T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

IOTA-CARRAGEENAN BİOJELLERDE TERMAL FAZ GEÇİŞLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Cenk ÇEVİKDİZİCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Danışman : Doç.Dr. Selim KARA

EDİRNE - 2013

IOTA-CARRAGEENAN BİOJELLERDE TERMAL FAZ GEÇİŞLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Cenk ÇEVİKDİZİCİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

2013

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Serap DALGIÇ
Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca (tarafımızca) okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Selim KARA
Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısında Fizik Anabilim Dalında bir Yüksek lisans tezi olarak oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri İmza

Doç. Dr. Selim KARA (Danışman)

Doç. Dr. Ertan ARDA

Doç. Dr. Dilek BAKIRCIOĞLU

Tarih: 20/09/2013

T.Ü.FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK YÜKSEK LİSANS PROGRAMI
DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

20 / 09 / 2013

Cenk Çevikdizici

Yüksek Lisans Tezi

Iota-Carrageenan Biojellerde Termal Faz Geçişlerinin Araştırılması

Trakya Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu deneysel çalışmada fiziksel bağlı iota-carrageenan biojellerin sıcaklık etkisiyle faz geçişleri, hazırlanan farklı üç seri çalışma ile incelenmiştir. Ölçümler, foton geçirme tekniğinin kullanıldığı UV-visible spektrometre ile yapılmıştır. Her üç seride de farklı konsantrayonlu örnekler hazırlanmıştır. Birinci seride; sabit tutulan carrageeanan ile farklı konsantrasyonlardaki $CaCl_2$ katyonları, ikinci seride ise sabit tutulan $CaCl_2$ ile farklı konsantrasyonlardaki carrageenan jel örnekleri hazırlanmıştır. Son seride sabit konsantrasyonda tutulan carrageenan ile farklı molaritelerdeki üç çeşit katyonun (Mg, Ca, Sr) jellerin fiziksel özellikleri üzerine etkileri incelenmiştir. Sol-jel ve jel-sol kritik geçiş sıcaklıklarını ve aktivasyon enerjilerini belirlemek için sıcaklığa bağlı olarak örnek üzerinden geçen ışık şiddeti (I_{tr}) ölçülmüştür. Jelleşme mekanizmasını açıklamak için Domain Model'den yararlanılmıştır. Bütün örneklerde sol-jel ve jel-sol faz geçişleri arasında bir histerezis (gecikme) gözlemlenmiştir. Genel olarak carrageenan ve katyonların konsantrasyon artışları ile birlikte geçiş aktivasyon enerjileri ve kritik geçiş sıcaklarının da arttığı gözlenmiştir. Sol-jel ve jel-sol geçiş aktivasyon enerjileri Arrhenius tipi ifadelerden yararlanılarak hesaplanmıştır.

Yıl : 2013

Sayfa: 51

Anahtar kelimeler : Carrageenan jeller, jelleşme, helix, faz geçişleri, aktivasyon enerjisi

Postgraduate Thesis

Investigation of Thermal Phase Transitions in Iota-Carrageenan Gels

Trakya University

Institute of Natural Sciences

Department of Physics

SUMMARY

In this experimental study, thermally induced phase transitions of physically bonded iota-carrageenan biogels were investigated in three experimental series. The measurements were performed by a UV-vis spectrometer which uses the photon transmission technique. The samples were prepared in different concentrations in the three series. In the first series, carrageenan content was kept constant while the $CaCl_2$ concentration was changed. In the second series, different carrageenan gel samples were prepared by keeping the $CaCl_2$ content as a constant and changing the carrageenan ratio. In the last series, carrageenan content was kept constant, and the effects of three types of cations (Mg, Ca and Sr) in different molarities on the physical properties of the gel samples were investigated. Transmitted light intensity (I_{tr}) was measured to determine the sol-gel and gel-sol critical transition temperatures and activation energies by changing the temperatures of the samples. The Domain Model was used to interpret our results which are related with the gelation mechanism. A hysteresis (delay) was observed in all samples between the sol-gel and gel-sol phase transitions. In general, it was observed that the gelation activation energies and the critical transition temperatures were increased by increasing the concentrations of the carrageenan and the cations. The sol-gel and gel-sol activation energies were calculated by Arrhenius type empirical equations.

Year : 2013

Pages: 51

Keywords: Carrageenan gels, gelation, helix, phase transitions, activation energy

ÖNSÖZ

Polimer malzemeler, dünyada hızlı bir şekilde daha ağır ve maliyetli maddelerin yerlerini almaktadır. Polimer jeller de gün geçtikçe önem kazanmaktadır ve bu alanda birçok çalışma yapılmaktadır. Gelişen teknolojilerle paralel olarak birçok alanda kullanılmaya başlamıştır. Bu tez çalışmasında, fiziksel bağlı iota-carrageenan jellerin, bazı iyonik tuzların varlığında, polimer ve tuz konsantrasyonlarına bağlı jel oluşumları ve termal faz geçişleri incelendi.

Yüksek lisansım sürecinde yapılan deneylerde ve çalışmalarımda bana yol gösteren, Yüksek Lisans Tez Yöneticisi hocam sayın Doç. Dr. Selim Kara'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarda bilgisini ve desteğini eksik etmeyen değerli hocalarım Doç. Dr. Ertan Arda ve Uzm. Fahrettin Dolaştır'a, çalışma arkadaşım Ömer Bahadır Mergen'e, bana desteklerini en zor zamanlarda dahi eksik etmeyen canım aileme çok teşekkür ederim.

Bu tez çalışması, Trakya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından TÜBAP-2012/04 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Ağustos 2013 **Cenk Çevikdizici**

İÇİNDEKİLER

Özet i

Summary ii

Önsöz iii

İçindekiler iv

Semboller ve Kısaltmalar vi

BÖLÜM 1. GİRİŞ 1

1.1. Polimerler ve Genel Özellikleri 1

BÖLÜM 2. POLİMER JELLER 4

2.1. Jellerin Sınıflandırılması 5

2.1.1. Kimyasal Bağlı Jeller 5

2.1.2. Fiziksel Bağlı Jeller 5

2.2. Biyojeller 6

2.2.1. Biyojel Çeşitleri 6

2.2.2. Carrageenan Jeller 9

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMA 15

3.1. Beer Lambert Yasası ve Spektrofotometre . . . 16

3.2. Kullanınal Malzemeler ve Deneysel Yöntem . . . 18

3.2.1. Kütlece %2 Iota-carrageenan Jellerde $CaCl_2$ Etkisi . 18

3.2.2. Sabit $CaCl_2$ ' e Iota-Carrageenan Etkisi . . 24

3.2.3. Iota-Carrageenan ' a Farklı Tuzların Etkisi . . 28

BÖLÜM 4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 33

4.1. Kritik Geçiş Sıcaklıkları 33

4.1.1. %2 Carrageenan ve Farklı $CaCl_2$ Miktarlı Örnekler . 33

4.1.2. %0,3 $CaCl_2$ ve Farklı Carrageenan Miktarlı Örnekler 35

4.1.3. %2 Carrageenan ve Farklı Katyonlar . . . 37

4.2. Kritik Geçiş Enerjileri 38

4.2.1. %2 Carrageenan ve Farklı $CaCl_2$ Miktarlı Örnekler . 39

4.2.2. %0,3 $CaCl_2$ ve Farklı Carrageenan Miktarlı Örnekler 40

4.2.3. %2 Carrageenan ve Farklı Katyonlu Örnekler . 42

Kaynaklar 47

Özgeçmiş 51

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

T_g : Camsı Geçiş Sıcaklığı

T_k : Kristalleşme Sıcaklığı

λ : Dalga Boyu

T : Sıcaklık

I_{tr} : Örnekten Geçen Işık Şiddeti

I_0 : Örnek Üzerine Gelen Işık Şiddeti

a : Örnek Tarafından Soğuruln Işık

ΔE : Aktivasyon Enerjisi

k : Boltzman sabiti

Sol : Solüsyon

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1. : Zincir yapılarına göre polimerler. 2

Şekil 1.2. : Kristal yapı ve düzensiz olan amorf yapı. 2

Şekil 2.1. : Double-helix, Domain, Single-helix modeller. 7

Şekil 2.2. : Alginate zincirleri arasında "egg box" modeli. 8

Şekil 2.3. : Genel olarak Carrageenan jelleşme modeli. 8

Şekil 2.4. : Kappa-carrageenan molekül yapısı. 9

Şekil 2.5. : iota-carrageenan molekül yapısı. 11

Şekil 2.6. : İyon katkısı ile iota-carrageenan jelleşme mekanizması. 11

Şekil 2.7. : İota-carrageenan da iyonik bağların kurulması. 13

Şekil 2.8. : İota-carrageenan'ın jelleşme basamakları. 14

Şekil 3.1. : Cary 100 Bio spektrofotometre ve sıcaklık kontrol ünitesi. 15

Şekil 3.2. : Beer-Lambert yasası çalışma prensibi. 16

Şekil 3.3. : UV–vis Spektrometre genel çalışma şeması. 17

Şekil 3.4. : Farklı tuzlarla hazırlanan iota-carraggenan örneklerden geçen ışık şiddetinin zamanla değişimi. 19

Şekil 3.5. : İota-carrageenan'ın sıcaklığa bağlı faz geçişleri. 20

Şekil 3.6. : İota-carrageenan jelin termal faz geçiş bölgelerindeki türevleri 21

Şekil 3.7. : Faz geçişlerindeki eğim fitleri. 23

Şekil 3.8. : Farklı tuz oranlarındaki dimer-helix geçişleri için alınan eğim fitleri. 24

Şekil 3.9. : Sabit tutulan $CaCl_2$ ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki iota-carrageenan örneklerinin ışık geçirgenlikleri. 26

Şekil 3.10. : Kütlece sabit tutulan $CaCl_2$ tuzunun iota-carrageenan konsantrasyonlarına bağlı olarak faz geçiş bölgelerindeki türevlerinin sıcaklık ile değişimi. 27

Şekil 3.11. : Iota-carrageenan jelin iki değerlikli katyonlar ile hazırlanan çözeltilerinde termal faz geçişleri. 29

Şekil 3.12. : Iota-carrageenan ve 27 mM miktarlı farklı tuzlarla hazırlanan jellerin türev tepelerinin sıcaklık ile değişimi. 30

Şekil 3.13. : Iota-carrageenan ve 27 mM miktarlı farklı tuzlarla hazırlanan jellerin türev tepelerinin sıcaklık ile değişimi. 31

Şekil 3.14. : Tek değerlikli tuzlar ile hazırlanan örneklerinin ışık geçirgenlikleri. 32

Şekil 4.1. : Kütlece %2'lik iota-carrageenan'a $CaCl_2$ katkısı ile helix-coil ve coil-helix faz geçişlerindeki kritik sıcaklıklar. 33

Şekil 4.2. : Kütlece %2'lik iota-carrageenan'a $CaCl_2$ katkısı ile dimer-helix ve helix-dimer faz geçişlerindeki kritik sıcaklıklar. 34

Şekil 4.3. : $CaCl_2$ tuzu ile karıştırılan farklı oranlardaki iota-carrageenan çözeltilerinin helix-coil ve coil-helix faz geçişlerindeki kritik sıcaklıklar. 35

Şekil 4.4. : $CaCl_2$ tuzu ile karıştırılan farklı oranlardaki iota-carrageenan çözeltilerinin helix-dimer ve dimer-helix faz geçişlerindeki kritik sıcaklıklar. 35

Şekil 4.5. : 27mM ve 33mM molaritelerine sahip farklı tuzlarla hazırlanan iota-carrageenan çözeltilerin coil-helix ve helix-coil kritik geçiş sıcaklıkları. 37

Şekil 4.6. : 27mM ve 33mM molaritelerine sahip farklı tuzlarla hazırlanan iota-carrageenan çözeltilerin dimer-helix ve helix-dimer kritik geçiş sıcaklıkları. 37

Şekil 4.7. : iota-carrageenan'a $CaCl_2$ katkısı ile helix-coil ve coil-helix faz geçişlerindeki kritik geçiş enerjileri. 39

Şekil 4.8. : iota-carrageenan'a $CaCl_2$ katkısı ile helix-coil ve coil-helix faz geçişlerindeki kritik geçiş enerjileri. 39

Şekil 4.9. : $CaCl_2$ tuzu ile farklı oranlardaki iota-carrageenan çözeltilerinin helix-coil ve coil-helix faz geçişlerindeki kritik geçiş enerjilerini gösteren eğriler. 40

Şekil 4.10. : $CaCl_2$ tuzu ile farklı oranlardaki iota-carrageenan çözeltilerinin helix-dimer ve dimer-helix faz geçişlerindeki kritik geçiş enerjilerini gösteren eğriler. 41

Şekil 4.11. : Kütlece %2'lik carrageenan ile karıştırılan farklı katyonların coil-helix ve helix-coil faz geçişlerine ait enerji eğrileri. 42

Şekil 4.12. : Kütlece %2'lik carrageenan ile karıştırılan farklı katyonların dimer-helix ve helix-dimer faz geçişlerine ait enerji eğrileri. 42

Şekil 4.13. : İlk serideki coil-helix geçişine ait sıcaklık grafiği (mavi) ve [25] nolu kaynaktaki aynı grafik (kırmızı). 43

Şekil 4.14. : İlk serideki coil-helix geçişine ait enerji grafiği (mavi) ve [25] nolu kaynaktaki aynı grafik (kırmızı). 44

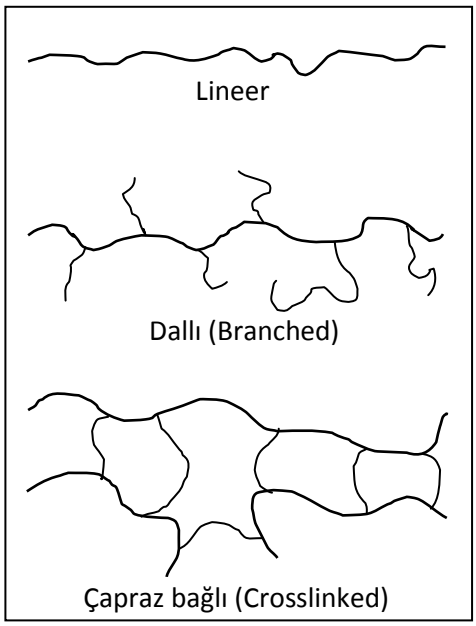
BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler monomer adı verilen küçük moleküllerin ardışık dizilmesi ile oluşan uzun zincirli yapılardır. Tek bir polimer zincirinde binlerce ya da milyonlarca monomer bulunur. Polimer zincirini oluşturan monomerlerin özellikleri ve zincirlerin birbirleri ile olan etkileşimleri polimer malzeme özelliklerinde belirleyici olmaktadır. Genel olarak polimer denince ilk akla gelen organik polimerler olmasına rağmen inorganik polimerler de oldukça yaygındır.

