2.2.4 Paketlenme enerjisi

k_0 değerlerinin sıcaklık ile artış göstermesi Arrhenius bağıntısıyla açıklanmaktadır. (6.8) nolu eşitlikde verilen Arrhenius bağıntısı kullanılarak I2Ca06, I2Ca08Ca, I2Ca10 ve I2Ca12 jelleri için paketlenme enerjisi hesaplanmış, sırasıyla 53.12, 56.85, 59.52 ve 61.84kJ/mol olarak bulunmuş ve Şekil 6.67’de gösterilmiştir.

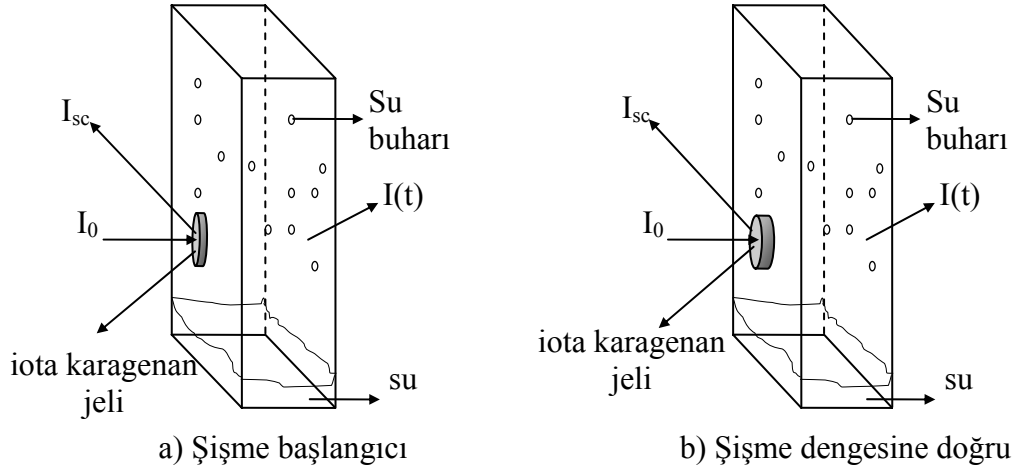
Ağırlık ve hacim ölçümlerinden de paketlenme enerjisi hesaplanmıştır. I2Ca06, I2Ca08Ca, I2Ca10 ve I2Ca12 jelleri için ağırlık ölçümünden bulunan enerji değerlerii sırasıyla 48.14, 47.98, 58.27 ve 60.76kJ/mol ve hacim ölçümünden bulunan enerji değerleri ise 51.71, 51.55, 60.18 ve 57.03kJ/mol şeklindedir.



Şekil 6.67 : k_0 değerlerinin Arrhenius bağıntısına göre sıcaklık ile değişimi.

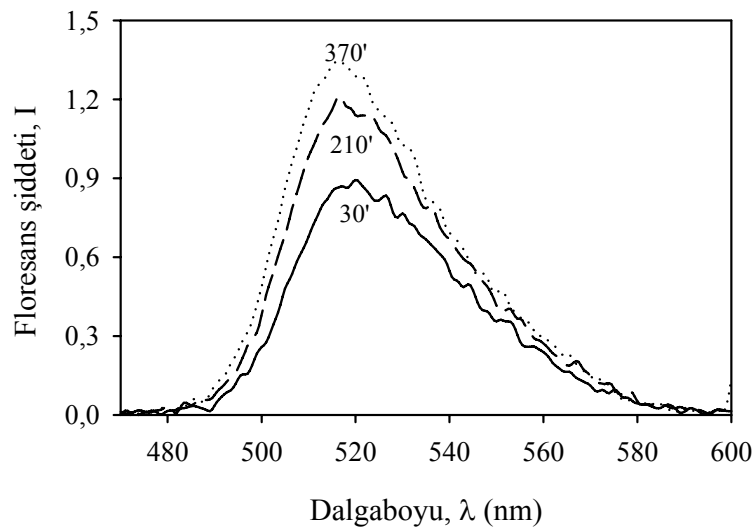
6.2.3 Şişme davranışları

Bu bölümde iota karagenan jellerinin su buharındaki şişme davranışlarına sıcaklık ve tuz konsantrasyonunun etkisi incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda kurutulan iota karagenan jellerinin pozisyonları değiştirilmeden kuartzın dip kısmına jelle değmeyecek şekilde bir miktar su konulmuştur (Şekil 6.68).



Şekil 6.68 : Floresans kuartz tüp içerisinde iota karagenan jeli ve suyun konumları.

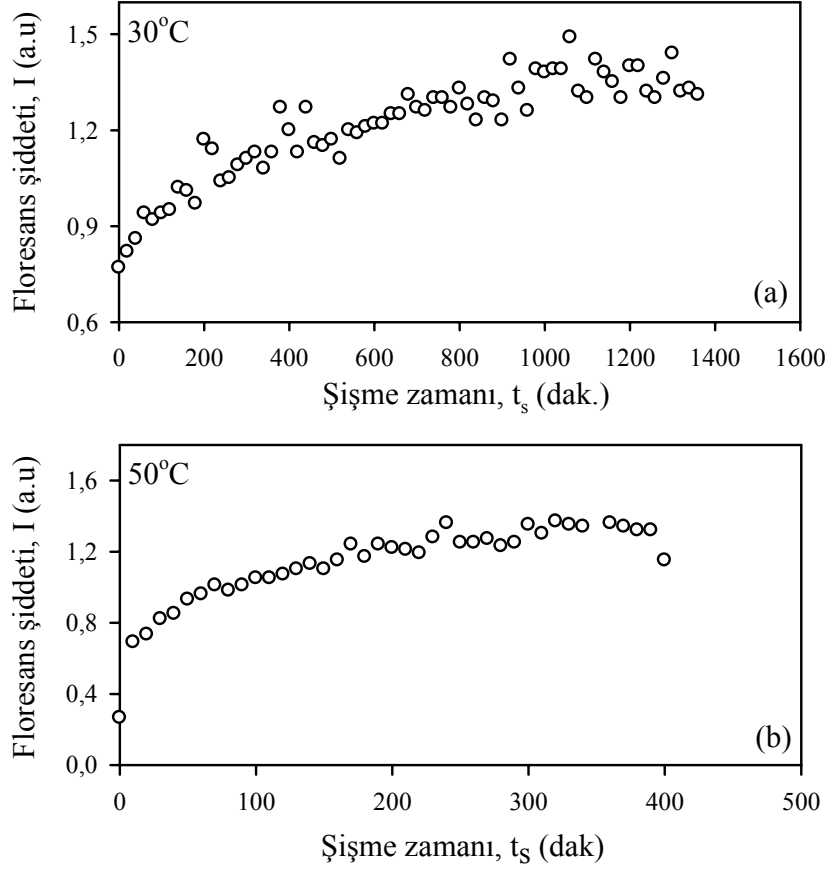
Deney kuruma işlemi tamamlandıktan sonra başladığı için, hangi sıcaklıkta kurutulduysa, aynı sıcaklıkta şişme işlemine geçilmiştir. Şekil 6.69'da iota karagenan örneği için farklı şişme zamanlarında elde edilen floresans spektrumu görülmektedir. Spektrum üzerindeki sayılar şişme zamanlarının dakika cinsinden temsilini göstermektedir.



Şekil 6.69 : Iota karagenan örneği için farklı şişme zamanlarında elde edilen spektrum.

6.2.3.1 Sıcaklık etkisi

I2Ca12 jelinin içerisine su buharının girmesiyle floresans şiddetinde meydana gelen değişim Şekil 6.70’de gösterilmiştir.

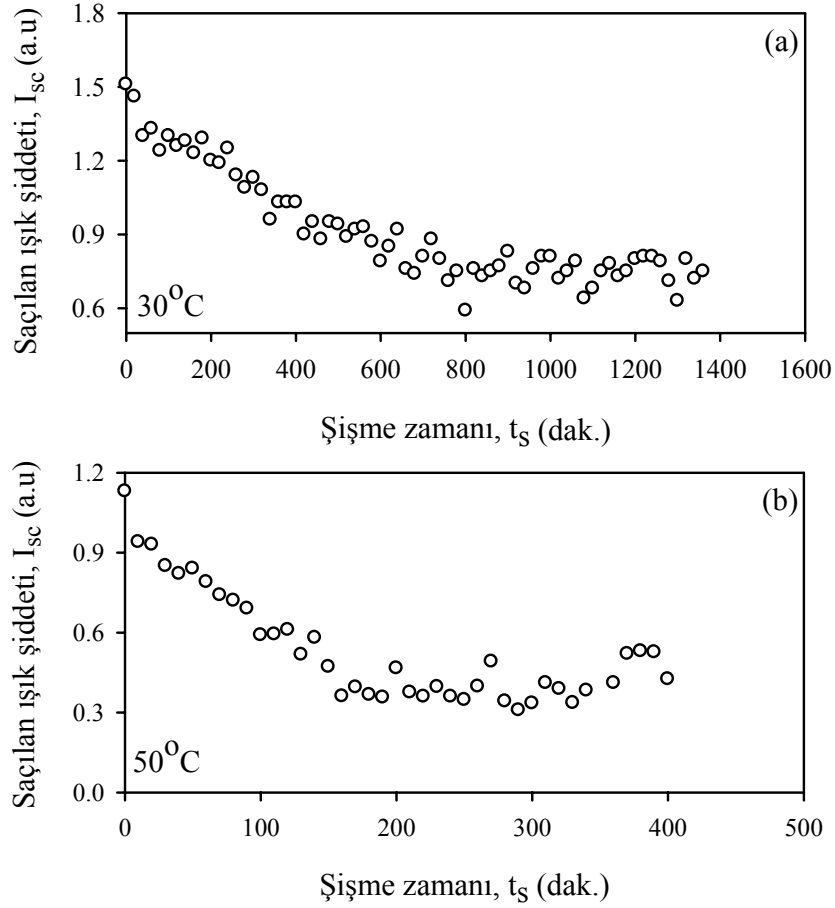


Şekil 6.70 : I2Ca12 jeli için 30 ve 50°C’de floresans şiddetinin sıcaklıkla değişimi.

Şişme zamanı ilerledikçe floresans şiddetinde bir artış görülmüştür. Aynı zamanda saçılan ışığın değerleri de kaydedilmiş ve Şekil 6.71’de görüldüğü gibi şişme işlemi süresince saçılan ışık azalmıştır.

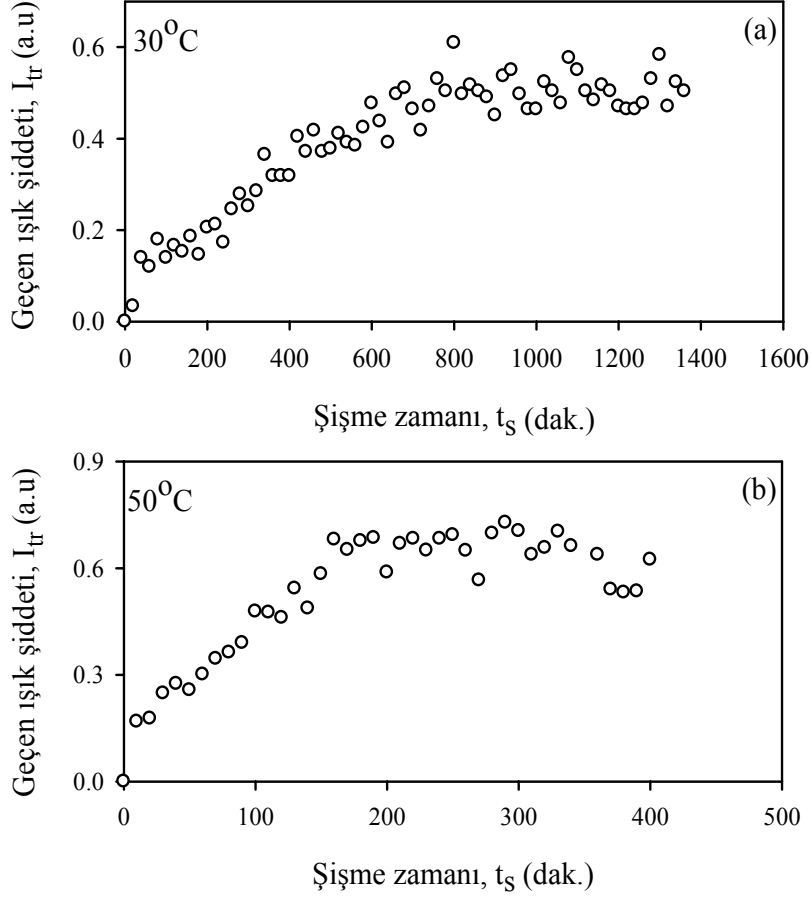
Kappa karagenan jellerinin şişme işleminin şematik gösterimi Şekil 6.37’de gösterilmiştir. Iota karagenan jellerinin şişme süreçlerinde bu şematik gösterim geçerliliğini korumaktadır. Kuru jel içinde bulunan çift helisler veya dimerler, çözücünün difüzyonu ve aralarındaki boşlukları doldurması ile birbirinden uzaklaşır ve opaklık azalır. Böylece jel içinde foton daha uzun mesafe gider ve daha az ışık saçılır. Bu davranış şekil 6.70 ile şekil 6.72’nin karşılaştırılmasıyla anlaşılabilir. Şişme işleminin başlangıç zamanları dışında floresans şiddet ile geçen ışık şiddetlerinin uygunluğu görülebilir. Bu tanımlama floresans şiddetindeki artışın çoğunlukla şişme sırasında karagenan jelinin şeffaflığındaki artıştan olduğunu

doğrulamaktadır. Şişme işleminin başlangıç zamanlarındaki bu fark ise yüzeydeki piraninlerin floresans şiddetini arttırmasıyla beraber şeffaflığın gecikmesinden kaynaklanmaktadır.