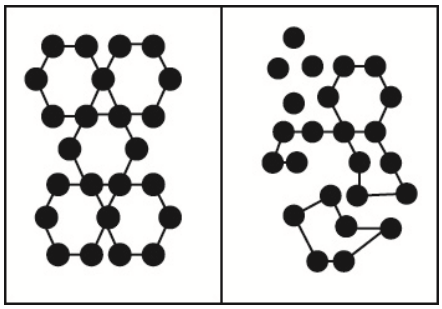
1.1. Polimerler ve Genel Özellikleri

Polimer zincirleri doğrusal (lineer) olabildiği gibi dallanmış yapıda da olabilirler, bu durumda ana zincirden yan dallarda ayrılmaktadır. Yan dallar başka ana zincirlere bağlanıyorsa oluşan polimerlere çapraz bağlı polimerler denir ki, günümüzde kullanılan polimerlerin yarıya yakını çapraz bağlı yapıda olan polimerlerdir. Çapraz bağlı polimerler hiç bir çözücüde (solvent) çözünmezler ancak sıvıları emerek şişerler ve bir jel oluştururlar. Şekil 1.1' de zincir yapılarına göre polimerler temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.1. Zincir yapılarına göre polimerler.

Polimerlerin amorf (düzensiz) ve kristal (düzenli) yapı içeren bölgelerden oluşurlar. Genelde, polimerlerde kristal ve amorf bölgeler bir arada iç içe bulunmaktadır (Şekil 1.2). Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılganlılık, buna karşılık olarak amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Moleküller arası çekim kuvvetleri de kristaliniteyi arttırmaktadır. Amorf yapıların varlığı, malzemenin görünümünde de değişikler ortaya çıkarır ve polimer jellerin ışık geçirgenliklerini etkiler. Bunun yanında, yalnız amorf halde polimerler olduğu gibi %100 kristal polimerler de olabilir. Ancak, %100 kristal polimer pek sık rastlanan bir yapı değildir. Genellikle, kristalleşebilen polimerler *yarı-kristal* halde bulunurlar. Yani, zincirin bir kısmı kristal yapıyı oluştururken, zincirin diğer bir kısmı da amorf yapıda bulunur.



Şekil 1.2. Kristal yapı ve düzensiz olan amorf yapı.

Polimerlerin termal özellikleri, erime (T_m) ve camsı geçiş (T_g) sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimer zincirleri camsı geçiş sıcaklığı T_g'nin altında donmuş bir yapıda, T_g'nin üzerinde ise kauçuksu durumdadır. Bu sıcaklıkları yan gruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir.

Bir polimeri yüksek sıcaklıktan soğutmaya başladığınızda, polimer zincirlerinin ötelenme (*translational*), dönme (*rotational*), ve titreşimsel (*vibrational*) hareket enerjileri düşmeye başlar [1]. Düşen bu enerji değerleriyle birlikte polimer zincirlerin hareketleri kısıtlanır ve birbirleriyle olan mesafeleri kısalır. Bağ yapabilme uzaklığına gelindiğinde, enerjiler bağ enerjilerine dönüşerek moleküller arası ve molekül içi bağlar oluştururlar. Eğer moleküllerin kimyasal yapısında yeterli simetri varsa, moleküller düzenli bir yapıda toplanmaya ve kristal yapıyı oluşturmaya başlarlar. Bu düzenli yapının oluştuğu sıcaklığa kristalleşme sıcaklığı (T_k) denir. Küçük moleküllerin kristalleşme sıcaklığı erime sıcaklığı ile hemen hemen aynı olabilirken, polimerlerin erime ve kristalleşme sıcaklıkları genellikle aynı değildir. Kristalleşme ekseriyetle, erime sıcaklığının altında bir sıcaklıkta gerçekleşir. Ayrıca, polimerlerin hepsi simetrik yapı gerekliliğine sahip olmadığı için, her polimer kristalleşemez [2].

Çoğu fiziksel polimerde olduğu gibi eğer tam anlamıyla bir simetrik yapı yoksa ve kristalleşme gerçekleşmiyorsa, sıcaklık düşmeye devam ettikçe moleküllerin toplam enerjisi de düşmeye devam eder. *Camsı geçiş sıcaklığı*'na erişildiğinde ise, polimer zincirlerinin uzun mesafeli hareketleri, başka bir deyişle *"segmental hareketleri"* durur [2]. Artık bu noktadan sonra polimer sert ve camsı davranışa geçer. Bu noktaya da camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denir.

Termal geçişler, ilerleyen bölümlerde deneysel verilerle birlikte daha ayrıntılı bir şekilde ele alınacaktır.

BÖLÜM 2

POLİMER JELLER

Polimer zincirlerinin birbirleriyle yaptıkları çeşitli bağlar ile oluşan yapının içinde sıvı moleküllerini hapsetmesiyle meydana gelen madde haline jel denir. Polimer zincirler birbirleriyle bağlanarak bir çeşit ağ yapısı ortaya çıkarırlar. Bu ağ yapının içinde su molekülleri tutulup malzeme şişerse buna hidrojel denir [1,2]. Jeller, katı ve sıvı molekülleri içinde aynı anda barındırabildiğinden birçok özelliğe sahiptir. Sıvı miktarı bazı jellerde toplam kütlenin %90' nı geçebilir. Başlangıçta, kolloidal bir çözelti (sol veya solution) halinden, kimyasal çapraz bağlarla veya zayıf hidrojen bağları ve elektrostatik etkileşmelerle jel yapısının kurulması haline geçişe, sol-jel geçişi denir. Bazı fiziksel bağlı jellerde bu süreç, sıcaklık, pH, elektrik alan gibi dış etkiler yardımıyla tersinebilir yapıdadır ve buna da jel-sol geçişi adı verilir.

Akıllı Jeller: Gelişen teknoloji ve endüstriyel olarak malzemelerin çağa ayak uydurmak adına sürekli güncel kalma zorunluluğu jel malzemeler üzerindeki çalışmaları da etkilemiştir. Bunların sonucu olarak geleceğin malzemesi olarak görülen akıllı jeller ortaya çıkmıştır.

Tıp alanındaki en önemli kullanım alanlarından biri de kontrollü ilaç salınımıdır. Burada önemli olan ilaçların gerekli organlara istenilen dozlarda ve belli sürede verilmesidir. Son yıllarda ilaçları sabit hızda salmak için polimerik yapılar kullanılmaktadır. Günümüzde birçok ağrı kesici ilacın isminin sonunda “SR” kısaltması yer almaktadır. **S**ustained **R**elease Drug Delivery Systems (Sürekli salım yapan sistemler) olarak adlandırılır. Akıllı jeller bu sistemlerin geliştirilmesinde önemli roller oynamaktadır. Jel, vücut içindeki şartlara duyarlı olduğundan, salınım hızını değiştirerek kandaki ilaç seviyesini uygun düzeyde tutabilmektedir. Sıcaklığa duyarlı ya

da diğer fiziksel koşullara duyarlı jellerin kullanımıyla ilaç molekülleri jel örgüsünde hapsedilebilir ve sıcaklıktaki değişime uygun olarak ortama salınabilirler [3].

2.1. Jellerin Sınıflandırılması

Polimer Jeller, üretilme yöntemlerine, içerdikleri çözücü çeşidine, bağlanma şekillerine ve dışarıdan uygulanan fiziksel ve kimyasal etkilere verdikleri tepkilere kadar birçok sınıfa ayrılabilirler. Genel olarak, moleküller arası bağ yapma türlerine göre, kimyasal ve fiziksel bağlı jeller olarak iki ana gruba ayırmak mümkündür.

2.1.1. Kimyasal Bağlı Jeller

Monomerlerin uygun çözücü içerisinde çapraz bağ yaparak çözücüyü hapsetmesiyle jel yapısı oluşur. Kimyasal jeller keskin bir sol-jel geçişi gösteren kovalent bağlı yapılardır. Kovalent çapraz bağlardan oluşan ağsı yapısından dolayı kuvvetli jeller olarak da bilinirler. Sıcaklık, pH ya da çözücü sıvının değişmesi ile tekrar çözünmedikleri için tersinmez sistemler olarak isimlendirilirler. Sentetik su seven moleküllerden, basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonları ile üretilirler.

Fiziksel jellerden farklı olarak, kimyasal jellerdeki polimer zincirleri çapraz bağlarla birbirlerine bağlanır ya da zincir oluşumu ve çapraz bağlanma aynı zamanda yapılır. Farklı özelliklerde kimyasal jellerin sentezleri konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Çapraz bağları çok kuvvetli olduğundan dayanıklıdırlar ve nispeten uzun ömürlü malzemelerdir.

2.1.2. Fiziksel Bağlı Jeller

Fiziksel bağlı jeller, zincirler arası hidrojen bağları, van der Waals kuvvetleri, iyonik bağlar, moleküller arası elektrostatik etkileşimler gibi zayıf kuvvetlerle çapraz bağlanma sonucu oluşur. Bağların zayıf olması nedeniyle zayıf jeller olarak da bilinirler. Sıcaklık, iyon katkısı, pH ya da çözücü sıvının değişmesi ile homojen bir çözelti oluştururlar ve başlangıç koşullarına dönebilirler. Bu özelliklerinden dolayı

fiziksel bağlı jeller dönüşebilen (reversible) sistemlerdir. Tersinir yapılarından dolayı jel-sol ve sol-jel yapıları incelenebilir.

Üretimde yaygın olarak kullanılan fiziksel jellere örnek olarak hayvansal dokulardan elde edilen jelatin, bitkisel polisakkaridlerden elde edilen pektin ve starch (nişasta), deniz yosunu ve alglerden elde edilen polisakkaridler olan carrageenan, alginate ve agarose gösterilebilir.

Çok geniş uygulama alanlarına sahip fiziksel bağlı jeller, başlıca eczacılıkta kontrollü ilaç salınımı konularında, tıpta yapay doku kullanımında, inşaat sektöründe, boyalarda, gıda endüstrisinde kullanılırlar.

Fiziksel jeller, sol durumda rastgele zincirler (random coils) halinde bulunurlar. Bu durumu gözümüzde canlandırabilmek için bir bardak suyun içindeki çeşitli boylarda ip parçacıklarını hayal edebiliriz. Suyun içinde rastgele gezerler ve birbirleri ile etkileşime girmezler. Fiziksel jeller sol durumdan jel duruma geçişlerde çeşitlilik gösterirler. Bu sol durumdan jel duruma geçiş süreci kimyasal bağlı jellere göre çok daha karmaşık bir şekilde meydana gelmektedir. Bu geçiş süreci jelin molekül yapısına bağlı olarak karakteristik özellikler gösterir.

2.2. Biojeller

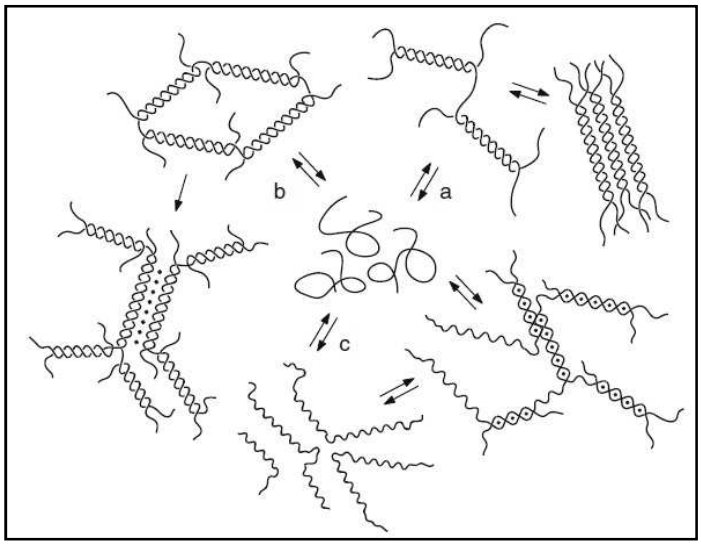
Genellikle bitkilerden ve deniz canlılarından elde edilen fiziksel bağlı jellerdir. Doğadaki canlılardan elde edilmeleri ve fiziksel bağlı jeller grubunda yer almaları nedeniyle birçok kullanım alanı vardır. Agarose, carrageenan ve gelatin gibi birçok biyopolimerin ortak özelliği, sulu çözeltilerinin jel oluşturma özelliğine sahip olmasıdır.

2.2.1. Biojel Çeşitleri

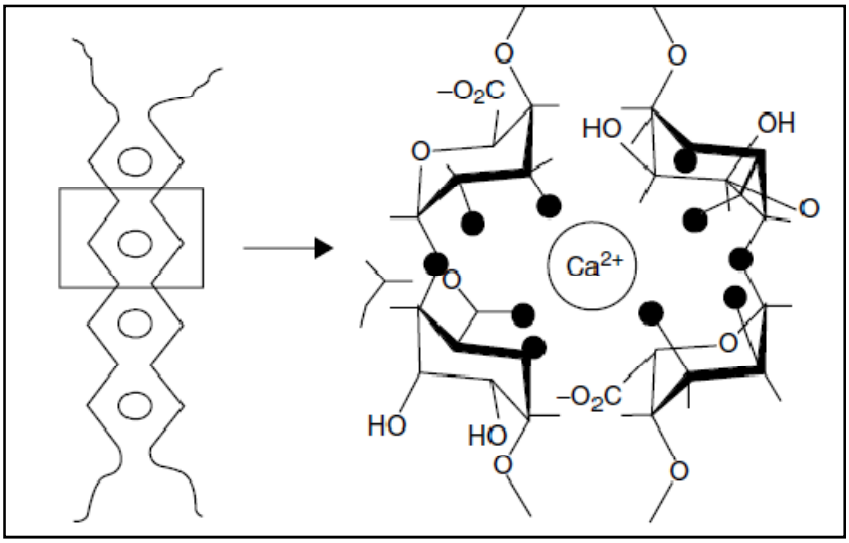
Doğada bulunan birçok biojel vardır. En çok bilinen biojellere örnek olarak alginate, agarose ve carrageenan jeller gösterilebilir. Bu doğal polisakkaridler molekül yapılarında bulunan katyonlara ve sülfat gruplarına bağlı olarak değişik fiziksel özellikler gösterirler. Agarose ve bazı carrageenan çeşitleri, sıcaklıkla dönüşebilen

(tersinir) jel oluşturabilmektedir. Her biojel, jel-sol veya sol-jel geçişlerinde farklılıklar gösterebilirler.

Jel oluşum mekanizması hakkında zaman içinde birçok çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar sırasında ortaya birçok modeller sunulmuş ve bunlardan bazıları itibar görmezken bazı modeller daha yaygın olarak kabul görmüştür. Şekil 2.1'deki temsili şematik çizimde başlıca modeller gösterilmiştir. Genel olarak polimer zincirlerin öncelikle kıvrımlı sarmal yapıları oluşturduğu daha sonra ise bu yapıların bir araya gelerek jel yapıyı oluşturduğu kabul görmektedir. 1969 yılında Anderson tarafından Double-Helix (çift-sarmal) jelleşme modeli önerilmiştir [4]. Bu modelde, kıvrılan polimer zincirler birbirleri üzerine sarılarak sarmalları oluşturur ve daha sonra bu sarmallar çiftler halinde yan yana gelerek jel yapıyı meydana getirir. Smidsrod ve Grasdalen 1982 yılında Single-Helix (tek-sarmal) modelini öne sürdüler [5]. Kıvrılan polimer zincirler birbirleri üzerlerine sarılırken, aralarına ortamdaki katyonları alırlar ve iyonik bağlarla güçlenen tek-sarmallı bir jel yapı oluşur. 1980 yılında Morris ve Robinson yaygın olarak kabul gören ve bizim de bu çalışmada kullandığımız Domain Model adı verilen modeli önermişlerdir [6] . Bu modele göre, zincirler kıvrılarak sarmalları oluştururlar. Oluşan sarmalların arasına ortamdaki katyonlar yerleşerek iyonik bağlar ve elektrostatik etkileşimler oluşturarak güçlü bir jel yapısı meydana getirirler.

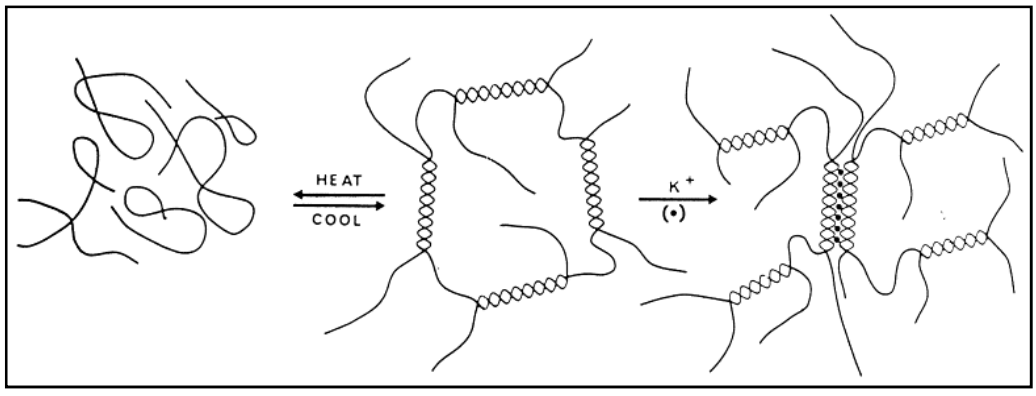


Şekil 2.1. a. Double-helix model, b. Domain model, c. Single-helix model [7].



Şekil 2.2. Alginate zincirleri arasında Ca^{2+} katyonunun oluşturduğu "egg box" modeli.

Şekil 2.2' de, alginate bulunan ortama katılan Ca^{+2} katyonlarının çevresini saran eksi değerlikli sülfat grupları birbirlerini tekrarlayarak adeta bir yumurta kutusuna benzemektedir. Oluşan sarmal yapılar da birbirleri ile etkileşerek ortamın sol durumdan jel durumuna geçişini sağlar. Carrageen jellerde yapı daha farklıdır. Zincir üzerindeki sülfat gurupları ortamdaki katyonlar ile iyonik bağlar yapar. Şekil 2.3' de genel olarak carrageenan jellerin sıcaklıkla tersinir jelleşme modeli, "Domain Model" mekanizmasına göre resmedilmiştir.

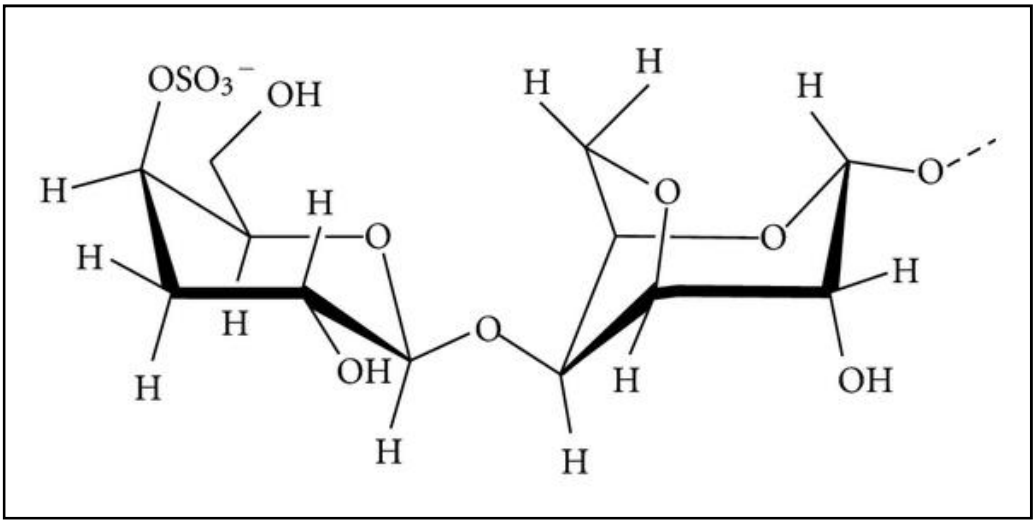


Şekil 2.3. Genel olarak Carrageenan jelleşme modeli.

2.2.2. Carrageenan Jeller

Carrageenan, kırmızı deniz yosunlarından elde edilen ve sülfat grupları içeren bir biyopolimerdir. İsmini, İrlanda'nın bir köyü olan Carragheen 'in sahilleri boyunca bu deniz yosunlarının yoğunlukta olmasından dolayı, bu köyden almıştır. Günümüzde, başta Filipinler olmak üzere; Şili, ABD, Endonezya, Fransa ve Portekiz'de üretilmektedir. İçerdikleri 3,6 anhidro-D-galaktoz miktarı, sülfat gruplarının sayısı ve konumunun farklı olması, çeşitli carrageenanlar oluşmasına neden olur. İçerdikleri sülfat guruplarına göre kappa, iota ve lambda olmak üzere üç temel çeşit carrageenan vardır ve hepsi farklı jelleşme özelliklerine sahiptir.

Lambda-carrageenan, üç sülfat grubu içerir ve akışkan yapıdadır. Tek sülfat gurubu içeren kappa-carrageenan sert ve kırılgan jeller oluşturur (Şekil 2.4). Tek değerlikli katyonlar ile hazırlanan çözeltilerinde, katılan katyon jelleşme mekanizmasına pozitif etki yapar.



Şekil 2.4. Kappa-carrageenan molekül yapısı.

Çözeltiye katılan iyonların çapraz bağ oluşumunda bağ sayısını arttırıcı bir etkisi vardır. İota-carrageenan için en fazla $CaCl_2$ iyonu jelleşmeye yardım ederken, kappa-carrageenan'da ise KCl jel oluşumuna katkı yapan esas katyondur. Bu yapılan katkıların etkileri, Morris ve Tako tarafından deneysel olarak gösterilmiş ve yayınlanmıştır [8,9].

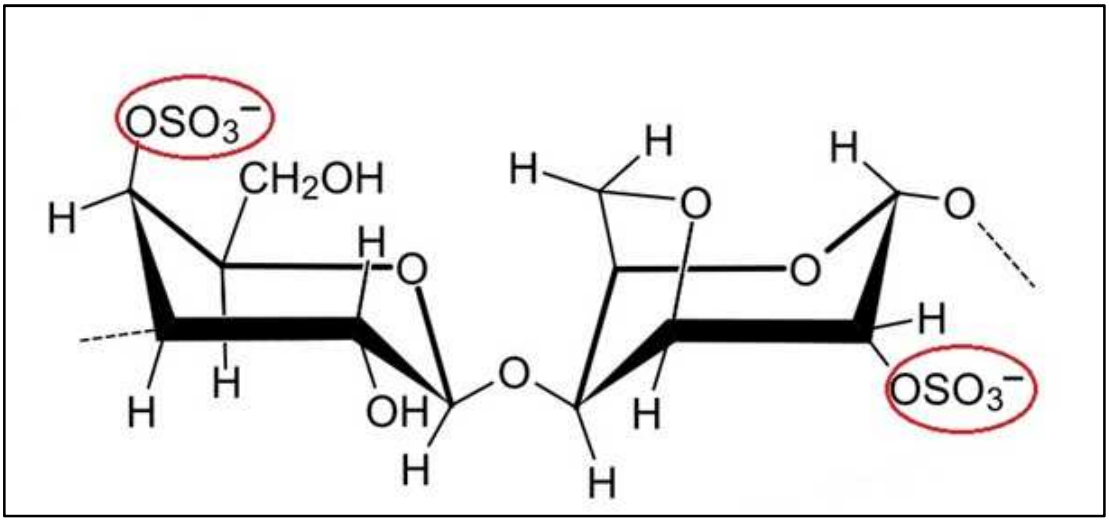
NaCl ve LiCl tek değerlikli iyonları elektrostatik etkileşmeler ile bağ köprüsü kurabilmek için çok küçüktür. Bu iyonların sadece sülfat grupları ile molekül içi iyonik bağlar yapabilmeleri mümkündür.

Iota-carrageenan

Iota-carrageenan, iki adet sülfat grubu içerir ve oluşturdukları jeller kappa'ya göre daha yumuşak ve mukavemeti fazla, lambda'ya göre ise akışkanlığı daha az olan bir yapıdadır. Şekil 2.5'de iota-carrageenan molekül yapısı ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir. Burada ilgi çekici bir nokta olarak, içerdiği iki sülfat gurubunun ortama katılan $CaCl_2$ ile iyonik bağlar yaparak jelleşme mekanizmasını başlatmasını gösterebiliriz.

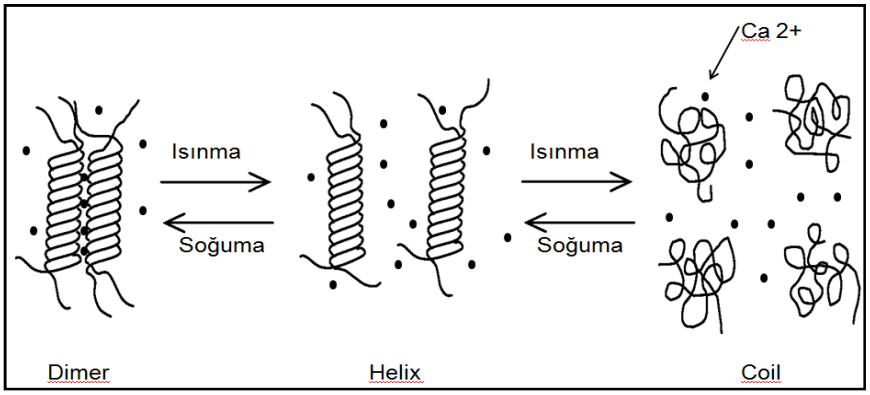
Son birkaç on yıldır, carrageenan jel sistemleri üzerinde önemli miktarda araştırma ve yayın yapılmıştır. Farklı katyonların jelleşmedeki çapraz bağlanmalar üzerindeki etkileri incelenmiş ve genellikle Ca^{2+} iyonlarının iota ve K^{+} iyonlarının da kapa-carrageenan üzerinde daha etkili olduğu sonuçlarına varılmıştır [10-12]. Bu katyonların carragenan jellerin fiziksel özellikleri üzerindeki etkileri geniş çaplı olarak, viscosimetry [13,14], FT-IR [14], x-Ray diffraction [15], differential scanning calorimetry (DSC) [16,17], nuclear magnetic resonance (NMR) [18], scanning electron microscopy (SEM) [19], foton geçirme tekniği [20-22] ve floresans emisyon ölçümü [23,24] gibi farklı deneysel tekniklerle araştırılmıştır.

Iota-carrageenanda, çift değerlikli Ca^{+2} iyonu, K^{+} gibi tek değerlikli iyonlara göre çok daha etkilidir [10]. Iota-carrageenan'a $CaCl_2$ katkısı yapıldığında, molekül içi bağ köprüleri, Ca^{+2} ve sülfat grupları arasında belirli bir doyuma ulaşıncaya kadar oluşmaya devam eder. Bu doyum noktasından sonra ilave edilen $CaCl_2$ iota-carrageen jelleşmesinde mekanik olarak jel sertliğine artırıcı bir katkı yapmaz. Kurulan bağ köprüleri, sıcaklık arttıkça gerilmeye başlar ve geçiş sıcaklığına kadar bu gerilim artarak devam eder. Geçiş sıcaklığında bu durum çok hızlanır ve kurulan bağ köprüleri yıkılır.



Şekil 2.5. iota-carrageenan molekül yapısı.

Şekil 2.6'da temsili olarak gösterilen çözücü (su) içindeki carrageenan ve kalsiyum iyonu, yüksek sıcaklıklarda sol durumda iken, carageenan zincirleri rastgele yumaklar halinde bulunur. Sistemin soğutulmaya başlamasıyla, carrageenan zincirleri kendi içlerinde yaptıkları iyonik bağlar ile serbest halden daha katı (rijit) bir hale geçerler. Sistemin soğutulmasına devam edildikçe, rijit haldeki zincirler elektrostatik etkileşmeler ile birbirlerinin üzerlerine dolanarak DNA zincirine benzeyen sarmal yapıları oluştururlar. Sıcaklık daha da düşürülürse, ortamda bulunan kalsiyum iyonlarının sarmal yapıların arasına girmesi ve bunları birbirlerine bağlamasıyla meydana gelen sarmal gruplar oluşur ve sistem jel duruma geçmiş olur.



Şekil 2.6. İyon katkısı ile iota-carrageenan jelleşme mekanizması.

Jelleşme mekanizmasını anlamak için tersinir özellik gösteren, coil-helix ve helix-dimer faz geçişleri ayrıntılı bir şekilde incelenmelidir.