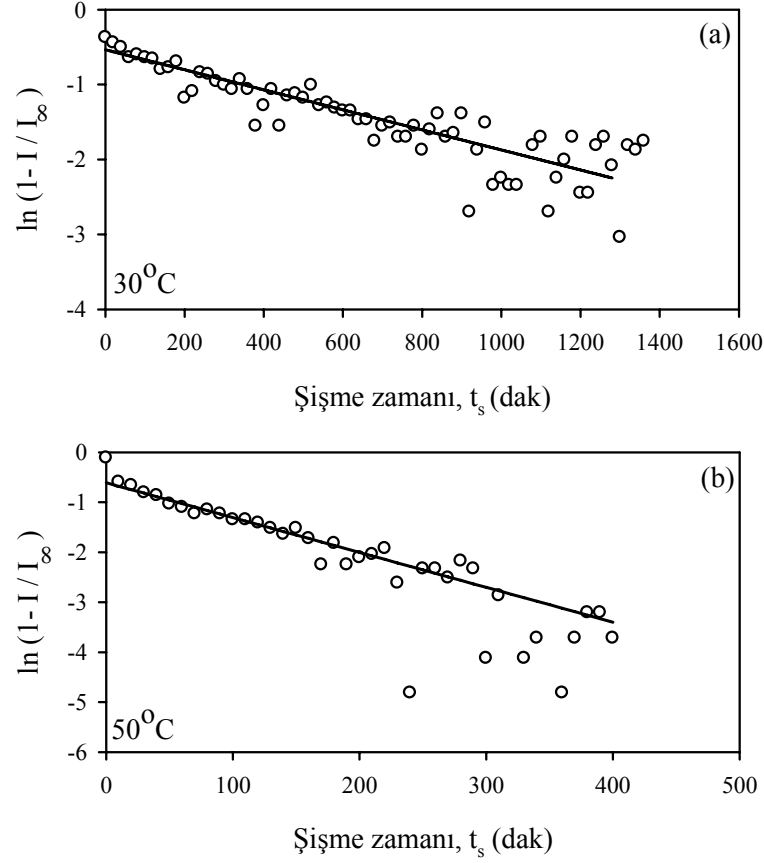
Şekil 6.71 : I₂Ca12 jeli için 30 ve 50°C’de saçılan ışık şiddetinin sıcaklıkla değişimi.

Şişme işlemi boyunca gelen ışık yönündeki jel kalınlığı jelin çapından daha çok artmaktadır, böylece gelen ışık yönünde piraninlerin sayısı sabit kalmaktadır. Şişme sırasında piranin konsantrasyonunun azalması floresans şiddet üzerinde ihmal edilebilir derecededir. Li- Tanaka modelinde kooperatif difüzyon katsayısını hesaplamada (6.10) eşitliğinde görüldüğü gibi sadece jel kalınlığını göz önüne alınmaktadır.



Şekil 6.72 : I2Ca12 jeli için 30 ve 50°C 'deki geçen ışık şiddetinin sıcaklıkla değişimi.

Li Tanaka denkleminin logaritmik formu kullanılarak şişme zaman sabiti ve kooperatif difüzyon katsayısı, D_c yi hesaplamakta kullanılan B_1 parametresi Şekil 6.73'de görülen fitler yardımıyla bulunmuştur ve diğer deneysel büyüklüklerle birlikte Çizelge 6.21'de verilmiştir. Burada a_i , jelin başlangıç kalınlığı, a_s , jelin son kalınlığı ve m_i , jelin başlangıç ağırlığıdır.

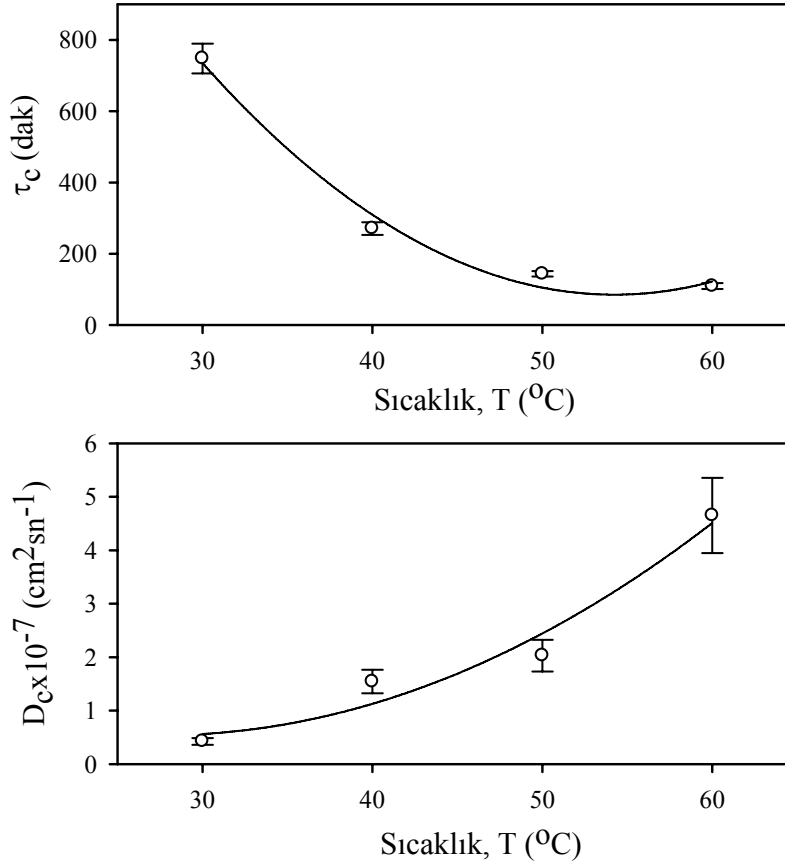


Şekil. 6.73 : Li Tanaka denkleminin logaritmik formuna göre iota karagenan jellerine ait şişme değerlerinin şişme zamanına göre değişimleri.

Çizelge 6.21 : Farklı sıcaklıklarda şişirilen I2Ca06, I2Ca08, I2Ca10 ve I2Ca12 jellerine ait fiziksel parametreler.

Jeller	Sıcaklık (°C)	B ₁	a _i ±0.05 (mm)	a _s ±0.05 (mm)	τ _c (dak)	D _c ×10 ⁻⁷ (cm ² s ⁻¹)
I2Ca06	30	0.54	0.35	1.15	193±16.8	1.63±0.28
	40	0.70	0.40	1.30	183±12.0	3.17±0.45
	50	0.54	0.30	1.25	38±1.58	9.97±1.21
	60	0.61	0.45	1.40	43±5.55	12.3±2.42
I2Ca08	30	0.59	0.40	1.15	317±22.6	1.10±0.17
	40	0.71	0.35	1.20	235±16.2	2.16±0.33
	50	0.58	0.35	1.50	95±4.63	6.13±0.70
	60	0.68	0.35	1.30	61±2.12	8.76±0.97
I2Ca10	30	0.54	0.35	1.10	525±28.9	0.55±0.08
	40	0.55	0.45	1.00	243±17.2	1.01±0.17
	50	0.56	0.45	1.10	143±12.2	2.16±0.37
	60	0.55	0.35	1.15	67±9.35	4.96±1.11
I2Ca12	30	0.58	0.45	1.10	747±41.5	0.42±0.06
	40	0.55	0.35	1.30	270±17.7	1.54±0.21
	50	0.54	0.35	1.10	143±7.84	2.02±0.29
	60	0.65	0.45	1.30	108±8.19	4.64±0.70

Her bir sıcaklık için Li-Tanaka eşitliğinin logaritmik formundan elde edilen şişme zaman sabiti, τ_c ve buna bağlı olarak hesaplanan kooperatif difüzyon katsayısı D_c değerlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimi I2Ca12 jeli için Şekil 6.74’de gösterilmiştir.

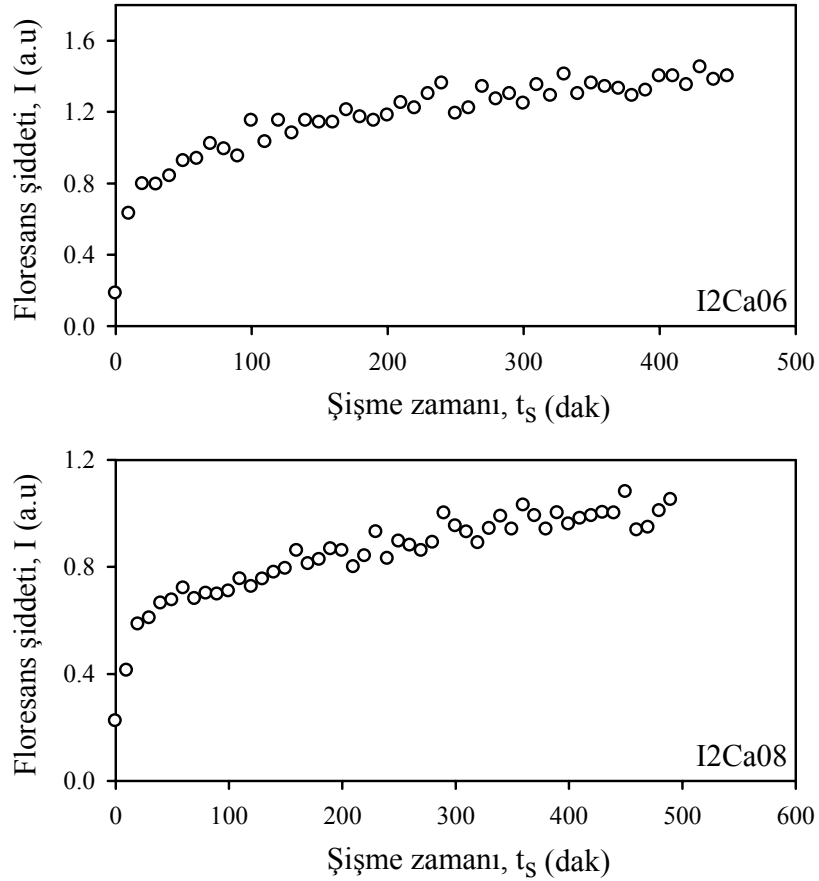


Şekil 6.74 : Farklı sıcaklıklar için şişme zaman sabiti ve kooperatif difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi

Şekil 6.74 ile verilen grafiklerden görüldüğü üzere su buharında şişen jelin, sıcaklığın artması ile şişme zaman sabiti, τ_c azalmakta ve kooperatif difüzyon katsayısı, D_c değerleri ise sıcaklığın artmasıyla artmaktadır. Sıcaklık arttıkça helislerin sahip oldukları ısı enerjisinin artması nedeniyle helis yapıların su tutma yetenekleri artacaktır. Bu nedenle difüzyon katsayısı artacaktır. Düşük sıcaklıklar jelin helis yapısını daha az aktive edeceğinden, tümüyle aktive olup şişme dengesini yakalayan jellerin gözlemlenmesi daha uzun sürede gerçekleşir. Dışarıdan verilen ısı enerjisinin artması durumunda şişme işlemi daha hızlı gerçekleşir.