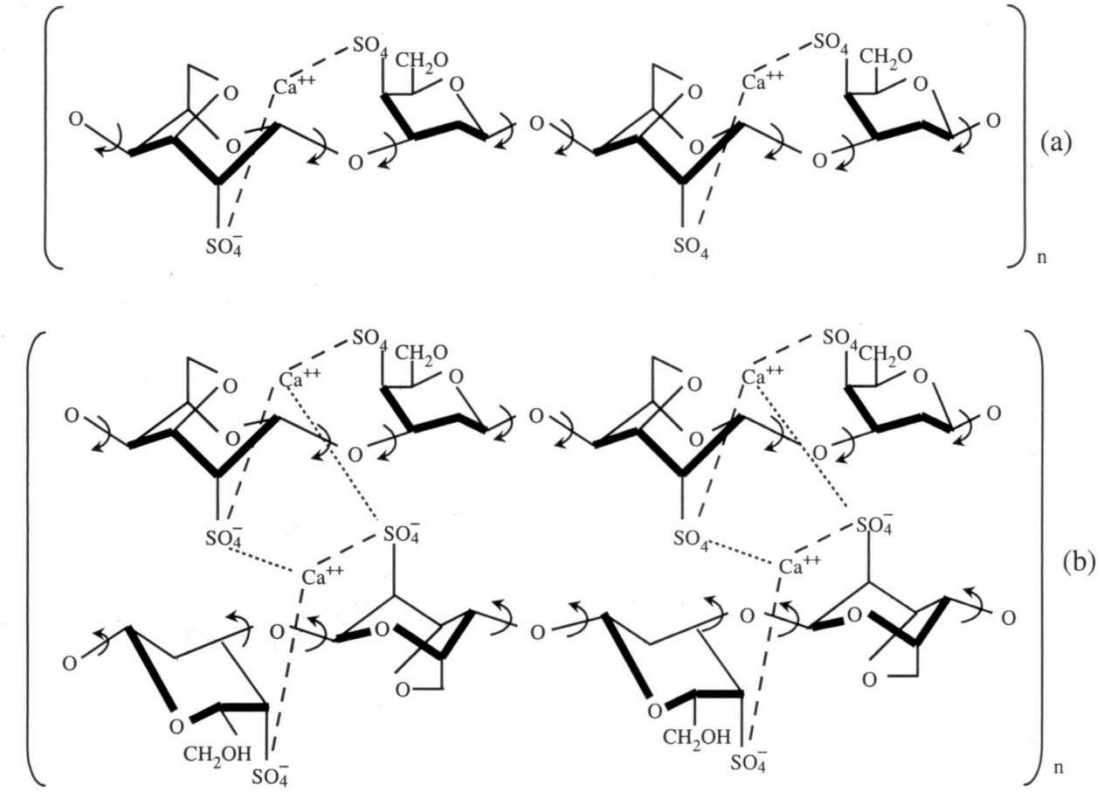
Coil-helix Faz Geçişi

Coil yani yumak ya da zincir durumu yüksek sıcaklıklarda sistemin sol durumudur. Bu durumda madde akışkan ve viskoz bir davranış gösterir. Bu durumu anlamak için, su içerisindeki yoğun sayıda ip parçacıkları örneğini düşünebiliriz. Polimer zincirler çözücü sıvı içerisinde serbestçe dolaşmaktadır. Enerjileri yüksek olduğundan hareketlidirler ve bağ yapma mesafesi kadar birbirlerine yaklaşamazlar. Sıcaklık düşmeye başladığında sistemin enerjisi düşmeye başlar. Düşen enerji ile zincirlerin hareketleri kısıtlanır ve ortamdaki iyonlarla bağlar yapmaya başlarlar. Yüksek sıcaklıktaki kinetik enerjilerinin bir kısmı bu molekül içi bağlanmaları yapmak için harcanır. Molekül içindeki iki sülfat gurubu ile +2 değerlikli Ca katyonu iyonik bağ yaparak bir köprü oluşturur. Zincir böylece rijit bir hal alır fakat kendi ekseni etrafında dönme hareketine devam eder. Dönen zincirler elektrostatik olarak etkileşerek bir DNA zinciri gibi birbirlerinin üzerine sarılıp, double-helix yani çift-sarmalları oluştururlar. Şekil 2.6'da, molekül içi ve moleküller arasındaki bu bağlar detaylı olarak gösterilmiştir.

Helix-dimer Faz Geçişi

Sistem içindeki hareket, double-helix oluşumundan sonra da devam etmektedir. Sistemin sıcaklığı düşürülmeye devam ettiğinde, double-helix'ler birbirlerine belirli mesafelerde yaklaşarak, katyonların da yardımıyla önce iki adet çift-sarmalın bir araya gelebildiği dimerleri ve bunların birleşmesiyle de dimer gruplarını oluştururlar. Tüm bu gruplar arasındaki bağlar toplam jel ağını meydana getirir. Bu durumda sistemin hareketi çok kısıtlıdır. Sistem bu noktada artık sol durumdan jel duruma geçmiştir. Bu tez çalışmasında, dimer ve dimer grupları oluşumu, bizim ölçüm tekniğimizle deneysel olarak sağlıklı bir şekilde birbirlerinden ayırt edilemediğinden, çoğu zaman kısa ve tek bir isimle "dimer" olarak adlandırılacaktır. Bir başka deyişle, dimer aşaması, dimer

gruplarının oluşup bunların da birbirlerine bağlanmalarıyla jel oluşumunun tamamlandığı durumu belirtmektedir.

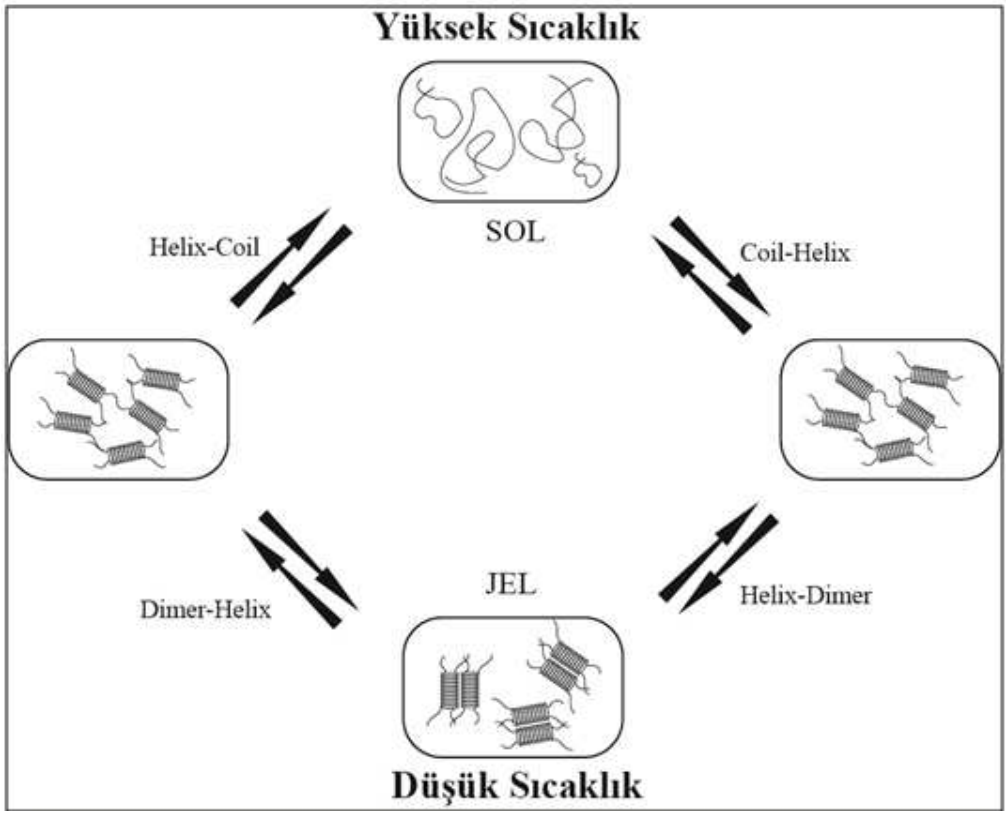


Şekil 2.7. Iota carrageenan'da a) molekül içi ve b) moleküller arası elektrostatik ve iyonik bağların kurulması [10].

Fiziksel bağlı bir biojel olan iota-carrageenan, sıcaklıkla tersinir özellik gösterdiği için jel durumdan sol duruma geçişi de geriye doğru aynı sıra takip edilerek açıklanabilir. Şekil 2.8'de, iota-carrageenan'ın jelleşme süreci, kapalı bir çevrim şeklinde temsil edilmiştir.

Carrageenan jellerde gözlenen sol-jel ve jel-sol geçişleri arasında, sıcaklığa bağlı (termal) bir histerezis (gecikme) mevcuttur ve bu jel oluşturabilen polisakkaridlerin ortak özelliğidir. Buna neden olan başlıca etken ise, grup oluşumu ya da dağılması

süreçlerine ait aktivasyon enerjilerinin ve bağ oluşumu ve bağ kırılması sıcaklıklarının arasındaki farktır.

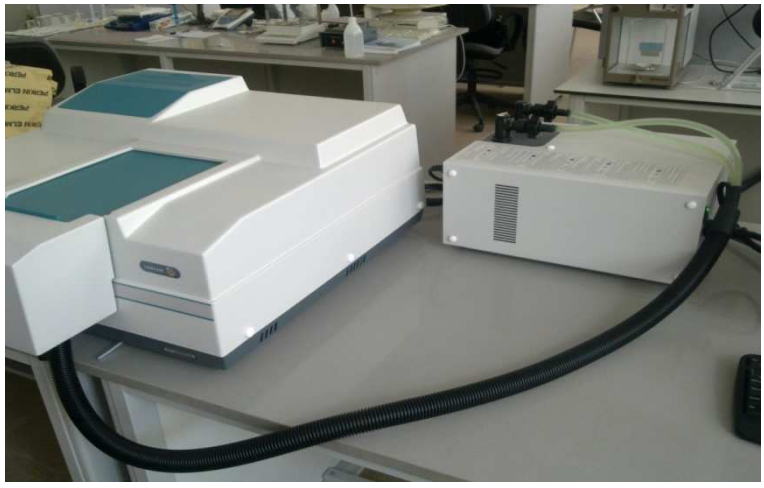


Şekil 2.8. Sıcaklıkla tersinir bir biojel olan iota-carrageenan'ın jelleşme basamakları.

BÖLÜM 3

DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde, iota-carrageenan ve farklı katyon (katyon) çeşitleri ve konsantrasyonları kullanılarak hazırlanan jellerin ışık geçirme tekniği ile (UV-visible spektrometri) termal faz geçişleri incelenmiştir. Amaç, katyon katkısının iota-carrageenan'ın jelleşme mekanizması üzerine etkilerini belirleyip, literatürde var olan modellerin ışığında yorumlayabilmektir. Deneylerde, geçen ışık şiddeti (I_{tr}), sıcaklık (T) ve dalga boyunu (λ) zamana göre ölçebilen, bilgisayar ve sıcaklık kontrol üniteli Varian Cary 100 Bio UV-vis spektrometreden (Şekil 3.1) yararlanılmıştır. Örneklerin hazırlanmasında, bilgisayar kontrollü 0,1 mg hassasiyetli dijital terazi ve ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.



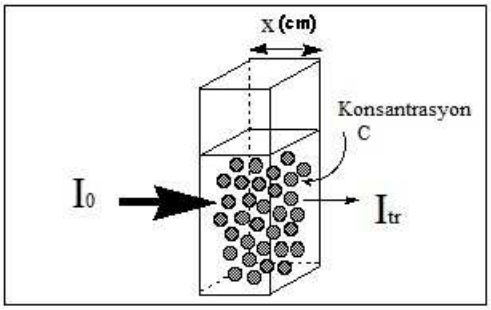
Şekil 3.1. Cary 100 Bio UV-vis spektrometre ve sıcaklık kontrol ünitesi.

3.1. Beer – Lambert Yasası ve Spektrometre

Işığın madde tarafından soğurulması olayı Beer-Lambert yasası ile açıklanır. Spektrometrenin çalışma prensibi de Beer-lambert yasasına dayanır.

$$I_{tr} = I_0 \, exp(c.a.x) \tag{3.1}$$

Denklem (3.1)'de, c: konsantrasyon, a: soğurma katsayısı, x: tabaka kalınlığı, I_{tr} : geçen ışık şiddeti , I_0 : gelen ışık şiddeti olarak tanımlanmıştır.



Şekil 3.2. Beer-Lambert yasası çalışma prensibi.

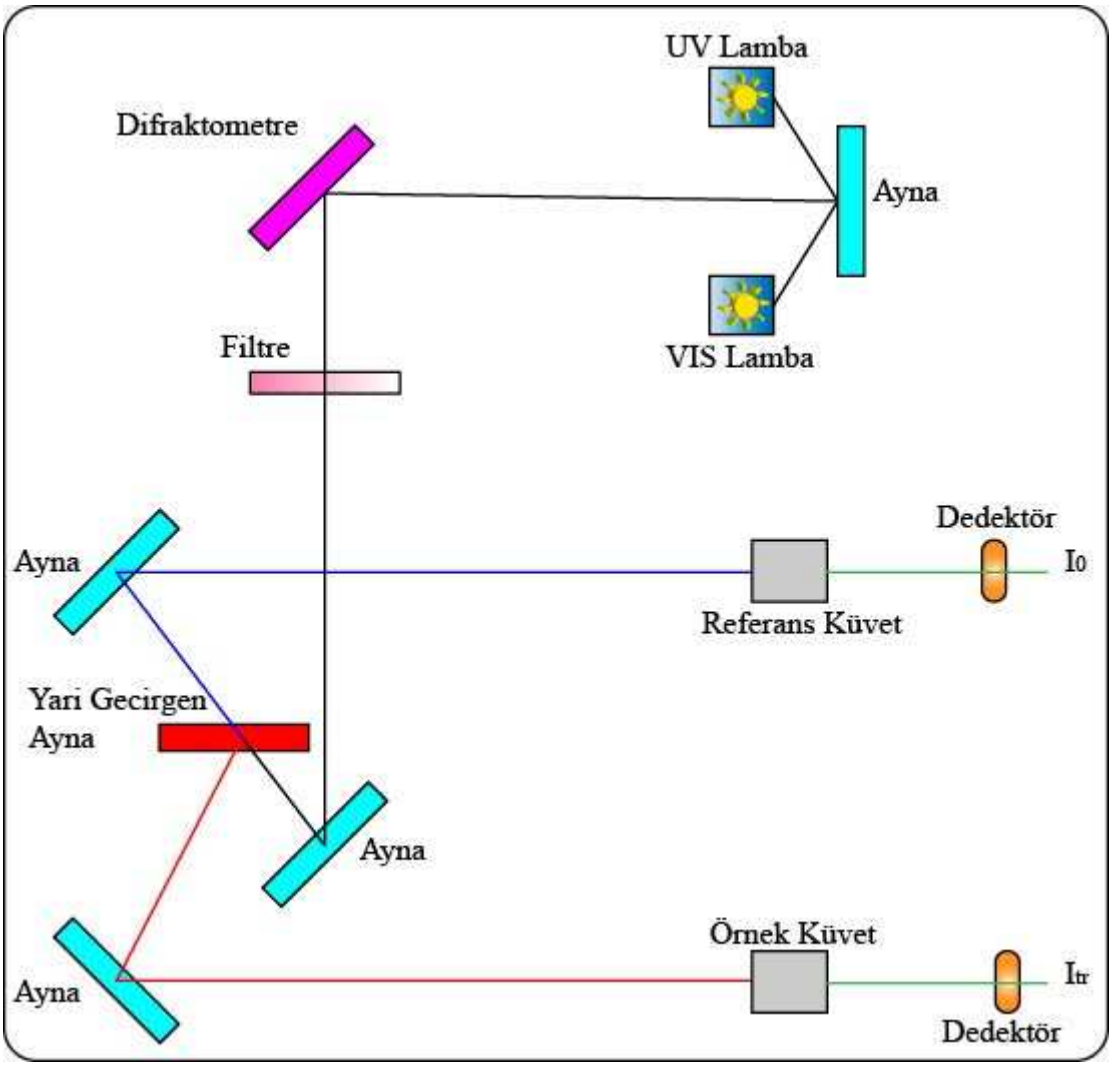
Ayrıca geçen ışık ile soğurulan ışık arasında,

$$I_{tr} = 10^{-a} \tag{3.2}$$

bağıntısı vardır. Bu durumda, (3.2) denklemine göre, maddenin ışık geçirgenliği ve ışığı soğurma katsayıları arasında ilişkiler kurulabilir.

Bu yasaya göre çalışan UV–vis spektrometre, istenilen dalga boyundaki ışığı içindeki ayna ve prizma sistemleri ile iki eşit şekilde ayırarak referans ve örnek hücrelerinden geçirir. İki hücreden de geçen ışıklar birer dedektör tarafından elektronik

olarak ölçülür. Referans olarak gösterilen boş hücreden geçen ışık, Beer-Lambert yasasına göre gelen ışık (I_o) olarak kabul edilir. Örnek hücresinden geçen ışık ise, madde içinden geçen ışık (I_{tr}) olarak kabul edilir. Böylece maddenin zamana (t), dalga boyuna (λ) veya sıcaklığa (T) bağlı olarak ışık geçirgenliği ölçülmüş olur. Şekil 3.3'de cihazın çalışma prensibi ayrıntılı bir şekilde gösterilmiştir.



Şekil 3.3. UV–vis Spektrometre genel çalışma şeması.

3.2. Kullanılan Malzemeler ve Deneysel Yöntem

Bu çalışmada ana malzeme olarak Sigma-Aldrich firmasından temin edilen C3799 kod numaralı "iota-carrageenan Type V" kullanılmıştır. Yine aynı firmadan temin edilip çözeltilere katılan katyonlar; $MgCl_2$ (M8266), RbCl (R2252), CsCl (289329), $SrCl_2$ (13909), $BaCl_2$ (342920), LiCl (62476), KCl (P5405), NaCl (S7653), $CaCl_2$ (C1016) olarak kod numaralarıyla birlikte sıralanmıştır. Çözelti sıvısı olarak saf su cihazından elde edilen distile edilmiş su kullanılmıştır.

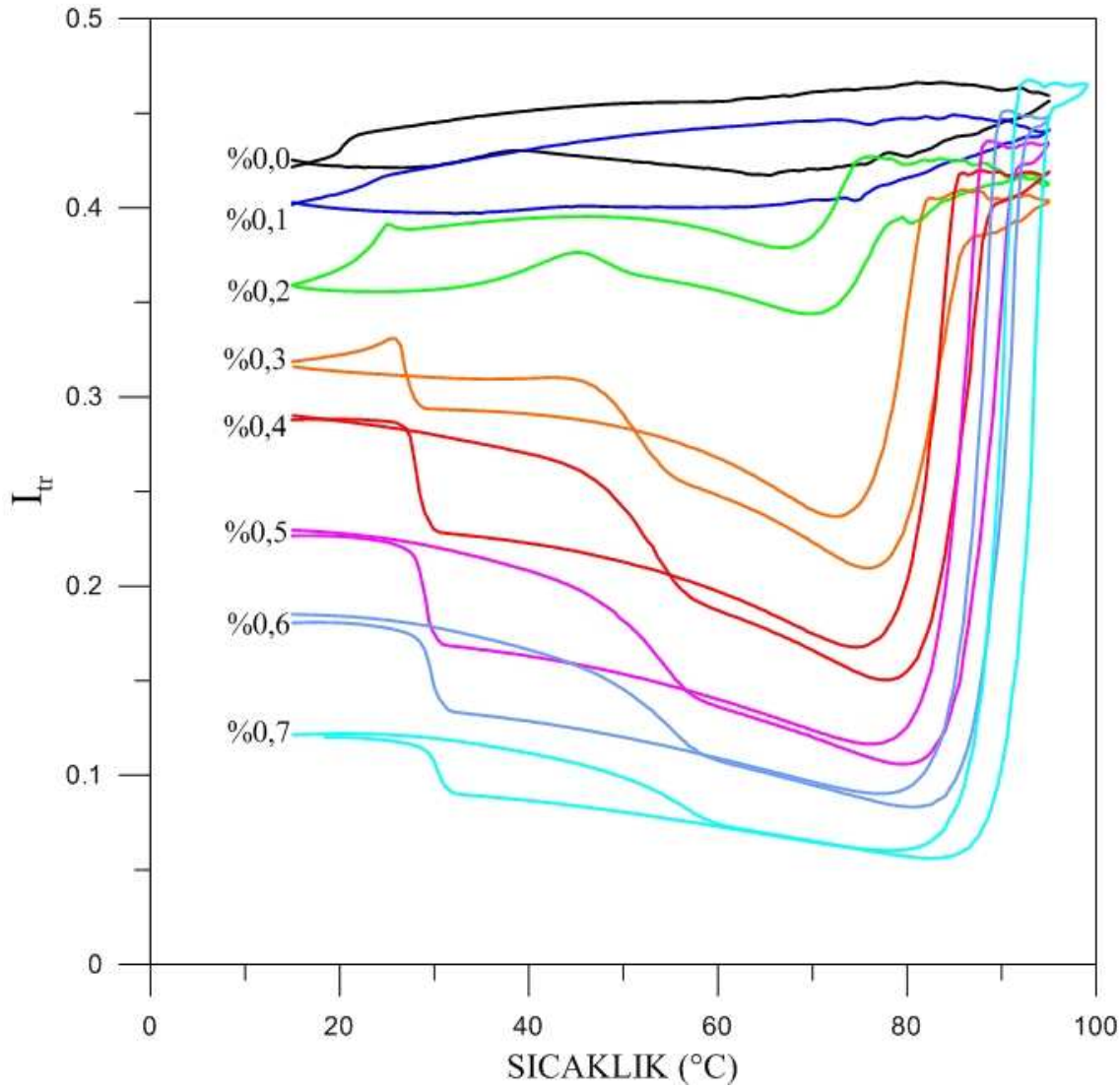
Hazırlanan 10,6 g (0,6 g buharlaşma payı) saf suya ilk olarak katyon (tuz) ve daha sonra toz haldeki iota–carrageenan, düşük devirde çalışan manyetik karıştırıcı üzerinde yavaşça ilave edildi. Malzemeler bir araya getirildikten sonra yüksek devirdeki manyetik karıştırıcıda kaynama noktasına gelene kadar ısıtılarak karıştırıldı. Yüksek sıcaklıkta kıvamlı ve akışkan bir hale gelen malzeme spektrometre hücresine dökülüp ölçümler alındı.

Yapılan tüm deney serilerinde jeller aynı yöntem ve sıra ile hazırlandı. Hata payını azaltmak için her konsantrasyon için en az üçer ölçüm alındı. Deneyler, örnek malzemeden 400 nm dalga boyu (λ) geçirilerek yapıldı. Seçilen bu dalga boyu, daha önceki çalışmalardan alınan bilgilere dayanarak ve örnek malzemenin yapısına uygunluğundan dolayı 400 nm olarak belirlendi. Örnekler, 15 °C den başlayarak 95 °C ye kadar iki kere, dakikada 2 °C sabit hızıyla ısıtılıp soğutuldu. Birinci ısıtma ve soğutma işlemi, hazırlanan malzemenin kuvars spektrometre küveti içine homojen olarak yayılması ve muhtemel kabarcıkların çıkabilmesi için yapıldı ve ölçüm verileri kaydedilmedi. Tüm deneylerde ikinci ısıtma ve soğutma işlemine ait veriler alındı. Her konsantrasyon ölçümü için üçer adet ölçüm yapıldı ortalama değerler deneysel veriler olarak kabul edildi.

3.2.1. Kütlece %2 Iota-carrageenan Jellerde $CaCl_2$ Etkisi

Bu seride, kütlesi sabit tutulan iota-carrageeanan ile kütlece %0,1-0,7 aralığındaki $CaCl_2$ katyonları karıştırılarak farklı konsantrasyonlarda çözeltiler oluşturuldu. Yapılan çalışmada iota-carrageeanan jelin, ortama katılan katyonlar ile nasıl etkileşime girdiği gözlendi. Karışım hazırlanırken 10.6 g suya 0,2 g iota-carrageenan ve 0,1 g ile 0,7 g arasında katyonlar karıştırıldı. Yapılan ölçümde katyon

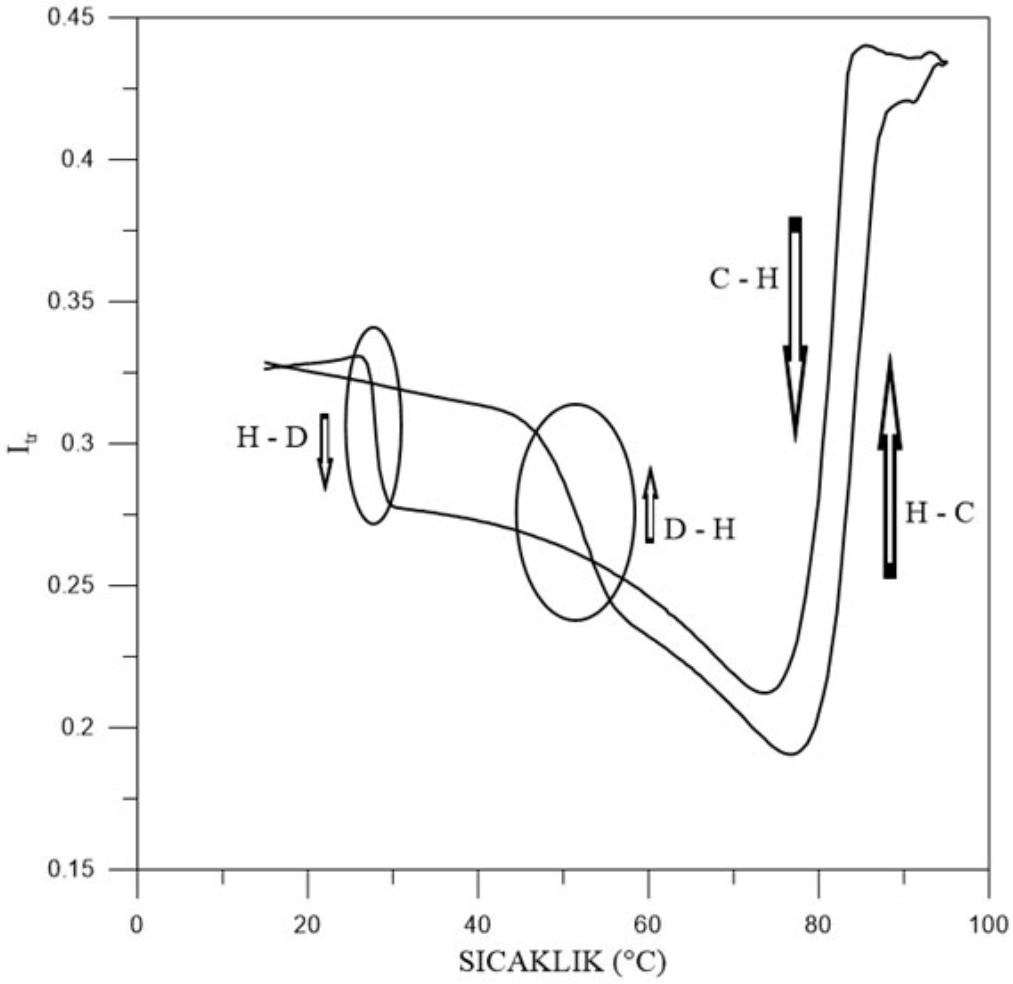
oranı ile birlikte jellerin ışık geçirgenliklerinde değişiklik gözlendi. %0,7 'lik ölçüm dışında tüm ölçümler aynı sıcaklıklar arasında yapılmıştır. %0,7'lik ölçümde faz geçişi, yüksek konsantrasyondan dolayı tamamlanamadığı için deneyin en yüksek sıcaklık noktası 95 °C yerine 98 °C olarak belirlendi.



Şekil 3.4. Farklı katyonlarla hazırlanan iota-carrageenan örneklerinin UV-vis spektrometre ile ölçülen, örneklerden geçen ışık şiddetinin zamanla değişimi.

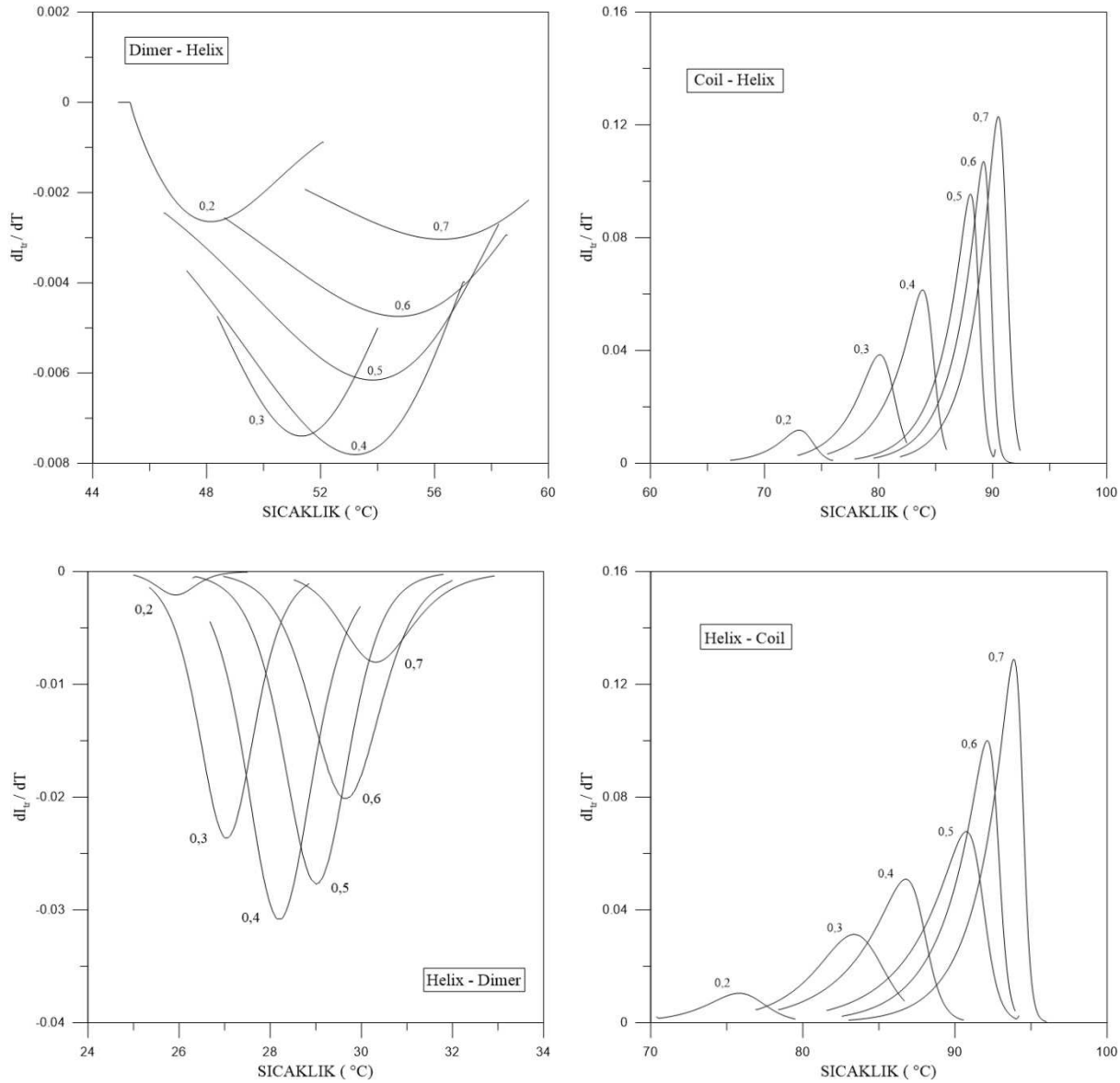
Bu seride iota-carrageenan sabit tutularak katyon miktarı değiştirildi ve değişen katyon miktarına bağlı olarak jel içinden geçen ışık şiddetinde değişimler gözlendi. Şekil 3.4' de katyon oranı artışı ile birlikte jel içinden geçen ışık miktarının düştüğü görüldü. Bu düşüş daha çok alçak sıcaklıklarda belirleyici oldu. Bunun başlıca sebebi, artan katyon miktarı ile birlikte ortamda daha fazla bağ kurulması dolayısıyla jelin daha

sağlam ve sert yapıda olmasıdır. Konsantrasyon arttıkça ışığın saçılmadan geçebileceği boşluklar yerine, dimer gruplarının sayısının artması da ışık geçişini düşürmektedir.