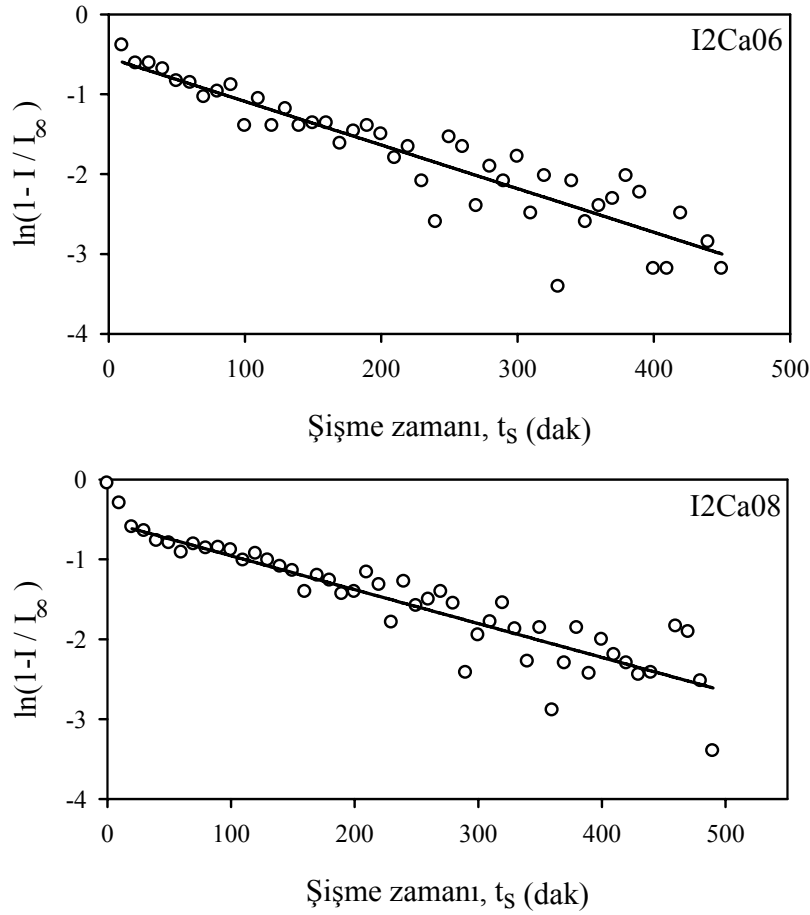
6.2.3.2 Konsantrasyon etkisi

Konsantrasyonun etkisini incelemek için farklı tuz konsantrasyonlarında hazırlanan iota karagenan jelleri kurutulduktan sonra kurutuldukları sıcaklıkta şişme işlemine geçildi. 40°C de şişirilen I2Ca06 ve I2Ca08 jelleri için elde edilen floresans şiddet eğrileri Şekil 6.75’de verilmektedir.



Şekil 6.75 : I2Ca06 ve I2Ca08 jelleri için floresans şiddetinin şişme zamanına göre değişimi

Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu Şekil 6.76’da verilmiştir. Burada elde edilen fitlerin y-eksenini kestiği nokta bize B_1 ve doğrunun eğimi ise τ_c değerini bulmamızı sağlamaktadır. İçine çözücü giren bir jelin D_c kooperatif difüzyon katsayısını belirlemek için Şekil 6.38’de verilen B_1 -R ve R- α grafiklerinden R ve daha sonra α değerleri bulunmuştur. Eşitlik 6.9 ile verilen denklem kullanılarak D_c hesaplanmıştır ve diğer fiziksel parametrelerle Çizelge 6.22 ve 6.23’de sunulmuştur.



Şekil.6.76 : I2Ca06 ve I2Ca08 jellerinin Li Tanaka denklemine göre lineer fiti.

Tuz konsantrasyonundaki artışın zaman sabitini artırdığı ve bununla beraber difüzyon hızını düşürdüğü görülmektedir. Iota karagenan miktarı sabit tutulup CaCl_2 oranı değiştirildiğinde artan iyonik katkı nedeniyle, çift helis yapılar arasındaki iyonik bağlar, jeli daha esnek ve sert hale getirmesi sonucunda çözücünün kurutulan jelin içine girme hızını yavaşlatmaktadır (Tarı ve Pekcan, 2008f).

CaCl_2 konsantrasyonu az olan jellerin D_e değerleri yoğun olan jellere göre daha yüksek bulunmuştur. CaCl_2 miktarı fazla olan jeller iyonik etkileşmelerden dolayı yüksek yoğunluklu çift helisler yaratır, bu da su moleküllerinin gidecek boş yer bulamaması demektir.

Çizelge 6.22 : 40°C’de şişirilen iota karagenan jellerine ait fiziksel parametreler.

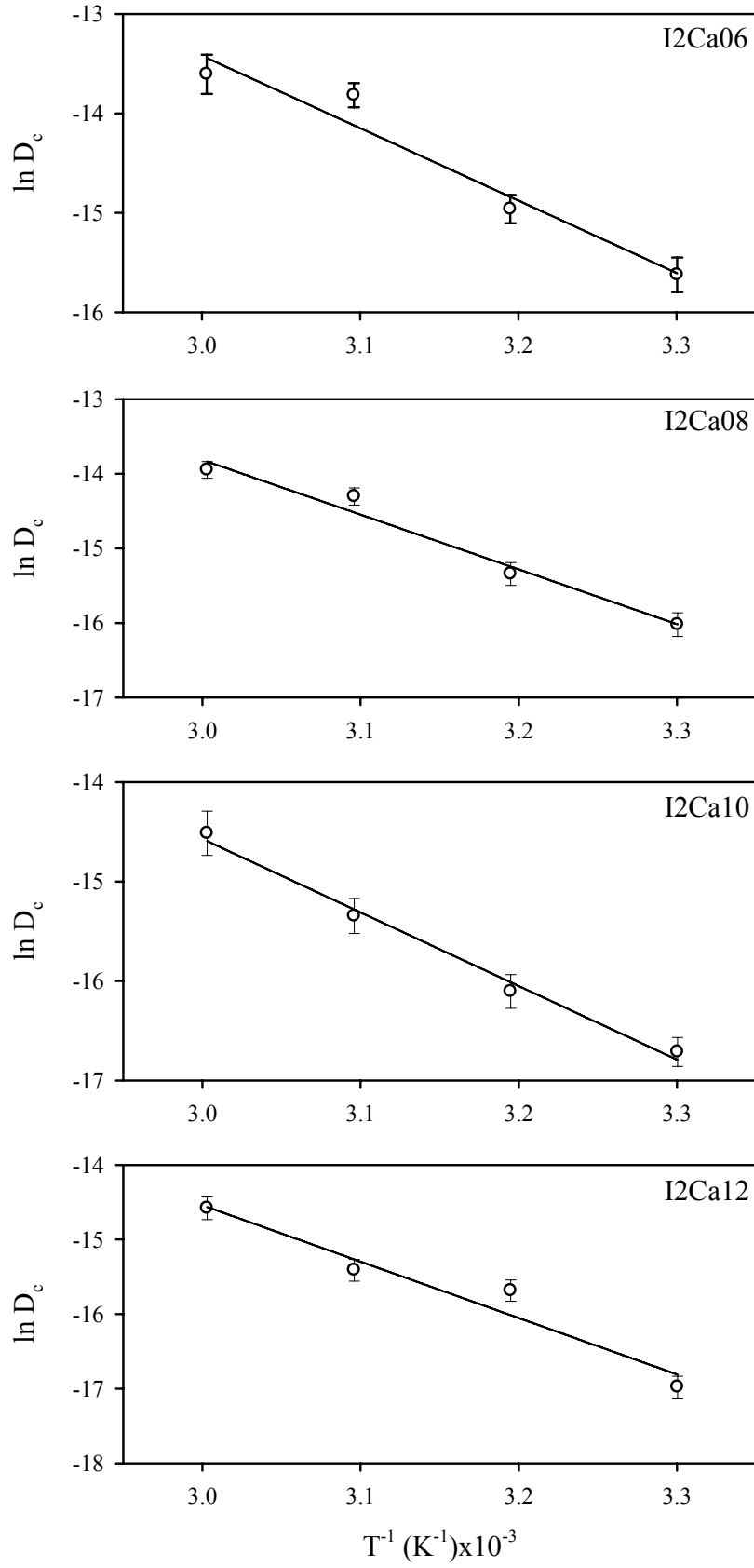
Jeller	B_1	$a_i \pm 0.05$ (mm)	$a_s \pm 0.05$ (mm)	τ_c (dak)	$D_c \times 10^{-7}$ (cm ² s ⁻¹)
I2Ca06	0.70	0.40	1.30	183±12.0	3.17±0.45
I2Ca08	0.71	0.35	1.20	235±16.2	2.16±0.33
I2Ca10	0.55	0.45	1.00	243±17.2	1.01±0.17
I2Ca12	0.55	0.35	1.30	270±17.7	1.54±0.21

Çizelge 6.23 : 50°C’de şişirilen iota karagenan jellerine ait fiziksel parametreler.

Jeller	B_1	$a_i \pm 0.05$ (mm)	$a_s \pm 0.05$ (mm)	τ_c (dak)	$D_c \times 10^{-7}$ (cm ² s ⁻¹)
I2Ca06	0.54	0.30	1.25	38±1.58	9.97±1.21
I2Ca08	0.58	0.35	1.50	95±4.63	6.13±0.70
I2Ca10	0.56	0.45	1.10	143±12.2	2.16±0.37
I2Ca12	0.54	0.35	1.10	143±7.84	2.02±0.29

6.2.3.3 Şişme enerjisi

Kooperatif difüzyon katsayısı, D_c ’nin sıcaklığa bağlı olarak artış göstermesi, D_c -T bağımlılığının Arrhenius bağıntısıyla açıklanabileceğini işaret etmektedir. Lineer regresyon metodu ile farklı sıcaklıklarda su buharı altında şişen iota karagenan jellerinin şişme enerjileri hesaplanmış ve Şekil 6.77’de gösterilmiştir. I2Ca06, I2Ca08, I2Ca10 ve I2Ca12 jelleri için şişme aktivasyon enerjileri sırasıyla 60.1, 60.7, 61.5 ve 63.1 kJ/mol olarak bulunmuştur. Tuz miktarı arttıkça şişme enerjisinin arttığı görülmüştür.



Şekil 6.77 : Kooperatif difüzyon katsayısının Arrhenius bağıntısına göre sıcaklıkla değişimi.

7. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu tez çalışmasında karagenan türlerinden kappa karagenan ve iota karagenan kullanılarak termal ve hacimsel faz geçişleri kararlı durum floresans teknik kullanılarak incelenmiştir.

- Termal faz geçişleri deneylerinden elde edilen sonuçları şu şekilde sıralayabiliriz.

Kappa karagenan ve iota karagenan jellerinin, termal faz geçişlerini incelemek için ısıtma (jel- sol) ve soğutma (sol – jel) deneyleri yapılmıştır.

Çift helis yapısındaki kappa karagenan örnekleri ısıtıldığı zaman, belirli bir sıcaklık değerinden sonra jele helis yapıyı veren bağlar kopmakta ve jel düzenli yapısından daha düzensiz homojen bir durum olan sol haline geçiş yapmaktadır. Bu olayın tersinde yani soğutulduğunda ise parçalanmış helis yapıların tekrar oluşmasıyla karagenan jellerinin bulanıklığı dolayısıyla ışık saçılması artmıştır. Bu geçişler sırasıyla jel-sol (çift helis-koil) ve sol-jel (koil-çift helis) geçişleri olarak isimlendirilmiştir.