Şekil 3.5. Iota-carrageenan ile kütlece %0,4' lük $CaCl_2$ karıştırılarak hazırlanan örneğin sıcaklığa bağlı geçirdiği ışık şiddeti değişimi üzerindeki faz geçişleri.

Şekil 3.5'de görüldüğü gibi yaptığımız çalışmalarda sıcaklıkla birlikte ışık geçirgenliğindeki değişimler, iota-carrageenan için faz geçişlerini net bir biçimde gözlemlememizi sağladı. Soğuma ve ısınma eğrilerindeki faz geçişleri arasında belirgin bir histerezis belirlendi. Yapıdaki bağların tekrar kurulması ve sistemin tekrar oluşturulması sürecinin bu gecikme durumunu ortaya çıkardığı düşünülmektedir.



Şekil 3.6. Iota-carrageenan jelin termal faz geçiş bölgelerinde, ışık geçirgenliğinin sıcaklığa göre türevinin sıcaklık ile değişimi.

Bu eğrileri elde etmek için Şekil 3.5'de dikkat çekilen faz geçiş bölgelerindeki sigmoidal eğriler uygun biçimlerde fit edildi ve bu fitler üzerinden sıcaklığa göre değişimlerinin türevi alındı. Elde edilen türev verileri, sıcaklığa bağlı olarak Şekil 3.6'da verildi. Şekil 3.6'da görüldüğü gibi, özellikle soğuma esnasında, yani coil-helix ve helix-dimer geçişlerinde, faz geçiş süreçlerinin daha dar bir sıcaklık bandında

gerçekleştiği görüldü. Yüksek sıcaklıklarda katyon oranıyla birlikte geçiş hızının arttığı, daha düşük sıcaklıklarda gerçekleşen dimer-helix ve helix-dimer geçişlerinde ise %0,4 katyon oranındaki örnek etrafında bir sinerjizm olabileceği şeklinde yorumlanabilir.

Eğrilerin tepe noktaları; kritik geçiş sıcaklıkları ve geçiş hızlarındaki farklılıklar ise bize örneklerin geçiş aktivasyon enerjileri hakkında bilgi vermektedir. Bu enerjilerin hesaplanmasında Arrhenius tipi denklemler kullanıldı.

Arrhenius Denklemi: Svante August Arrhenius, İsveçli bir kimyacıdır. Fizikokimya biliminin kurucularındandır. Deneysel sonuçları kullanarak, reaksiyon hız sabitinin mutlak sıcaklık ile üssel olarak değişebileceğini denklem (3) ile belirtmiştir.

$$k = A\ exp\ (-E_a/RT) \tag{3.3}$$

Denklem (3.3) ' de

k = reaksiyon hız değişmezi

A = moleküllerin birbirine çarpma hızı

E_a = aktivasyon enerjisi (J/mol)

R = gaz sabiti ($k_B.N_A$) = 8.3145 J/mol K

T = sıcaklık (K)

değerlerini temsil etmektedir.

Bu denklemi kendi verilerimize göre karakterize edersek;

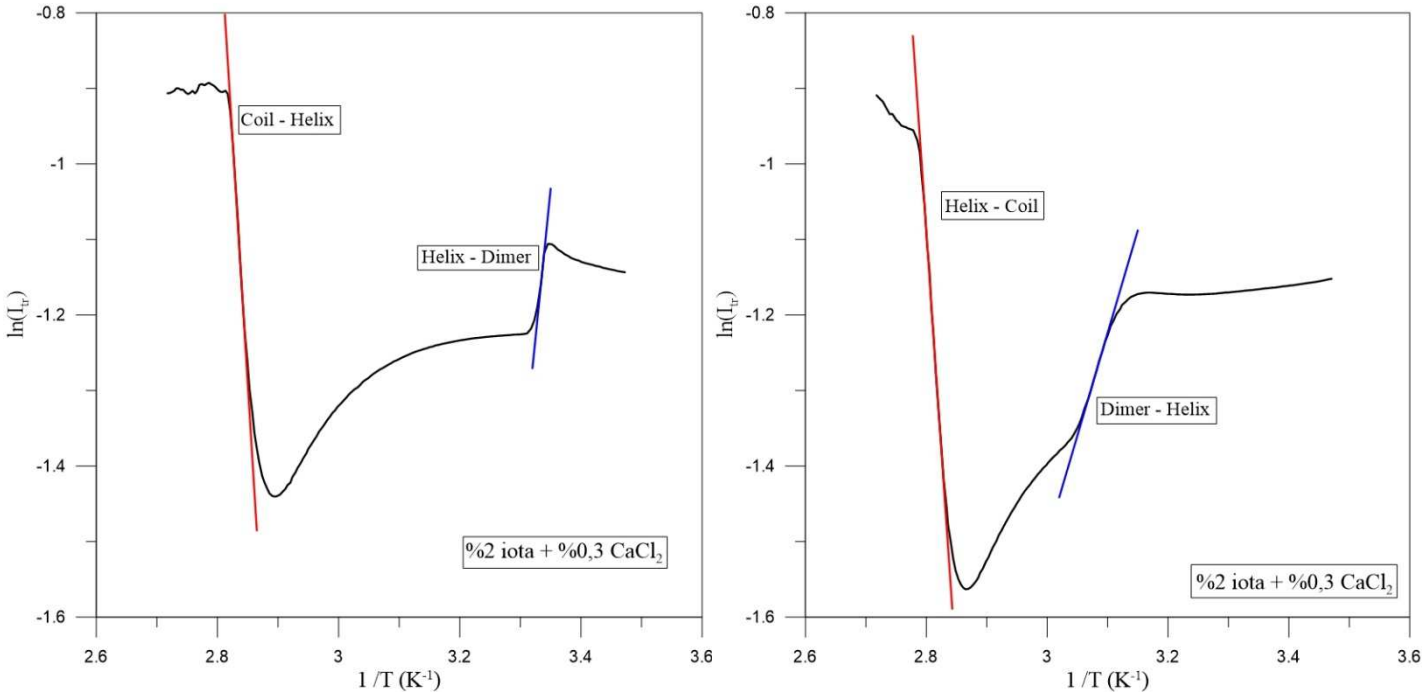
$$I_{tr}/I_{\infty} = exp(-\Delta E/k_B\ T) \tag{3.4}$$

denklemini elde edebiliriz. Bunu düzenleyip tekrar yazarsak;

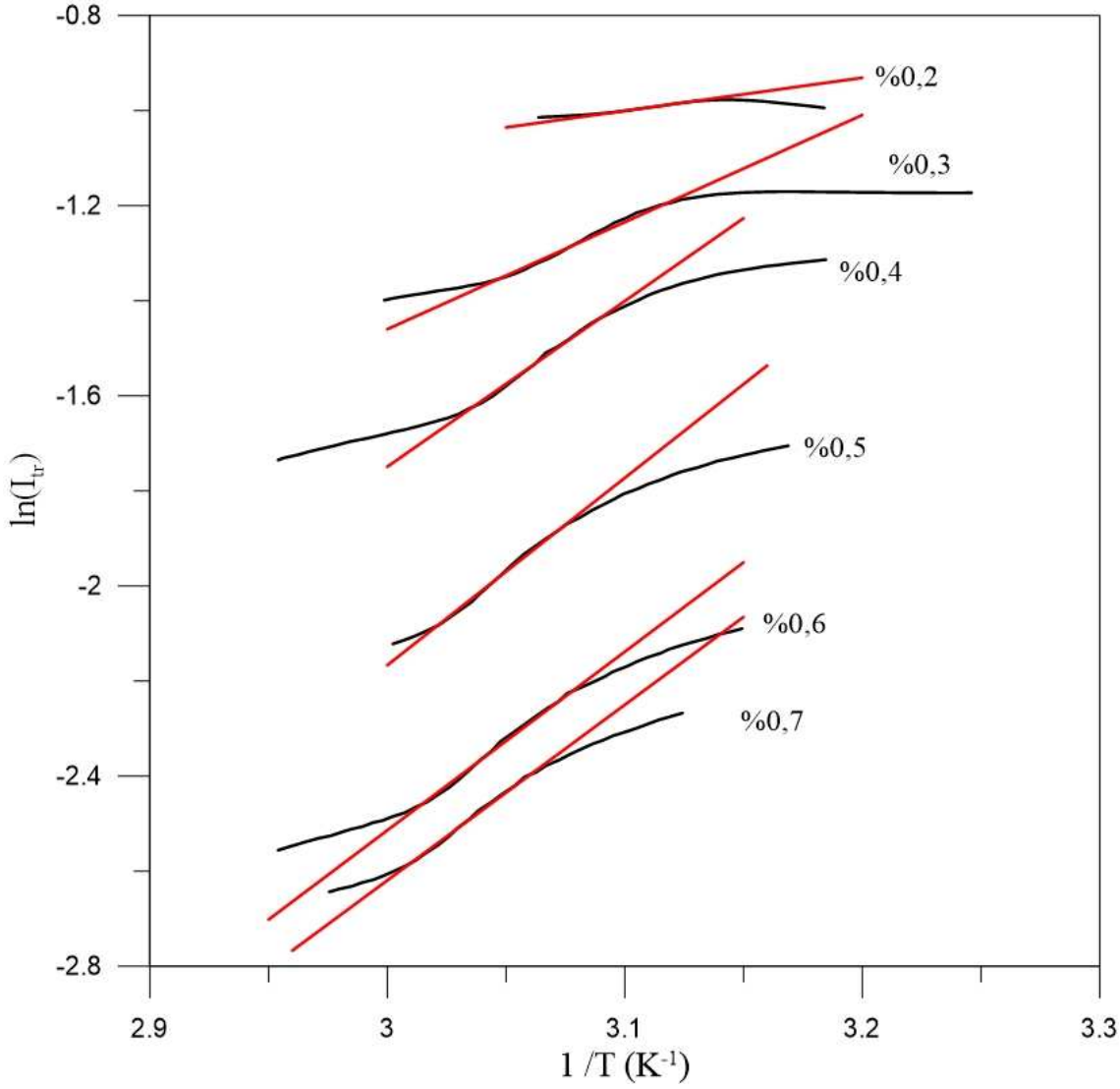
$$\Delta E = -k_B\ ln\ (I_{tr}/I_{\infty})/T^{-1} \tag{3.5}$$

Bundan sonra (3.5) denklemini kullanarak enerjiyi bulmak artık oldukça basittir. Bunun için ln(I_{tr}/I_{∞}) 'un T^{-1} 'e göre çizilmiş grafiğinden faydalanabiliriz.

Her konsantrasyon için faz geçişlerindeki eğimler aynı şekilde fit edildi (Şekil 3.7 ve 3.8). Fitlerin eğimleri geçiş enerjilerinin hesaplanması için denklem (3.5)'de kullanıldı. Burada, k_B=8.31 J/K.mol alınarak enerji değerleri kJ/mol cinsinden hesaplandı.



Şekil 3.7. Faz geçişlerindeki eğim fitleri.

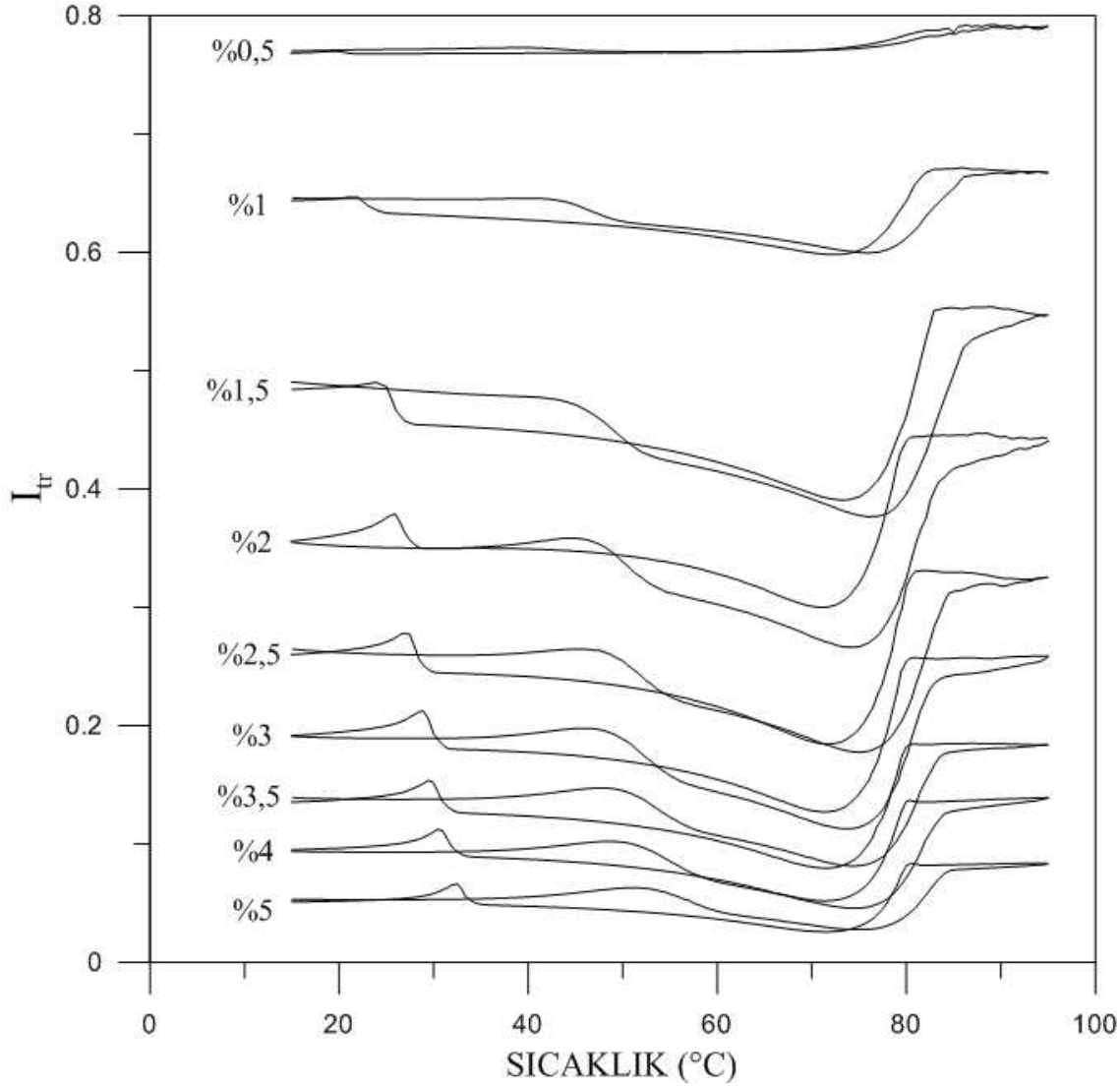


Şekil 3.8. Farklı katyon oranlarındaki dimer-helix geçişleri için alınan eğim fitleri.

3.2.2. Sabit $CaCl_2$ 'e Iota-Carrageenan Etkisi

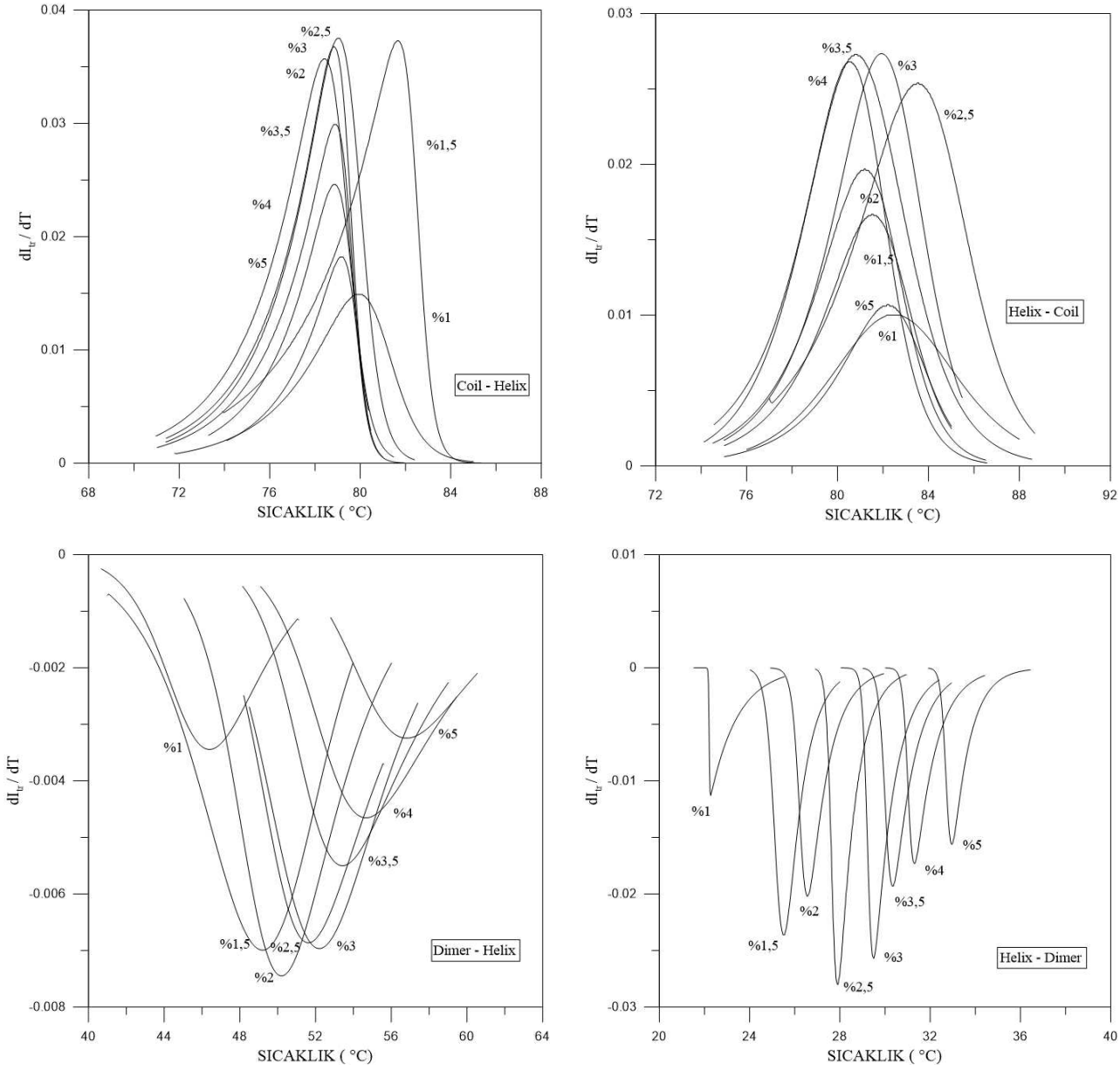
Birinci seriden farklı olarak bu çalışmada değişmeyen malzeme olarak $CaCl_2$ katyonu kullanıldı ve farklı iota-carrageenan katkılarının jelleşme mekanizmasına etkisi incelendi. Birinci seriyle benzer şekilde, tüm örneklerde sabit tutulan 10,6 g saf su ve 30 mg $CaCl_2$ içeren çözeltiler içine; 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400 ve 500 mg iota-carrageenan karıştırılarak farklı polimer konsantrasyonlarında jel malzemeler hazırlandı. Bu seride de ölçüm yapılırken aynı yöntemler izlendi ve her konsantrasyon için en az üçer kere yapılan ölçümlerin ortalaması deneysel veriler olarak kabul edildi.

Ölçümlerde iota-carrageenan'ın düşük konsantrasyonlarında dahi jelleşme mekanizmasındaki karakteristik faz geçişleri gözlendi. Bu özelliği gösterebilmesindeki sebep olarak uygun ve yeterli $CaCl_2$ miktarı ile çözeltilerin hazırlanması gösterilebilir. Katyon oranı arttıkça malzeme akışkanlığı azalmaktadır, dolayısıyla daha fazla $CaCl_2$ katılması yüksek konsantrasyonlardaki iota-carrageenan'ın karıştırılabilme ve kuvars ölçüm küvetine aktarılabilmesini önemli ölçüde engellemektedir. Tam tersi bir durumda katyon oranı azaltıldığında, sol durumundaki çözeltinin akışkanlığı çok artmakta ve çok az sayıda kurulabilen moleküler bağlar sebebiyle belirgin bir jel yapısı oluşamadığından düşük iota-carrageenan konsantrasyonlarında faz geçişleri sağlıklı ve belirgin bir şekilde görülememektedir. Bu nedenlerden dolayı uygun ve sabit $CaCl_2$ miktarı olarak 30 mg seçilip ölçüm işlemleri yapıldı.



Şekil 3.9. Sabit tutulan $CaCl_2$ ile hazırlanan farklı konsantrasyonlardaki iota-carrageenan örnekleri üzerinden geçen ışık şiddetinin sıcaklıkla değişimi.

Şekil 3.9'da artan iota-carrageenan miktarıyla birlikte ışık geçirgenliğinde de düşme gözlendi. Birinci seriden farklı olarak yüksek sıcaklıklarda da konsantrasyon değişim etkisi daha belirgin şekilde görüldü. 500 mg iota-carrageenan ile hazırlanan malzemenin ışık geçirgenliğiyle 100 mg ile hazırlanan malzeme arasında yüksek sıcaklıklarda %60 civarında bir fark görüldü bu fark tüm sıcaklık skalası boyunca kendini korudu.



Şekil 3.10. Kütlece sabit tutulan $CaCl_2$ katyonunun farklı iota-carrageenan konsantrasyonlarına bağlı olarak faz geçiş bölgelerindeki türevlerinin sıcaklık ile değişimi.

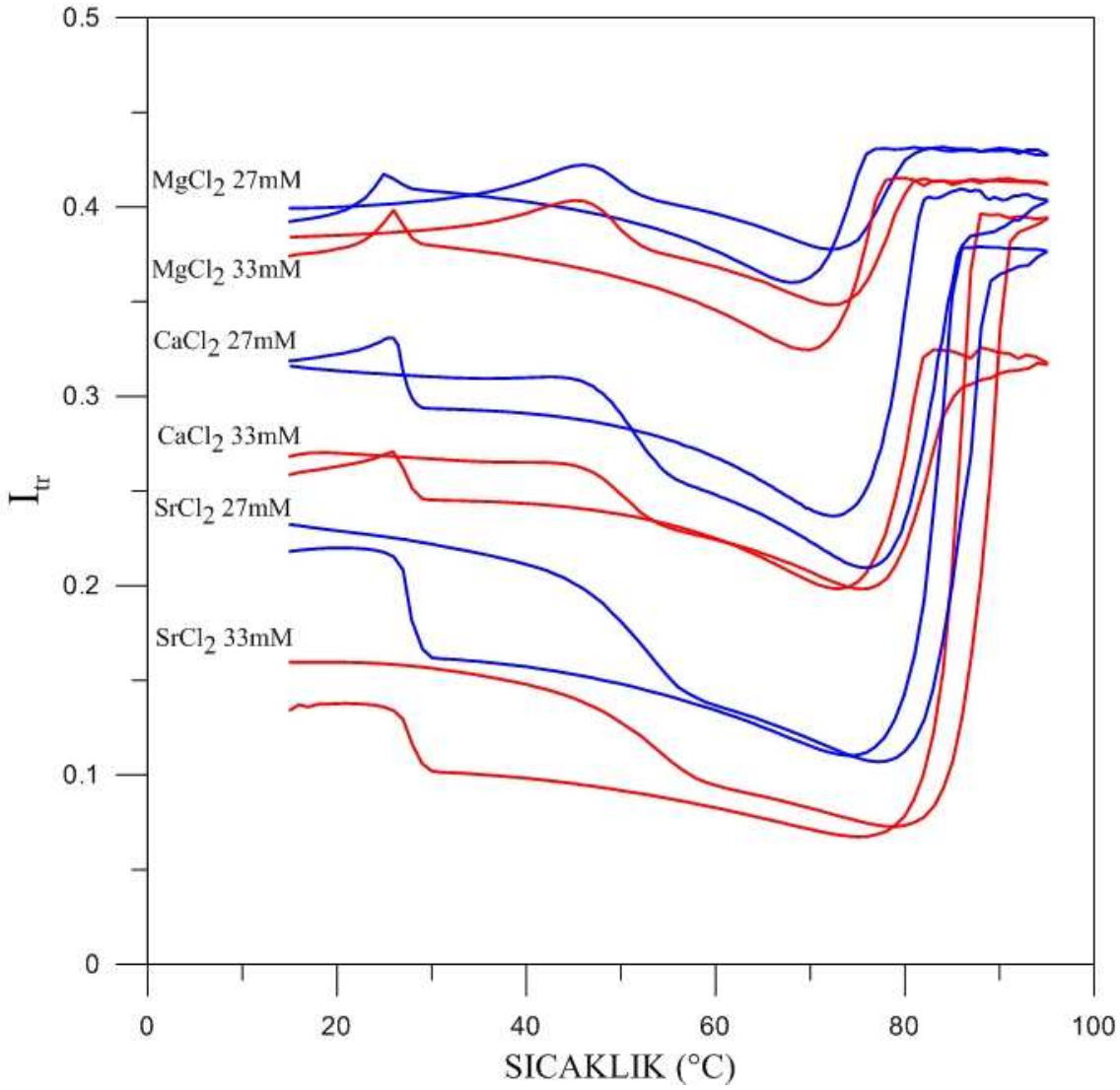
Şekil 3.10'da faz geçişi bölgelerindeki ışık geçirgenliklerinin sıcaklığa göre alınan türevlerinin sıcaklıkla nasıl değiştiği görülmektedir. Türev tepelerinin genliklerine bakıldığında, bu seride de soğuma sırasındaki faz geçişlerinin ısınma sırasındaki geçişlere göre daha hızlı gerçekleştiği görülebilmektedir. Helix-dimer ve dimer-helix geçişleri daha düzenli bir şekilde konsantrasyona bağlı olarak

değişmektedir. Sıcaklığın ve dolayısıyla düzensizliğin daha yüksek olduğu coil-helix ve helix-coil geçiş bölgeleri, konsantrasyon değişimine göre daha düzensiz ve karmaşık bir biçimde sıralanmıştır. Yine de, Şekil 3.10'daki tüm eğrilerin yaklaşık %2-3 iota-carrageenan konsantrasyonu aralığında bir maksimumdan geçtiği ve bir nevi sinerjizm işaret ettiği görülebilmektedir. Bu durum, bu konsantrasyon civarında bir sinerjizm yaşandığını göstermektedir. Bir başka deyişle 30 mg sabit $CaCl_2$ miktarı için en uygun iota-carrageenan konsantrasyonuna işaret etmektedir.

3.2.3. Iota-Carrageenan'a Farklı Katyonların Etkisi

Daha önceki iki seriden farklı olarak sadece $CaCl_2$ katyonu değil, tek ve çift değerlikli olmak üzere dokuz farklı katyon ile ölçüm alındı. Yine bir farklılık olarak, önceki serilerdeki gibi kütlece oranlar yerine molarite oranları kullanıldı. İlk iki seride kullanılan kütlece oranlar baz alınarak molarite hesabı yapıldı ve $CaCl_2$ 200mg kütlesine karşılık olarak gelen 27mM referans alındı. Öncelikle tüm tek değerlikli ve iki değerlikli katyonlar, referans aldığımız 27mM miktarında hazırlanıp ölçümler alındı. Yorumlanabilir sonuçları veren iki değerlikli katyonların 27mM ve 33mM oranları faz geçişlerini gözlemlemek için seçildi. Iota-carrageenan miktarı, birinci serideki ile aynı şekilde 200 mg olarak tutuldu.