Sıcaklık arttıkça floresans şiddet artmış ve saçılan ışık azalmıştır. Sıvı ortamdaki piranin moleküllerinin sönümlenmesinden dolayı yüksek sıcaklıklarda floresans şiddette bir azalma beklendiğinden saçılan ışık da göz önünde bulundurularak bir düzeltme yapılmıştır. Sıcaklık arttıkça, düzeltilmiş floresans şiddet, I_c 'deki azalma piranin moleküllerinin koil durumunda daha fazla sönümlenmesi ile açıklanmıştır. Düşük sıcaklıkta ise daha rijit bir yapıya ulaşılması ile piranin molekülleri daha az sönümleneceğinden floresans şiddet artmıştır. Artan sıcaklığın etkisiyle kolayca dağılan çift helislerin tekrar oluşabilmesi daha uzun bir zaman aldığından koil-çift helis ve çift helis-koil geçişleri arasında bir histerezis gözlenmiştir.

Kappa karagenan jellerinde sol jel ve jel sol geçişlerinde katyon etkisi karagenan miktarı sabit tutularak tuz oranlarının değiştirilmesiyle incelenmiştir. Kappa karagenan jellerinde, K^+ iyonlarının D-galaktoz molekülünün sülfat grubu arasında iyonik bir bağ oluşturması ve diğer D-galaktoz molekülünün anhydro-O-3,6 halkası ile K^+ arasında elektrostatik bağ oluşturması polimer zincirlerinin rijitliğini sağlar.

Zincirin hareket etmesini zorlaştırır ve moleküller arası birleşmeye imkan sağlar. Bu nedenle tuz oranları arttırıldığında jelin daha sert olduğu görülmüştür.

Düzeltilmiş floresans şiddet eğrilerinin birinci türevleri alınarak sol-jel ve jel-sol kritik sıcaklıkları bulunmuştur. Jel-sol kritik sıcaklığının sol-jel kritik sıcaklığından daha yüksek olduğu görülmüştür. Literatürde farklı yöntemlerle yapılan çalışmalarla uyum içerisinde (Nunez-Santiago ve Tecante, 2007; Kara ve diğ., 2003a; 2003b; Morris ve diğ., 1980, Nishinari ve Watase, 1992).

Iota karagenan jellerinin sol-jel ve jel-sol geçişleri farklı tuz çözeltilerinde çalışılmıştır. Ayrıca iota karagenan konsantrasyonundaki değişimin bu geçişler üzerindeki etkisini inceleyebilmek için CaCl_2 konsantrasyonu sabit tutularak deneyler yapılmıştır. KCl ve NaCl tuz çözeltilerindeki iota karagenan jelleri kappa karagenan jelleri ile benzer bir davranış sergileyip sadece koil-çift helis ve çift helis-koil geçişleri gözlenmiştir. Diğer taraftan CaCl_2 ile hazırlanan iota karagenanların ısıtılması ve soğutulması sırasında elde edilen eğriler domain modeli ile açıklanmıştır. Bu modele göre soğutma sırasında yüksek sıcaklık bölgesinde koil-çift helis (c-h) geçişi, düşük sıcaklık bölgesinde ise çift helis-dimer (h-d) geçişi meydana gelmiştir. Sistem ısıtıldığında ise ilk önce dimer-çift helis (d-h) geçişi görülmüş, sıcaklık daha fazla arttırıldığında ise çift helis-koil (h-c) geçişi meydana gelmiştir.

Soğutma sırasında yüksek sıcaklık bölgesindeki düzeltilmiş floresans şiddetindeki azalma, piranin moleküllerinin koil durumundakinden daha fazla sönümlenmesi ile açıklanmıştır. Düşük sıcaklıkta daha rijit bir yapıya ulaşıldığından, piranin molekülleri daha az sönümlenmiştir, bu da I_c 'de artışa neden olmuştur. Düşük sıcaklık bölgesindeki dimerler ısıtıldığında I_c tekrar minimum değerine ulaşır. Isıtma boyunca (d-h) geçişindeki sönümle birlikte bir histerezis gözlenmiştir. Sıcaklık daha fazla düşürüldüğünde ise çift helisler kaybolur ve I_c başlangıçtaki yerine tekrar gelir. (h-c) geçişi koil ortamından dolayı piranin moleküllerinin daha az sönümlenmesine neden olmuştur.

Kritik sıcaklıkları bulabilmek için farklı tuz çözeltileri için elde edilen düzeltilmiş floresans şiddet, I_c eğrilerinin tüm bu geçişler için sıcaklığa göre birinci türevleri alınmıştır ve dimer-çift helis (T_{dh}), çift helis-koil (T_{hc}), koil-çift helis (T_{ch}) ve çift helis-dimer (T_{hd}) kritik sıcaklıkları hesaplanmıştır.

Sol-jel geçişleri için hesaplanan T_{hd} ve T_{ch} kritik sıcaklıklarının jel-sol geçişleri için hesaplanan T_{dh} ve T_{hc} sıcaklık deęerlerinden daha dūşük olduęu grlmūştūr. Bunu ise řu řekilde açıklayabiliriz. Helislerden dimer oluřması daha enerjik olduęundan dūřuk sıcaklık gerektirir, oysa dimerlerin ayrılarak helislere dnūřmesi için daha fazla enerjiye ihtiyaç vardır, bu da yüksek sıcaklıkta gerçekleřir.

Iota karagenanın jelleşmesinde $CaCl_2$ tuzunun $NaCl$ ve KCl gibi tek değerlikli katyonlara sahip olan tuzlara göre daha etkili olduğu grlmūştūr. Iota karagenan konsantrasyonunun ve tuz konsantrasyonlarının arttırılması kritik sıcaklıkların daha yüksek sıcaklıklara ötelenmesine neden olmuştur.

Kappa ve iota karagenan jellerinde, tüm faz geçiş bölgelerinde jel kesrini tanımlayan β kritik üsteli hesaplanmıştır ve $\beta \cong 1$ bulunmuştur. Bu sonuca göre karagenan jellerinin Flory-Stockmayer teorisine uyduğu ve helislerin veya çift helislerin Cayley ağacı şeklinde jel oluşturdukları söylenebilir. Hem saf suda hazırlanan hem de iyonik katkı içeren tüm karagenan örneklerinin aynı evrensellik sınıfında olduğu grlmūştūr.

Sonuçlarımızı benzer sistemlerden elde edilenlerle karşılaştırabiliriz. Polisakkarit gellan gum'ın sol-jel ve jel-sol geçişi dinamik ve statik ışık saçılması yöntemleriyle araştırılmış, cluster mass ve korelasyon uzunluklarına ait kritik üsler γ ve v llmūř ve sırasıyla 1.66 ve 0.88 bulunmuştur. Sonuçların latis sızma modeliyle uyum içerisinde olduğu bulunmuştur (Okamoto ve Vubota, 1996). Elastik modül, t ve korelasyon uzunluğu, γ sol-jel geçiş sıcaklığı civarında agarose jeli için farklı teknikler kullanılarak llmūř sırasıyla 0.8 ve 1.87 sonuçları elde edilmiştir (Fujii ve dię., 2000). Jelatin-su, jelatin-ağır su ve agarose-su sistemlerinde kritik üsler hesaplanmış ve sistemin sızma modeliyle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. Kappa karagenan-su sistemlerinde (zbek ve Pekcan, 2004)ve iota karagenan jellerinde (zbek ve Pekcan, 2006) foton geçirme tekniği kullanılarak hesaplanan kritik s $\beta \cong 1$ olarak bulunmuş ve Flory-Stockmayer teorisile uyumlu olduğu grlmūştūr. Karagenan-akrilamid karışık sistemlerinde kritik s β yüksek karagenan konsantrasyonlarında Flory-Stockmayer teorisile uyumlu çıkmıştır (Aktař ve dię., 2006).

Kararlı durum floresans teknięin kritik sıcaklık ve kritik s belirlemede önemli bir yöntem olduęu grlmūştūr.

- Kuruma deneylerinden elde edilen sonuçlar şu şekildedir:

Kappa ve iota karagenan jelleri kuruma sırasında benzer davranışlar sergilemişlerdir. Floresans şiddet, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} zamanın fonksiyonu olarak takip edilmiştir. Floresans şiddetindeki azalma, kuruma sırasında çift helislerin birbirine yaklaşması ile ışığın düştüğü bölgede yoğunlaşması ve ışığın jelin içine girmesini engellemesi ile açıklanmıştır. Saçılmadaki artış dolayısıyla geçen ışığın şiddetindeki azalma ise karagenan jellerinin kümelenmesi ile fotonun aldığı yol olarak tanımlanan ortalama serbest yoldaki azalmadan kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Kuruma işleminin başlangıç zamanları dışında, floresans şiddet ile geçen ışık şiddetlerinin uygunluğu da görülmüştür.

Floresans şiddet eğrilerinin kuruma zamanına lineer olarak bağlılığı deneysel sonuçlarla iyi bir uyum gösteren Case II difüzyon modelini kullanmamızı sağlamıştır. Case II difüzyonuna dayalı hareketli sınır modeli (moving boundary model) helislerin paketlenmesini gösteren paketlenme sabiti k_0 değerleri hesaplanmıştır.

Farklı sıcaklıklarda kuruma deneyleri gerçekleştirilip elde edilen sonuçlardan paketlenme sabiti, k_0 'un kuruma sıcaklığının artması ile arttığı ve helislerin yüksek sıcaklıklarda daha hızlı paketlendiği görülmüştür. Literatürde kuruma işlemine sıcaklık etkisi üzerine yapılan çalışmalarda, sıcaklığın artması ile jellerin daha hızlı kuruduğunu gösteren çalışmalarla sonuçlarımız uyum içerisindedir (Erdoğan ve Pekcan, 2003).

Kuruma sıcaklığının artması, jel segmentlerinin hareketliliğini (kinetik enerji artışı) ve aynı zamanda çözücünün (suyun) jelden çıkışını arttırmıştır. Böylece elde edilen sonuçlar bizlere gerçekten de kuruma sıcaklığının artışı ile yüksek sıcaklıklarda kuruyan bir jelin kuruma dengesine daha erken ulaştığını göstermiştir. Paketlenme sabitinin sıcaklık ile değişiminden paketlenme enerjisi Arrhenius denklemi kullanılarak her iki karagenan türü için de hesaplanmıştır. Konsantrasyon arttıkça paketlenme enerjilerinin artması, daha sert olan karagenan jellerinin kuruması için daha fazla enerji gereksinimi olduğunu göstermiştir.

Kuruma sürecine konsantrasyonun etkisi incelenirken, her iki karagenan türünde de konsantrasyonun artması ile floresans ölçümlerinden elde edilen paketlenme sabitinin arttığı gözlenmiştir.

Aynı zamanda jellerin kuruması sırasında sıcaklık ve konsantrasyonun etkisi makroskopik ölçümler (gravimetrik ve volumetrik ölçümler) alınarak çalışılmıştır. Jellerin ağırlıklarının ve hacimlerinin lineer azaldığı ve bir denge değerinde sabit kaldığı gözlenmiştir. Bu davranış biçiminin kararlı durum floresans tekniği ile elde edilenlere çok benzer olduğu görülmüştür. Dolayısıyla kararlı durum floresans tekniğinde yapılan benzer işlemler tekrarlanarak k_{0m} ve k_{0v} paketlenme sabitleri hesaplanmıştır. k_{0m} ve k_{0v} paketlenme sabitlerinin kuruma sıcaklığı artarken arttığı, konsantrasyonun artması ile ise azaldığı gözlenmiştir. Benzer şekilde ağırlık ve hacim ölçümlerinden elde edilen paketlenme sabitlerinin sıcaklık ile değişiminden kuruma enerjileri hesaplanmıştır.

Ayrıca jellerin makroskopik (bulk) kurumasının mikroskopik (helis) kurumasından daha erken zamanda tamamlandığı, bulk durumda jelin kuruduğu fakat helislerin paketlenmesi için daha uzun zamana ihtiyacının olduğu gözlenmiştir.

Makroskopik ve mikroskopik sonuçlar karşılaştırıldığında en duyarlı sonuçlar mikroskopik ölçümlerle, floresans teknik kullanılarak elde edilenlerdir. Çünkü bu veriler doğrudan jelin mikro yapısı ile ilgilidir ve floresans molekül yardımıyla jelin kuruması esnasında helislerin bağlanması gözlenmiştir. Oysa makroskopik ölçümler ile sistemin bulk davranışı ölçülebilmektedir.

Floresans teknik çevresel şartlara oldukça hassas olduğu için, helislerin paketlenmesi işlemlerinin çalışılması için bu tekniğin kullanılması önerilebilir. Kuruma işleminin floresans metoduyla izlenmesi, periyodik örnekleme veya tartım, sürekli tartım ve duraklamalı tartım gibi diğer klasik yöntemlerle karşılaştırıldığında oldukça yenidir (Kemp ve diğ., 2001). Bütün bu klasik yöntemlerin, kuruyan örneği bir şekilde tahrip ederek üstel kuruma eğrileri meydana getirdiği söylenebilir. Jel örneklerinin ağırlıklarının ölçülmesi, kuruma işlemi sırasında yapının yeniden organize olması hakkında hiçbir bilgi sunmamaktadır. Ancak, floresans teknik tahribatsız bir yöntem olup kuruyan örneğin yapısal organizasyonun sağlanmasında son derece kuvvetlidir.

- Şişme deneylerinden elde edilen sonuçlar şu şekilde sıralayabiliriz:

Şişme sürecine sıcaklık etkisi κ ve ι karagenan jellerinin su buharında şişirilmesi ile çalışılmıştır. Karagenan jellerinin şişmesi sırasında floresans şiddet, I ve saçılan ışık şiddeti, I_{sc} zamanın fonksiyonu olarak kaydedilmiştir. Şişme işlemi süresince floresans şiddette gözlenen artış bulanıklıktaki azalmadan kaynaklanmıştır. Jel şişerken, çözücünün jel içerisine difuzyonu ve aralardaki boşlukları doldurması

ile birbirinden uzaklaşmakta ve ışığın saçılmaya uğramadan gideceği yol miktarını arttırmaktadır. Böylece şişme boyunca ışığın daha az saçıldığı görülmüştür.

Karagenan jellerinin şişmesi sırasında, gelen ışık yönündeki jelin kalınlığının jelin çapından daha çok artması gelen ışık yönünde piraninlerin sayısının sabit kaldığı şeklinde yorumlanmıştır. Su buharı altında şişen karagenan jellerinde bu sonuçları açıklayabilmek için Li-Tanaka modeli kullanılmıştır.

Farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen şişme deneylerinden elde edilen sonuçlardan şişme sıcaklığının artması ile kooperatif difüzyon katsayısı, D_c 'nin arttığı ve şişme zaman sabiti, τ_c 'nin azaldığı görülmüştür. Sıcaklık arttıkça helislerin sahip oldukları ısı enerjisinin artması nedeniyle helis yapıların su tutma yetenekleri artmıştır bu da difüzyon katsayısının artmasına neden olmuştur. Düşük sıcaklıklar, jelin helis yapısını daha az aktive edeceğinden, tümüyle aktive olup şişme dengesini yakalayan jellerin gözlemlenmesi daha uzun sürede gerçekleşmiştir. Kooperatif difüzyon katsayısının sıcaklık ile değişiminden şişme enerjileri Arrhenius bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır.

Şişme sürecine konsantrasyonun etkisi, hem kappa hem de iota karagenan jelleri için çalışılmış ve her iki karagenan türünde de konsantrasyonun artması ile difüzyon katsayısının azaldığı ve şişme zaman sabitinin arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyonu az olan jel daha gevşek bir yapıya sahip olduğundan daha erken şişme dengesine ulaşmıştır. Iota karagenan miktarı sabit tutulup CaCl_2 oranı değiştirildiğinde artan iyonik katkı nedeniyle, çift helis yapıları arasındaki iyonik bağlar, jeli daha esnek ve sert hale getirmesi sonucunda çözücünün kurutulan jelin içine girme hızını yavaşlatmıştır. Daha önceden foton geçirme tekniği ile karagenan jellerinin suyun içerisinde şişme süreçleri incelenmiş ve su içerisinde şişen karagenan jellerinin, su buharında şişen karagenan jellerine göre daha erken şişme dengesine ulaştığı görülmüştür. Su buharında şişen karagenan jellerinin difüzyon katsayıları $10^{-7}(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$ mertebesinde iken suda şişen jellerin difüzyon katsayıları $10^{-5}(\text{cm}^2\text{s}^{-1})$ mertebesinde bulunmuştur (Kara ve diğ., 2003c; 2003d).

Bu tez çalışmasında kullanılan floresans tekniğinin ve sıcaklık ölçümlerinin karagenan jellerinin mikro yapılarını incelemede etkili ve kullanışlı bir yöntem olduğu sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Aktaş, D.K., Evingür, G.A. and Pekcan, Ö.,** 2006. Universal behavior of gel formation from acrylamide- carrageenan mixture around the gel point: A fluorescence study, *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, **24**, 83-90.
- Almdal, K., Dyre, J., Hvidt, S. and Kramer, O.,** 1993. Towards a phenomenological definition of the term gel, *Polymer Gels and Networks*, **1**, 5-17.
- Amiya, T. and Tanaka, T.,** 1987. Phase transitions in crosslinked gels of natural polymers, *Macromolecules*, **20**, 1162-1164.
- Bastide, J., Duplessix, R. and Picot C.,** 1984. Small angle neutron scattering and light spectroscopy investigation of polystyrene gels under osmotic deswelling, *Macromolecules*, **17**, 83-93.
- Birks, J.B.,** 1965. Photophysics of aromatic molecules, Wiley, London.
- Chen, C., Liao, M-L. and Dunstan, D.E.,** 2002. The rheology of K^+ - κ -carrageenan as a weak gel, *Carbohydrate Polymers*, **50**, 109-116.
- Chronakis, I.S., Doublier J-L., and Piculell, L.,** 2000. Viscoelastic properties for kappa- and iota- carrageenan in aqueous NaI from the liquid-like to the solid-like behaviour, *International Journal of Biological Macromolecules*, **28**, 1-14.
- Coumans, W.J.,** 2000. Models for drying kinetics based on drying curves of slabs, *Chemical Engineering and Processing*, **39**, 53-68.
- Crank, J.,** 1964. The mathematics of diffusion, Oxford University Press, London, Chapter 1, 5.
- Croguennoc, P., Meunier, V., Durand, D. and Nicolia, T.,** 2000. Characterization of semidilute κ -carrageenan solutions, *Macromolecules*, **33**, 7471-7474.
- De Gennes, P.G.,** 1979. Scaling Concepts in Polymer Physics, Cornell University Press, Itaca, NY.
- Dusek, K. and Patterson, D.,** 1968. A transition in swollen polymer networks induced by intramolecular condensation, *Journal of Polymer Science, Part A2*, **6**, 1209-1216.
- Enscore, D.J., Hofenberg, H.B. and Stannett, V.T.,** 1977. Effect of particle size on mechanism controlling normal-hexane sorption in glassy polystyrene microsphere, *Polymer*, **18**, 793-800.
- Erdoğan, M. and Pekcan, Ö.,** 2003. Swelling of heterogels in good solvents; a fast transient fluorescence study, *Polymer*, **44**, 2129-2136.

- Erdoğan, M. and Pekcan, Ö.**, 2004. Fast transient fluorescence method for measuring swelling and drying activation energies of a polystyrene gel, *Polymer*, **45**, 2551-2558.
- Erdoğan, M. and Pekcan, Ö.**, 2006. Reordering of polystyrene gel due to multiple swelling in organic vapor - Fast transient fluorescence technique study, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **181**, 394-400.
- Flory, P.J.**, 1941. Molecular size distribution in three dimensional polymers. I. Gelation, *Journal of the American Chemical Society*, **63**, 3083-3090.
- Flory, P.J.**, 1942. Thermodynamics of High Polymer Solutions, *Journal of Chemical Physics*, **10**, 51-61.
- Fujii, T., Yano, T., Kumagai, H. and Miyauchi, O.**, 2000. Scaling analysis on elasticity of agarose gel near the sol-gel transition temperature, *Food Hydrocolloids*, **14**, 359.
- Geissler, E., Hecht, A.M., Horkay, F. and Zrinyi, M.**, 1988. Compressional modulus on swollen polyacrylamide networks, *Macromolecules*, **21**, 2594-2599.
- Grasdalen, H. and Smids, O.** 1981. Iodide specific formation of kappa carrageenan single helices – I – 127 NMR Spectroscopic evidence for selective site binding of iodide anions in the ordered conformation, *Macromolecules*, **14**, 1842-1845.
- Guo, J-H., Skinner, G.W., Harcum, W.W. and Barnum, P.E.**, 1998. Pharmaceutical applications of naturally occurring water-soluble polymers, *Pharmaceutical Science & Technology Today*, **1**, 254-261.
- Güney, O., Yılmaz, Y. and Pekcan, Ö.**, 2002. Metal ion templated chemosensor for metal ions based on fluorescence quenching, *Sensors and Actuators B-Chemical*, **85**, 86-89.
- Hawladar, M.N.A., Ho, J.C. and Qing, Z.**, 1999. A mathematical model for drying of shrinking materials, *Drying Technology*, **17**, 27-47.
- Hermansson, A.-M., Eriksson, E. and Jordansson, E.**, 1991. Effects of potassium, sodium and calcium on the microstructure and rheological behaviour of kappa-carrageenan gels, *Carbohydrate Polymers*, **16**, 297-320.
- Hirokawa, Y., Tanaka, T.**, 1984. Volume phase transition in nonionic gel, *Journal of Chemical Physics*, **81**, 679-6380.
- Hirotsu, S., Hirokawa, Y., Tanaka, T.**, 1987. Volume phase transitions of ionized n-isopropylacrylamide gels, *Advances in Polymer Science*, **87**, 1392-1395.
- Huggins, M.L.**, 1942. The viscosity of dilute solutions of long-chain molecules. IV. Dependence on concentration, *Journal of the American Chemical Society*, **64**, 2716-2718.
- Ikeda, S., Morris, V.J. and Nishinari, K.**, 2001. Microstructure of aggregated and nonaggregated κ -carrageenan helices visualized by atomic force microscopy, *Biomacromolecules*, **2**, 1331-1337.

- Ilavsky, M.**, 1982. Phase transition in swollen gels. 2. Effect of charge concentration on the collapse and mechanical behavior of polyacrylamide networks, *Macromolecules*, **15**, 782-788.
- Kara, S., Arda, E., Kavzak, B. and Pekcan, Ö.**, 2006. Phase transitions of kappa-Carrageenan gels in various types of salts, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 3008-3016.
- Kara, S., Arda, E. and Pekcan, Ö.**, 2005. Molecular recognition during sol-gel and gel-sol transition of kappa-iota carrageenan mixtures, *Phase Transitions*, **78**, 915-926.
- Kara, S., Arda, E. and Pekcan, Ö.**, 2007. Monovalent and divalent cation effects on phase transitions of iota-carrageenan, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **22**, 42-61.
- Kara, S. and Pekcan, Ö.**, 2000. Lattice heterogeneities at various crosslinker contents - a gel swelling study, *Polymer*, **41**, 8735-8739.
- Kara, S. and Pekcan, Ö.**, 2005. Photon transmission study on conformational ordering of iota-carrageenan in CaCl₂ solution, *Journal of Biomolecular Structure & Dynamics*, **22**, 747-754.
- Kara, S., Tamerler, C., Arda, E. and Pekcan, Ö.**, 2003d. Photon transmission study on swelling of κ -carrageenan gels prepared in various concentrations, *International Journal of Biological Macromolecules*, **33**, 235-243.
- Kara, S., Tamerler, C., Bermek, H. and Pekcan, Ö.**, 2003a. Cation effect on sol-gel and gel-sol transitions of κ -carrageenan-water system, *International Journal of Biological Macromolecules*, **31**, 177-185.
- Kara, S., Tamerler, C., Bermek, H. and Pekcan, Ö.**, 2003b. Hysteresis during sol-gel and gel-sol phase transitions of kappa carrageenan: A photon transmission study, *Journal of Bioactive Compatible Polymers*, **18**, 33-44.
- Kara, S., Tamerler, C. and Pekcan, Ö.**, 2003c. Cation effects on swelling of κ -carrageenan: A photon transmission study, *Biopolymers*, **70**, 240-251.
- Kaya, D., Pekcan, Ö. and Yilmaz, Y.**, 2004. Direct test of the critical exponents at the sol-gel transition, *Physical Review E*, **69**, 16117.
- Kemp, I.C., Fyhr, B.C., Laurent, S., Roques, M.A., Groenewold, C.E., Tsotsas, E., Sereno, A.A., Bonazzi, C.B., Bimbenet, J.J. and Kind, M.**, 2001. Methods for Processing Experimental Drying Kinetics Data. *Drying Technology*, **19(1)**, 15-34.
- Lai, V.M.F., Wong, P.A. and Lii, C.-Y.**, 2000. Effects of cation properties on sol-gel transition and gel properties of κ -carrageenan, *Journal of Food Science*, **65**, 1332-1337.
- Li, Y. and Tanaka, T.**, 1989, Study of the universality class of the gel network system, *Journal of Chemical Physics*, **90**, 5161-5166.
- Li, Y. and Tanaka, T.**, 1990. Kinetics of swelling and shrinking of gels, *Journal of Chemical Physics*, **92(2)**, 1365-1371.

- Mamada, A., Tanaka, T., Kungwatchakun, D. and Irie, M.**, 1990. Photoinduced phase transition of gels, *Macromolecules*, **23**, 1517-1519.
- Mangione, M.R., Giacomazza, D., Bulone, D., Martrana, V., Cavallaro, G. and San Biagio, P.L.**, 2005. K^+ and Na^+ on the gelation properties of κ -carrageenan, *Biophysical Chemistry*, **113**, 129-135.
- Mangione, M.R., Giacomazza, D., Bulone, D., Martrana, V. and San Biagio, P.L.**, 2003. Thermoreversible gelation of κ -carrageenan: relation between conformational transition and aggregation, *Biophysical Chemistry*, **104**, 95-105.
- Michel, A-S., Mestdagh, M.M. and Axelos, M.A.V.**, 1997. Physico-chemical properties of carrageenan gels in presence of various cations., *International Journal of Biological Macromolecules*, **21**, 195-200.
- Miller, E.**, 2002. Investigation of drying silica gel by fluorescence methods, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **152**, 249-257.
- Morris, E.R., Rees, D.A. and Robinson, G.**, 1980. Cation-specific aggregation of carrageenan helices: domain model of polymer gel structure, *Journal of Molecular Biology*, **138**, 349-362.
- Nilsson, S. and Piculell, L.**, 1991. Helix-coil transition of ionic polysaccharides analyzed within the poisson-boltzmann cell model. 4. Effects of site-specific counterion binding, *Macromolecules*, **24**, 3804-3811.
- Nunez-Santiago, M.C. and Tecante A.**, 2007. Rheological and calorimetric study of the sol-gel transition of κ -carrageenan, *Carbohydrate Polymers*, **69**, 763-773.
- Okamoto, T. and Vubota, K.**, 1996. Sol-gel transition of polysaccharide gum, *Carbohydrate Polymers*, **30**, 149.
- Otake, K., Iromata, H., Kenno, M. and Saito, S.**, 1990. Thermal analysis of the volume phase transition with n-isopropylacrylamide gels, *Macromolecules*, **23**, 283-289.
- Özbek, H. and Pekcan, Ö.**, 2004. Critical exponents of thermal phase transitions in κ -carrageenan-water system, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, **676**, 19-27.
- Özbek, H. and Pekcan, Ö.**, 2006. Critical behavior of thermal phase transitions of iota-carrageenan in $CaCl_2$ solution, *Physica A*, **367**, 69-78.
- Pekcan, Ö. and Erdoğan, M.**, 2003. Drying of heterogels swollen in organic vapor , *Composite Interfaces*, **10**, 547-566.
- Pekcan, Ö. and Kara, S.**, 2001a. Drying of heterogeneous hydrogels formed with various water contents: A photon transmission study, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 1994-1951.
- Pekcan, Ö. and Kara, S.**, 2001b. Photon transmission technique for monitoring swelling of acrylamide gels formed with various crosslinker contents, *Polymer*, **42**, 10045-10053.

- Pekcan, Ö. and Kara, S.,** 2005. Cation effect on thermal transition of iota-carrageenan: a photon transmission study, *Journal of Biomaterials Science- Polymer Edition*, **16**, 317-333.
- Pekcan, Ö., Kaya, D. and Erdoğan, M.,** 2000. Fast transient fluorescence technique for monitoring swelling of poly(methyl methacrylate) gels, *Polymer*, **41**, 4915-4921.
- Pekcan, O., Yilmaz, Y. and Okay, O.,** 1994. Fluorescence technique for studying the sol gel transition in the free radical cross-linking copolymerization of methyl-methacrylate and ethylene-glycol dimethacrylate, *Chemical Physics Letters*, **229**, 537-540.
- Pekcan, O., Yilmaz, Y. and Okay, O.,** 1997. Real time monitoring of polymerization rate of methyl methacrylate using fluorescence probe, *Polymer*, **38**, 1693-1698.
- Pelletier, E., Viebke, C., Meadows, J. and Williams, P.A.,** 2001. Solution rheology of κ -carrageenan in the ordered and disordered conformations, *Biomacromolecules*, **2**, 946-951.
- Peters, A. and Candau, S.J.,** 1986. Kinetics of swelling of polyacrylamide gels, *Macromolecules*, **19**, 1952-1955.
- Peters, A. and Candau, S.J.,** 1988. Kinetics of swelling of spherical and cylindrical gels, *Macromolecules*, **21**, 2278-2282.
- Plashchina, I.G., Grinberg, N.V., Braudo, E.E. and Tolstoguzov, V.B.,** 1980. Viscoelastic properties of chi-carrageenan gels, *Colloid and Polymer Science*, **258**, 939-943.
- Plashchina, I.G., Muratalieva, I.R., Braudo, E.E. and Tolstoguzov, V.B.,** 1986. Studies of the gel formation of κ -carrageenan above the coil-helix transition temperature range, *Carbohydrate Polymers*, **6**, 15-34.
- Ramakrishnan, S. and Prud'homme, R.K.,** 2000. Effect of solvent quality and ions on the rheology and gelation of κ -carrageenan, *Journal of Rheology*, **44**, 885-896.
- Ricka, J. and Tanaka, T.,** 1984. Swelling of ionic gels: quantitative performance of the Donnan Theory, *Macromolecules*, **17**, 2916-2921.
- Rochas, C. and Rinaudo, M.,** 1980. Activity coefficients of counterions and conformation in kappa-carrageenan systems, *Biopolymers*, **19**, 1675-1687.
- Rochas, C. and Rinaudo, M.,** 1981. Investigations on aqueous solution properties of κ -carrageenan, *ACS Symposium Series*, **150**, 123-132.
- Rochas, C. and Rinaudo, M.,** 1982. Calorimetric determination of the conformational transition of kappa carrageenan, *Carbohydrate Research*, **105**, 227-236.
- Roques, M.A., Zagrouba, F. and Sobral, P.D.,** 1994. Modelization Principle for Drying of Gels. *Drying Technology*, **12(6)** 1245-1262.
- Sahimi, M.,** 1994. Application of Percolation Theory, Taylor and Francis, London.

- Serrano, B., Levenfeld, B., Bravo, J. and Baselga, J.,** 1996. Studies of polymerization of acrylic monomers using luminescence probes and differential scanning calorimetry, *Polymer Engineering and Science*, **36**, 175-181.
- Shibayama, M. and Tanaka, T.,** 1993. Volume phase transition and related phenomena of polymer gels, *Advances in Polymer Science*, **109**, 1-62.
- Siegel, R.A. and Firestone, B.A.,** 1988. pH-Dependent equilibrium swelling properties of hydrophobic polyelectrolyte copolymer gels, *Macromolecules*, **21**, 3254-3259.
- Stanley, H.E.,** 1971. Introduction to phase transitions and critical phenomena. Clarendon Press.
- Stauffer, D. and Aharony, A.** 1994. Introduction to percolation theory. Taylor and Francis, London.
- Stephen, A.M.,** 1995. Gelling Carrageenans in Food polysaccharides and their applications, Marcel Dekker, New York, 205-244.
- Stockmayer, W.H.,** 1943. Theory of molecular size distribution and gel formation in branched-chain polymers, *The Journal of Chemical Physics*, **11**, 45-55.
- Sugiyama, M., Yuasa, C., Hara, K., Hiramatsu, N., Nakamura, A., Hayakawa, Y. and Maeda, Y.,** 1998. Structural change of κ -carrageenan gel near sol-gel state transition point, *Physica B*, **241-243**, 999-1001.
- Suzuki, A. and Tanaka T.,** 1990. Phase transition in polymer gels induced by visible light, *Nature*, **346**, 345-347.
- Tanaka, T.,** 1978. Collapse of Gels and critical endpoint, *Physical Review Letters*, **40**, 820-823.
- Tanaka, T.,** 1981. Gels, *Scientific American*, **244**, 124-138.
- Tanaka T. and Fillmore D.J.,** 1979. Kinetics of swelling of gels, *The Journal of Chemical Physics*, **70**, 1214 – 1218.
- Tanaka, T., Fillmore, D.J., Sun, S-T, Nishio, I., Swislow, G. and Shah, A.,** 1980. Phase transitions in ionic gels, *Physical Review Letters*, **45**, 1636-1639.
- Tanaka, T., Hocker, L.O. and Benedek, G.B.,** 1973. Spectrum of light scattered from viscoelastic gel, *The Journal of Chemical Physics*, **59**, 5151-5159.
- Tanaka, T., Nishio, I, Sun, S-T. and Ueno-Nishio, S.,** 1982. Collapse of gels in an electric field, *Science*, **218**, 467-469.
- Tarı, Ö., Kara, S. and Pekcan, Ö.,** 2008a. Critical exponents of kappa carrageenan in the coil-helix and helix-coil hysteresis loops, *Journal of Molecular Structure* (kabul edildi).
- Tarı, Ö., Kara, S. and Pekcan, Ö.,** 2008c. Thermal phase transitions of iota carrageenan in CaCl₂ solutions: A fluorescence study, *Food Hydrocolloids* (submitted).

- Tarı, Ö., Kara, S. and Pekcan, Ö.,** 2008d. Study of thermal phase transitions in iota carrageenan gels via fluorescence technique, *Journal of Physics* (submitted).
- Tarı, Ö. and Pekcan, Ö.,** 2007. Swelling activation energy of κ -carrageenan in its gel state: A fluorescence study, *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 4164-4168.
- Tarı, Ö. and Pekcan, Ö.,** 2008b. Study of drying of kappa-carrageenan gel at various temperatures using fluorescence technique, *Drying Technology*, **26**, 101-107.
- Tarı, Ö. and Pekcan, Ö.,** 2008e. Fluorescence study on drying of iota carrageenan gels at different temperatures prepared with various CaCl_2 content, *Polymer Bulletin* (submitted).
- Tarı, Ö. and Pekcan, Ö.,** 2008f. Swelling of iota-carrageenan gels prepared with various CaCl_2 content: A fluorescence study, *E-Polymers*, article no:001.
- Te Nijenhuis, K.,** 1997. Thermoreversible Networks, *Advances in Polymer Science*, **130**, 1-252.
- Thomas, W.R.,** 1999. 'Carrageenan', in Thickening and Gelling Agents for Food, edited by A. Imeson, Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg, Maryland, 45-59.
- Tüzel, E., Özmetin, M., Yılmaz, Y. and Pekcan, Ö.,** 2000. A new critical point and time dependence of bond percolation probability in gel sol transition: A Monte Carlo study in two dimensions, *European Polymer Journal*, **36**, 727-733.
- Tye, R.J.,** 1989. Industrial and non-food uses of carrageenan, *Carbohydrate Polymers*, **10**, 259-280.
- Valeur, B.,** 2001, Molecular fluorescence principles and applications, Wiley-VCH, Chapter 1, 2, 3, 4.
- Van de Velde, F., Rollema, H.S., Grinberg, N.V., Burova, T.V., Grinberg, V.Y. and Tromp, R.H.,** 2002. Coil-helix transition of ι -carrageenan as a function of chain regularity, *Biopolymers*, **65**, 299-312.
- Viebke, C., Piculell, L. and Nilsson, S.,** 1994. On the mechanism of gelation of helix-forming biopolymers, *Macromolecules*, **27**, 4160-4166.
- Wu, C. and Yan, C.Y.,** 1994. Studies of the swelling and drying kinetics of thin gelatin gel films by in situ interferometry, *Macromolecules*, **27**, 4516-4520.
- Yılmaz, Y. and Alemdar, A.,** 2005. Fluor-surfactant as a tool both controlling and measuring the size of the aoganoclay aggregates, *Applied Clay Science*, **30**, 154-164.
- Yılmaz, Y. and Pekcan, Ö.,** 1998. In situ fluorescence experiments to study swelling and slow release kinetics of disc-shaped poly(methyl methacrylate) gels made at various crosslinker densities, *Polymer*, **39**, 5351-5357.

- Yuguchi, Y., Thuy, T.T.T., Urakawa, H. and Kajiware, K.**, 2002. Structural characteristics of carrageenan gels: temperature and concentration dependence, *Food Hydrocolloids*, **16**, 515-522.
- Yuguchi, Y., Urakawa, H. and Kajiware, K.**, 2003. Structural characteristics of carrageenan gels: various types of counter ions, *Food Hydrocolloids*, **17**, 481-485.
- Yuryev, V.P., Blumenfeld, A.L., Braudo, E.E. and Tolstoguzov, V.B.**, 1991. Interaction of sodium and potassium ions with κ -carrageenan, *Colloid & Polymer Science*, **269**, 850-854.
- Zrinyi, M., Rotsa, J. and Horkay, F.**, 1993. Studies on the swelling and shrinking kinetics of chemically crosslinked disk-shaped poly(vinyl acetate) gels, *Macromolecules*, **26**, 3097-3102.

EKLER

EK A : Jellerde Şişme Kinetiği (Li-Tanaka Modeli)

EK A

Bir çözücü içerisinde bulunan jel ağının hareket denklemi eşitlik (A.1) ile ifade edilmektedir.

$$f \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{\sigma} \quad (\text{A.1})$$

Burada $\vec{u}$ ağ örgüde bir noktanın denge konumuna göre yerdeğiştirme vektörü, f polimer ile çözücü arasındaki viskoz etkileşmeyi tanımlayan sürtünme katsayısı ve $\vec{\sigma}$ zor tensörü olarak ifade edilmektedir. Herhangi bir şekilde zorlanan bir ortam için serbest enerji ifadesi,

$$F(\vec{r}) = \frac{1}{2} K (\vec{\nabla} \cdot \vec{u})^2 + \frac{1}{2} \mu (u_{ik} - \frac{1}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \delta_{ik})^2 \quad (\text{A.2})$$

şeklinde verilmektedir. Burada K ve μ sırasıyla bulk ve kesme modüllerini temsil etmektedir. u_{ik} , zorlanma tensörü

$$u_{ik} \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_k}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_k} \right) \quad (\text{A.3})$$

olarak verilmektedir. Zor tensörü σ_{ik} ,

$$\sigma_{ik} = \frac{\partial F}{\partial u_{ik}} = K \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \delta_{ik} + 2\mu (u_{ik} - \frac{1}{3} \vec{\nabla} \cdot \vec{u} \delta_{ik}) \quad (\text{A.4})$$

şeklinde tanımlanır. Eşitlik (A.4) eşitlik (A.1) içerisine yerleştirilirse,

$$f \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = (K + \frac{1}{3} \mu) \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) + \mu \vec{\nabla}^2 \vec{u} \quad (\text{A.5})$$

elde edilmektedir. $\vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) = \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \vec{\nabla}^2 \vec{u}$ özdeşliği kullanılarak A.5 eşitliği

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \frac{(K + \frac{4}{3} \mu)}{f} \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \frac{\mu}{f} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) \quad (\text{A.6})$$

şeklinde yazılabilir. Burada $D = (K + 4\mu / 3) / f$ olacak şekilde kolektif difüzyon ifadesini tanımlarsak Eşitlik (A.6),

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = D \vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - \frac{\mu}{f} \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u}) \quad (\text{A.7})$$

eşitliğine dönüşmektedir.

Sonsuz uzunlukta bir silindir için radyal doğrultudaki şişme oranı silindirik koordinatlarda ϕ açısından bağımsız olacağından yerdeğiştirme vektörü $\vec{u}$,

$$\vec{u} = u_r(r, t) \hat{r} + u_z(z, t) \hat{z} \quad (\text{A.8})$$

şeklinde ifade edilmektedir. Böylece eşitlik (A.7) içerisindeki ikinci terim sıfır olur ve saf difüzyon denklemini elde edilmiş olur.

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) \quad (\text{A.9})$$

(A.8) ve (A.9) eşitlikleri geniş disk jeller içinde geçerliliğini korumaktadır. Silindirik koordinatlarda,

$$\vec{\nabla} = \frac{\partial}{\partial r} \vec{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \phi} \hat{\phi} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z} \quad (\text{A.10})$$

ve

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) + \frac{1}{r} \frac{\partial u_\phi}{\partial \phi} + \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{A.11})$$

şeklindedir.

Sonsuz uzunluktaki silindir jel için yerdeğiştirme vektörünün ϕ açısından bağımsız olduğu varsayıldığından

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} \quad (\text{A.12})$$

olarak yazılabilir. Eşitlik (A.9)'un sağ tarafındaki kısım

$$\begin{aligned} \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) &= \left(\frac{\partial}{\partial r} \hat{r} + \frac{\partial}{\partial z} \hat{z} \right) \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) + \frac{\partial u_z}{\partial z} \right] \\ \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) &= \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) \right] \hat{r} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \hat{z} \end{aligned} \quad (\text{A.13})$$

şeklini alır. Böylece eşitlik (A.9) silindirik koordinatlarda

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) \right] \hat{r} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \hat{z} \quad (\text{A.14})$$

olarak yazılabilir. Diğer taraftan eşitlik (A.8) zamana göre türetilirse,

$$\frac{1}{D} \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \frac{1}{D} \frac{\partial u_r}{\partial t} \hat{r} + \frac{1}{D} \frac{\partial u_z}{\partial t} \hat{z} \quad (\text{A.15})$$

elde edilmektedir. Son iki eşitlikten karşılıklı bileşenler eşitlenirse

$$\frac{1}{D} \frac{\partial u_r}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial r} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (ru_r) \right] \quad (\text{A.16})$$

eşitliği elde edilmektedir. (A.16) nolu eşitlik

$$\frac{1}{D} \frac{\partial u_r}{\partial t} - \frac{\partial^2 u_r}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial u_r}{\partial r} + \frac{u_r}{r^2} = 0 \quad (\text{A.17})$$

şeklinde tekrar düzenlenebilir. Elde edilen bu diferansiyel denklem değişkenlere ayırma metoduyla çözülebilir. $u_r(r, t) = R(r)T(t)$ olarak zaman ve radyal kısımlardan oluşan iki fonksiyon çarpımı şeklinde tanımlanabilir. Böylece (A.17)

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} - \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{1}{Rr} \frac{dR}{dr} + \frac{1}{r^2} = 0 \quad (\text{A.18})$$

halini alır. Soldaki ilk terim sadece zamana bağlı olduğundan

$$\frac{1}{D} \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} = -q^2 \quad (\text{A.19})$$

olarak yazılabilir. Burada q değişkenlere ayırma sabiti olarak adlandırılır. Böylece radyal kısım

$$-q^2 - \frac{1}{R} \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{1}{Rr} \frac{dR}{dr} + \frac{1}{r^2} = 0 \quad (\text{A.20})$$

olarak yazılmaktadır. Zamana bağlı kısmının çözümü

$$T(t) \propto \exp(-Dq^2 t) \quad (\text{A.21})$$

şeklindedir. Radyal kısma bağlı diferansiyel denklem $r^2 R$ ile çarpılıp tekrar düzenlenirse

$$r^2 \frac{d^2 R}{dr^2} + r \frac{dR}{dr} + [q^2 r^2 - 1]R = 0 \quad (\text{A.22})$$

$$\frac{d^2 R}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dR}{dr} + \left[q^2 - \frac{1}{r^2} \right] R = 0 \quad (\text{A.23})$$

ifadesi elde edilmektedir. (A.23) eşitliğinin çözümü Frobenius metodu ile bulunabilir ve

$$R(r, s) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+s} \quad (\text{A.24})$$

olarak önerilebilir.

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dr} &= \sum_{n=0}^{\infty} (n+s) a_n r^{n+s-1} \\ \frac{d^2 R}{dr^2} &= \sum_{n=0}^{\infty} (n+s)(n+s-1) a_n r^{n+s-2} \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

Eşitlik (A.24) ve (A.25) eşitlik (A.23) içerisinde yazılırsa

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+s)(n+s-1) a_n r^{n+s-2} + \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} (n+s) a_n r^{n+s-1} + \left[q^2 - \frac{1}{r^2} \right] \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+s} = 0$$

elde edilir. Bu eşitlik r^{-2} ile bölünürse

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+s)(n+s-1) a_n r^{n+s} + \sum_{n=0}^{\infty} (n+s) a_n r^{n+s} + q^2 \sum_{n=0}^{\infty} a_{n-2} r^{n+s-2} - \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+s} = 0$$

eşitliği elde edilir ve q^2 terimi için $n-2 \rightarrow n$ dönüşümü ile

$$\sum_{n=0}^{\infty} (n+s)(n+s-1)a_n r^{n+s} + \sum_{n=0}^{\infty} (n+s)a_n r^{n+s} + q^2 \sum_{n=2}^{\infty} a_{n-2} r^{n+s} - \sum_{n=0}^{\infty} a_n r^{n+s} = 0 \quad (\text{A.26})$$

eşitliği yazılmaktadır. Eşitlik (A.26) içinde tüm toplam ifadesi n=2 den başlatılırsa

$$a_0 r^s [s^2 - 1] + a_1 r^{s+1} [s(s+2)] + \sum_{n=2}^{\infty} [(n+s)(n+s-1) + (n+s) - 1] a_n + q^2 a_{n-2} r^{n+s} = 0 \quad (\text{A.27})$$

eşitliği elde edilir. Böylece,

$$s^2 - 1 = 0 \quad (\text{A.28})$$

eşitliğinden birbirinden bağımsız, $s = \pm 1$ için çözüm elde edilir. Diğer taraftan

$$s(s+2)a_1 = 0 \quad (\text{A.29})$$

sağlanması için s sıfırdan farklı olduğu için $a_1 = 0$ olmak zorundadır. Bu nedenle $a_0 \neq 0$, $s = 1$ ve $a_1 = 0$ için tekrarlama bağlantısı

$$[(n+1)(n+1-1) + (n+1) - 1] a_n + q^2 a_{n-2} = 0$$

$$[(n+1)n + n] a_n + q^2 a_{n-2} = 0$$

$$n(n+2)a_n = -q^2 a_{n-2}$$

$$a_n = -\frac{q^2}{n(n+2)} a_{n-2} \quad (n \geq 2) \quad (\text{A.30})$$

elde edilmektedir. Bu ifadeden n değerleri için genel bir ifade türetilcektir. Böylece

n=2 için,

$$a_2 = -\frac{q^2}{2.4} a_0 = -\frac{q^2}{2^2 1! 2} a_0$$

n=4 için,

$$a_4 = -\frac{q^2}{4.6} a_2 = \frac{q^4}{2.4.4.6} a_0 = \frac{q^4}{2^4 .2! 2.3} a_0$$

n=6 için,

$$a_6 = -\frac{q^2}{6.8} a_4 = -\frac{q^6}{2.4.4.6.6.8} a_0 = -\frac{q^6}{2^6 .3! 2.3.4} a_0$$

$$a_{2n} = (-1)^n \frac{q^{2n} a_0}{2^{2n} n! 2.3.4.....(n+1)} \quad (\text{A.31})$$

genel ifadesi elde edilmektedir. Burada, $2.3.4.5...(n+1) = \frac{(n+1)!}{1}$ olduğundan eşitlik

(A.31) tekrar düzenlenirse,

$$a_{2n} = (-1)^n \frac{q^{2n} a_0}{2^{2n} n! (n+1)!} \quad (\text{A.32})$$

eşitliğine ulaşılır. $a_1 = 0$ olarak bulunduğu için

$$a_1 = 0 = a_3 = \dots = a_{2n+1} = 0 \quad (\text{A.33})$$

olarak bulunur. Böylece, $s = 1$ olmak üzere $R(r, s)$ serisi tekrar düzenlenirse

$$R(r, 1) = R(r) = \sum_{n=0}^{\infty} a_{2n} r^{2n+1}$$

$$R(r) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n a_0 \frac{1}{q 2^{2n} n! (n+1)!} (qr)^{2n+1} \quad (\text{A.34})$$

elde edilir. Bu çözüm keyfi bir a_0 değeri için bir çözüm oluşturmaktadır. $a_0 = \frac{q}{2}$ seçilirse birinci dereceden Bessel fonksiyonu $J_1(qr)$ çözümleri elde edilir.

$$J_1(qr) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{1}{n! (n+1)!} \left(\frac{qr}{2} \right)^{2n+1} \quad (\text{A.35})$$

Yukarıdaki denklemdeki sonsuz seriler, tüm r değerleri için yakınsak olacaktır. Böylece $R(r) = J_1(qr)$ olur. Radyal kısımdan elde edilen bu çözüm ile zamana bağlı kısımdan elde edilen çözüm birleştirilirse,

$$u_r(r, t) = R(r)T(t)$$

$$u_r(r, t) \propto \exp(-Dq^2 t) J_1(qr)$$

şeklinde yazılabilir. Tüm zaman değerleri için $u_r(a, t) = 0$ sınır şartı kullanılarak $J_1(qa) = 0$ yazılır. Bu denklemin kökleri α_n 'lerdir. Böylece

$$u_r(r, t) = \sum A_n \exp(-D_e q^2 t) J_1(\alpha_n r / a) \quad (\text{A.36})$$

ifadesi elde edilir. Burada $D_e = D_e(r, t)$ şeklinde r ve t 'nin fonksiyonu olan etkin difüzyon katsayısını temsil etmektedir.

Geniş disk şeklindeki bir jelin şişme kinetiği

Geniş disk şekline sahip sınırları $z = \pm a$ olan jel ağı içindeki herhangi bir noktanın hareket denklemi

$$\frac{1}{D} \frac{\partial u_z}{\partial t} = \frac{\partial^2 u_z}{\partial z^2} \quad (\text{A.37})$$

şeklinde ifade edilmektedir.

Daha önce yapıldığı gibi değişkenlere ayırma metodu ile eşitlik (A.37) çözülebilir.

$u(z) = Z(z)T(t)$ olarak ifade edilirse

$$\frac{1}{D} \left[\frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \right] = \frac{1}{Z} \frac{d^2 Z}{dz^2} \quad (\text{A.38})$$

olarak yazılabilir. Bu diferansiyel denklemin çözümü q reel bir sayı olmak üzere sol taraf için çözüm

$$T(t) \approx \exp(-Dq^2 t) \quad (\text{A.39})$$

şeklindedir. Eşitlik (A.38) tekrar ele alınırsa

$$\frac{d^2 Z}{dz^2} + q^2 Z = 0 \quad (\text{A.40})$$

yazılabilir. A ve B keyfi sabitler olmak üzere

$$Z(z) = A \cos zq + B \sin zq \quad (\text{A.41})$$

şeklinde çözümler vardır. $u_z = u_z(z, t)$ tek fonksiyon özelliğine sahip olduğundan, genel çözüm,

$$u_z = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin q_n z \exp[-D_e(z, t) q_n^2 t] \quad (\text{A.42})$$

elde edilir ve $\frac{u_r(r, t)}{r} = \frac{u_z(a, t)}{a}$ şartından dolayı

$$u_r = \frac{r}{a} \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin q_n a \exp[-D_e(a, t) q_n^2 t] \quad (\text{A.43})$$

şeklinde bulunur.

Şişme sırasında önce difüzyon işlemi daha sonra kesme relaksasyonu gerçekleşmektedir. Kesme relaksasyonu sırasında her bir hacim elemanı kendi hacmini korumalıdır yani hacimde herhangi bir değişim olmaksızın bu işlem gerçekleşmektedir. O halde hacim sabit kalacaksa, kesme relaksasyonu öncesi ve sonrası hacimler,

$$(r + u_r + \delta u_r)^2 (z + u_z + \delta u_z) = (r + u_r)^2 (z + u_z + \delta \bar{u}_z) \quad (\text{A.44})$$

şeklinde yazılmaktadır. Bu eşitlik daha yalın bir şekilde

$$\frac{\delta u_z}{\delta t} + \frac{2(z + u_z)}{r + u_r} \frac{\delta u_r}{\delta t} = \frac{\delta \bar{u}_z}{\delta t}$$

$$\frac{\delta u_z}{\delta t} = \frac{1}{1 + \lambda^{-1}} \frac{\delta \bar{u}_z}{\delta t} \quad (\text{A.45})$$

olarak yazılabilir. Burada

$$\lambda \equiv \frac{1}{2} \left(\frac{1}{z + u_z} \frac{\partial u_z}{\partial t} \right) \bigg/ \left(\frac{1}{r + u_r} \frac{\partial u_r}{\partial t} \right) \approx \frac{r}{2z} \left(\frac{\partial u_z}{\partial t} \right) \bigg/ \left(\frac{\partial u_r}{\partial t} \right) \quad (\text{A.46})$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Geniş bir disk jel için sınır şartı,

$$\frac{\partial u_z(a)}{\partial z} + 2(1 - 2R) \frac{u_z(a)}{a} = 0 \quad (\text{A.47})$$

şeklindedir.

$\alpha_n = q_n a$ olmak üzere eşitlik (A.42) kullanılarak kesme modülünün boyuna modülüne oranı olan R ve A_n sabitleri

$$R = \frac{1}{2} + \frac{\alpha_n}{4} \cot \alpha_n$$

$$A_n = \frac{4}{\alpha_n} \frac{\sin \alpha_n - \alpha_n \cos \alpha_n}{2\alpha_n - \sin(2\alpha_n)} = B_n \frac{1}{\sin \alpha_n} \quad (\text{A.48})$$

olarak bulunmaktadır. Genel çözümler tekrar yazılırsa

$$u_z(z, t) = \Delta \sum_n B_n e^{-t/\tau_n}$$

$$u_r(r, t) = \Delta \frac{z}{a} \sum_n B_n e^{-t/\tau_n}$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada şişme zamanı, $\tau_n = a^2 / D_e \alpha_n^2$ 'dir ve etkin difüzyon katsayısı D_e , geniş bir disk için küresel şekle sahip bir jelin üçte biri yani,

$$D_e = \frac{1}{3} D \text{ şeklindedir.}$$

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Özlem TARI İLGİN
Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 28 Haziran 1976
Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü, 34469, Maslak, İSTANBUL
Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, 1997
Yüksek Lisans : İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, 2000

Yayın Listesi:

- **Tarı, Ö.**, Yurtseven, H. and Salihoğlu, S., 2000. T- X_{Br} phase diagram for the $NH_4Br_xCl_{1-x}$ system, *Phase Transitions*, **72**, 351-360.
- S. Salihoğlu, **Tarı, Ö.** and Yurtseven, H., 2000. A phase diagram of ammonia close to the melting point, *Phase Transitions*, **72**, 299-308.
- **Tarı, Ö.**, Yurtseven, H. and Salihoğlu, S., 2000. Calculation of a phase diagram for the ice II-V-VI transitions, *Calphad*, **24**, 475-482.
- Yurtseven, H., Salihoğlu, S. and **Tarı, Ö.**, 2001. Spontaneous polarization close to phase transitions in $NaNO_2$, *Materials Chemistry and Physics*, **71**, 206-209.
- S. Salihoğlu, **Tarı, Ö.** and Yurtseven, H., 2001. P-T phase diagram at various concentrations for the $NH_4Br_xCl_{1-x}$ system, *Materials Chemistry and Physics*, **71**, 210-214.
- Yurtseven, H., **Tarı, Ö.** and Baş, M., 2001. Ultrasonic frequency shifts close to the first order and tricritical phase transitions in NH_4Cl , *Journal of Molecular Structure*, **598**, 109-116.
- Salihoğlu, S., **Tarı, Ö.** and Yurtseven, H., 2002. A phase diagram for ammonium iodide, *Materials Chemistry and Physics*, **73**, 339-342.
- **Tarı, Ö.** and Yurtseven, H., 2002. Spectroscopic modifications of the Pippard relations for $NaNO_2$ in the sinusoidal antiferroelectric phase, *Spectrochimica Acta Part A*, **58**, 1615-1621.
- Yurtseven, H. and **Tarı, Ö.**, 2002. Spectroscopic modifications of the Pippard relations for $NaNO_2$ in the paraelectric phase, *Chinese Journal of Physics*, **40**, 96-104.

- **Tarı, Ö.** and Pekcan, Ö., 2004. A Percolation Approach for Investigating the sol-gel phase transition of κ -carrageenan : A Steady-state fluorescence study, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **19**, 491-509.
- Yurtseven, H., Kilit, E., Salihoğlu, S., **Tarı, Ö.**, Akkök, B., Akın, F. and Durmaz, S., 2007. λ -Phase transitions in Ice Ih near the Melting Point, *Chemical Engineering Communications*, **194**, 913-923.
- Pekcan, Ö. and **Tarı, Ö.**, 2004. A fluorescence study on the gel-to-sol transition of κ -carrageenan, *International Journal of Biological Macromolecules*, **34**, 223-231.
- Pekcan, Ö. and **Tarı, Ö.**, 2007. Universality of sol-gel phase transition of κ -carrageenan in various salts: A steady state fluorescence study, *Phase Transitions*, **80**, 799-812.
- **Tarı, Ö.** and Pekcan, Ö., 2007. Swelling Activation Energy of κ -Carrageenan in its Gel State: A Fluorescence Study, *Journal of Applied Polymer Science*, **106**, 4164-4168.
- Pekcan, Ö. and **Tarı, Ö.**, 2008. Cation effect on gel-sol transition of kappa carrageenan, *Polymer Bulletin*, **60**, 569-579.
- **Tarı, Ö.** and Pekcan, Ö., 2008. Swelling of iota-carrageenan gels prepared with various CaCl_2 content: A fluorescence study, *E-Polymers*, article no:001, 2008.
- **Tarı, Ö.** and Pekcan, Ö., 2008. Study of drying of kappa-carrageenan gel at various temperatures using fluorescence technique, *Drying Technology*, **26**, 101-107.
- **Tarı, Ö.** and Pekcan, Ö., 2008. Temperature Effect on Drying and Swelling of Kappa Carrageenan Gels: A Steady State Fluorescence Study, *Macromolecular Symposia*, 265, 37-48.
- **Tarı, Ö.** and Pekcan, Ö., 2008. Fluorescence Study on Drying of Iota Carrageenan Gels at Various CaCl_2 Content, *Balkan Physics Letters*, 390-395, (Proceeding of Turkish Physical Society 24th annual meeting).
- **Tarı, Ö.** and Pekcan, Ö., 2008. Fluorescence study on drying of iota carrageenan gels at different temperatures prepared with various CaCl_2 content, *Polymer Bulletin* (submitted).
- **Tarı, Ö.**, Kara, S. and Pekcan, Ö., 2008. Thermal phase transitions of iota carrageenan in CaCl_2 solutions: A fluorescence study, *Food Hydrocolloids* (submitted).
- **Tarı, Ö.**, Kara, S. and Pekcan, Ö., 2008. Study of thermal phase transitions in iota carrageenan gels via fluorescence technique, *Journal of Physics* (submitted).
- **Tarı, Ö.**, Kara, S. and Pekcan, Ö., 2009. Critical exponents of kappa carrageenan in the coil-helix and helix-coil hysteresis loops, *Journal of Macromolecular Science* (Kabul edildi).