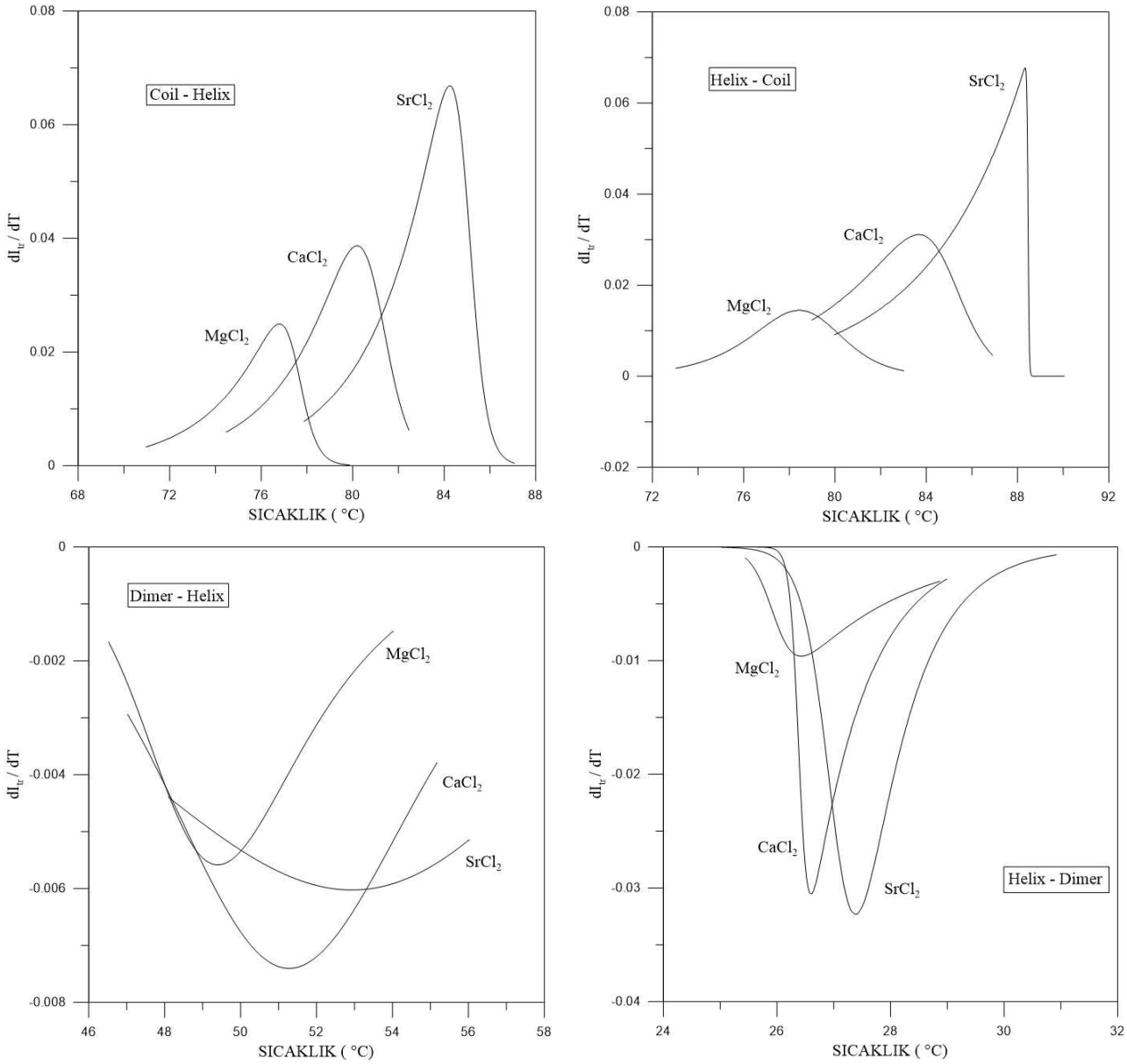
Iota-carrageenan molekül yapısından dolayı tek değerlikli ve iki değerlikli katyonların davranışları birbirlerinden farklılık gösterdi. Jelleşme mekanizmasındaki karakteristik faz geçişi davranışı iki değerlikli katyonlar ile gözlendi fakat tek değerlikli iyonlar ile bu geçişler belirlenemedi. Tek değerli katyonlardaki değişim iota-carrageenan'ın iyon katkısız davranışına yakın oldu. Iota-carrageenan, molekül yapısında iki sülfat grubu içerdiğinden iki değerlikli katyonlar ile karıştırıldığında jelleşme mekanizmasının karakteristik davranışları gözlenebilmektedir.



Şekil 3.11. Iota-carrageenan jelin iki değerlikli katyonlar ile hazırlanan çözeltilerinde termal faz geçişleri. Kırmızı renk 33 mM, mavi renk ise 27 mM konsantrasyonlarını göstermektedir.

İki değerlikli karışımlarda ortama katılan katyonların molar kütleleri arttıkça ışık geçirgenliklerinin düştüğü görüldü (Şekil 3.11). Bu düşme, çözelti içindeki katyon sayısının artması ve ortamdaki moleküler bağlanmaların sayısının ve yapısal düzensizliğin de (heterojenite) buna paralel olarak çoğalması şeklinde açıklanabilir.

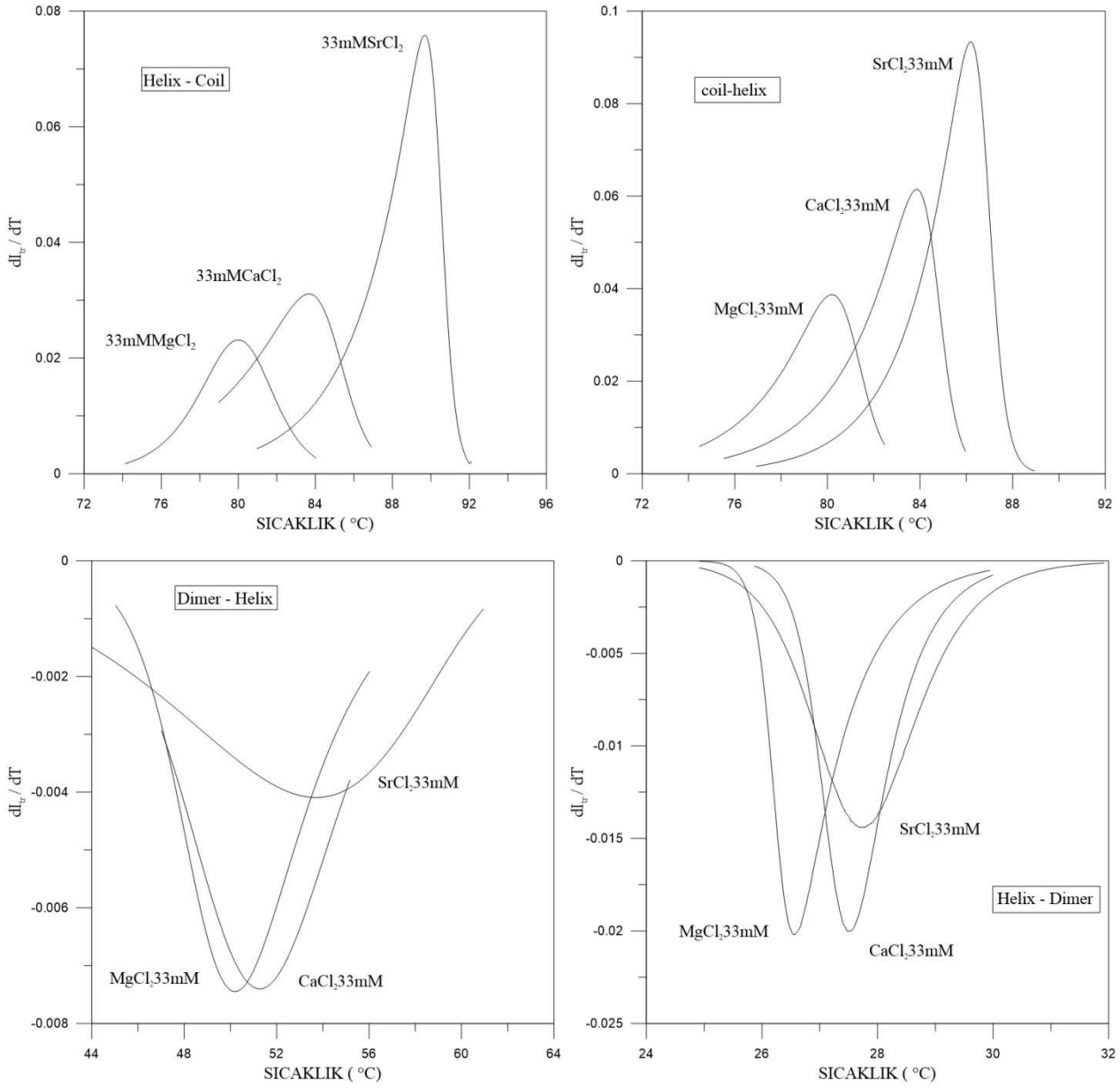
$MgCl_2$ ile $SrCl_2$ ışık geçirgenlikleri arasında yaklaşık %20 oranında bir fark gözlendi. Çok yüksek sıcaklıklarda örnekler sol durumunda iken, her konsantrasyon için ışık geçirgenliklerinin birbirlerine yakın olduğu gözlendi.



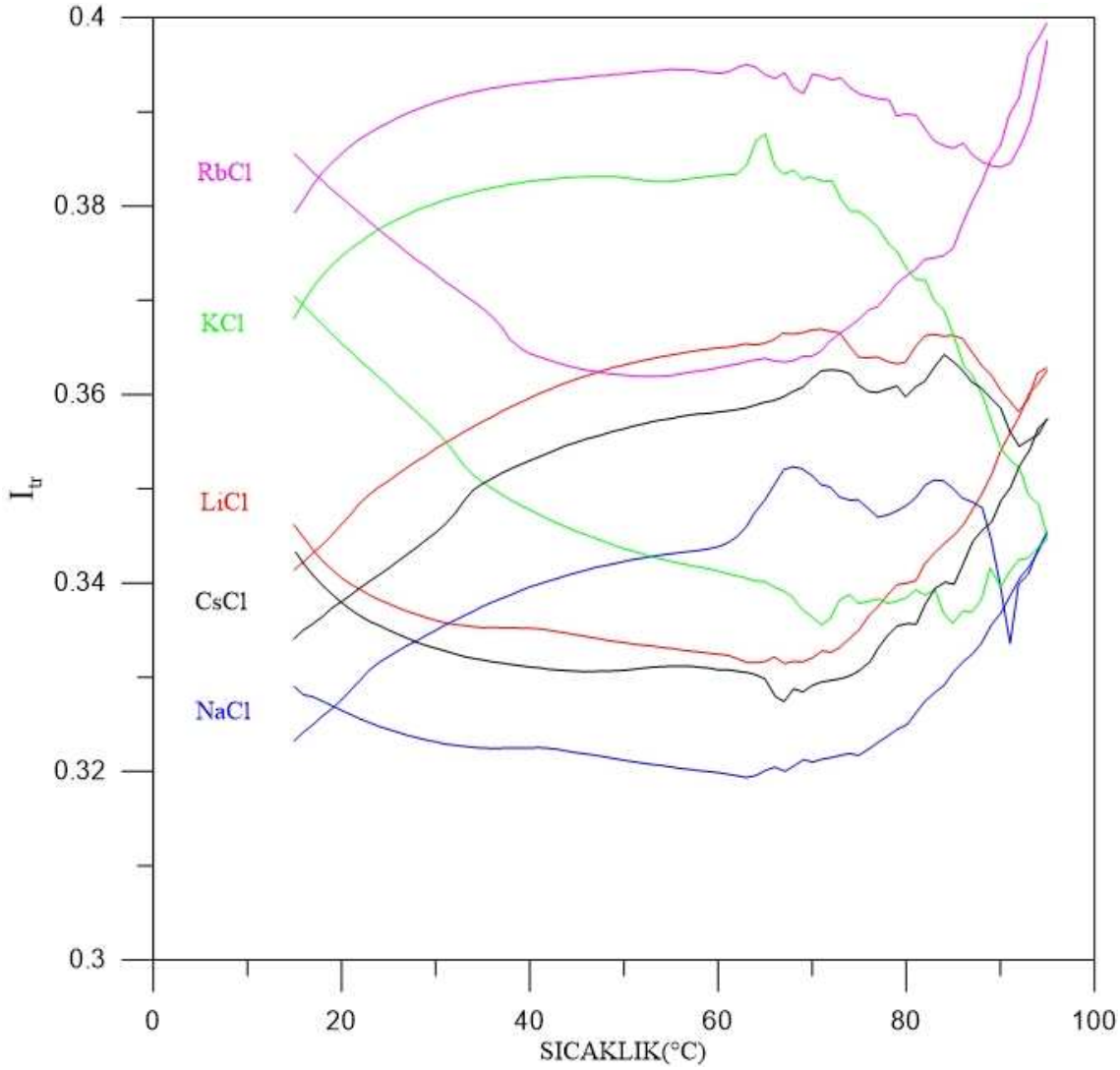
Şekil 3.12. Iota-carrageenan ve 27 mM miktarlı farklı katyonlarla hazırlanan jellerin türev tepelerinin sıcaklık ile değişimi.

Yapılan ölçümlerde, iota-carrageenan'ın farklı katyonlarla farklı davranışlar gösteren jeller oluşturduğu bulundu. Şekil 3.12'ye ve Şekil 3.13'e bakıldığında, coil-

helix ve helix-coil faz geçişlerinin daha düzenli gerçekleştiği görülmektedir. Öte yandan, dimer-helix ve helix-dimer faz geçişleri, geçiş hızları olarak düzenli bir sırada olmasa da geçiş sıcaklıkları bakımından tutarlı sonuçlar gösterdi. Genel olarak, iki değerlikli katyonlarla yapılan bu çalışmada, her konsantrasyon ölçümünde jelleşme mekanizması belirgin bir şekilde gözlendi.



Şekil 3.13. Iota-carrageenan ve 33 mM miktarlı farklı katyonlarla hazırlanan jellerin türev tepelerinin sıcaklık ile değişimi.



Şekil 3.14. 27mM Tek değerlikli katyonlar ile hazırlanan iota-carrageenan jel örneklerinin UV-vis spektrometre ile sıcaklığa bağlı ışık geçirgenlik değişimleri.

Tek değerlikli katyonlar ile hazırlanan çözeltilerde, iota-carrageenan'ın jelleşme mekanizması, ışık geçirgenliklerinde belirgin bir değişim gözlenmediğinden ayırt edici bir biçimde belirlenemedi. (Şekil 3.14). Faz geçiş noktaları belirlenemediği için tek değerlikli katyonlar ile hazırlanan jellerin faz geçiş noktalarındaki hesaplamalar da dolayısıyla yapılamadı.

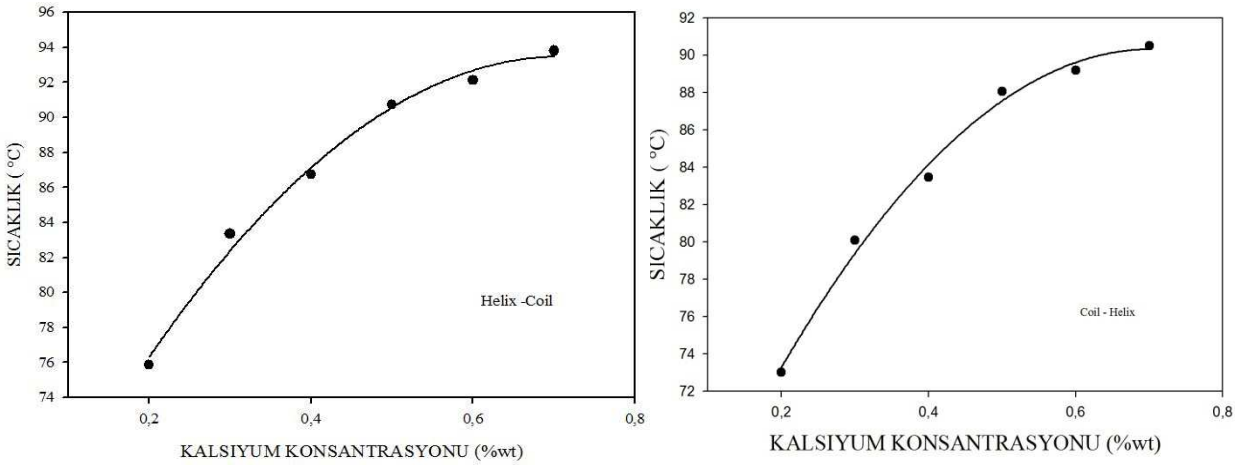
BÖLÜM 4

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

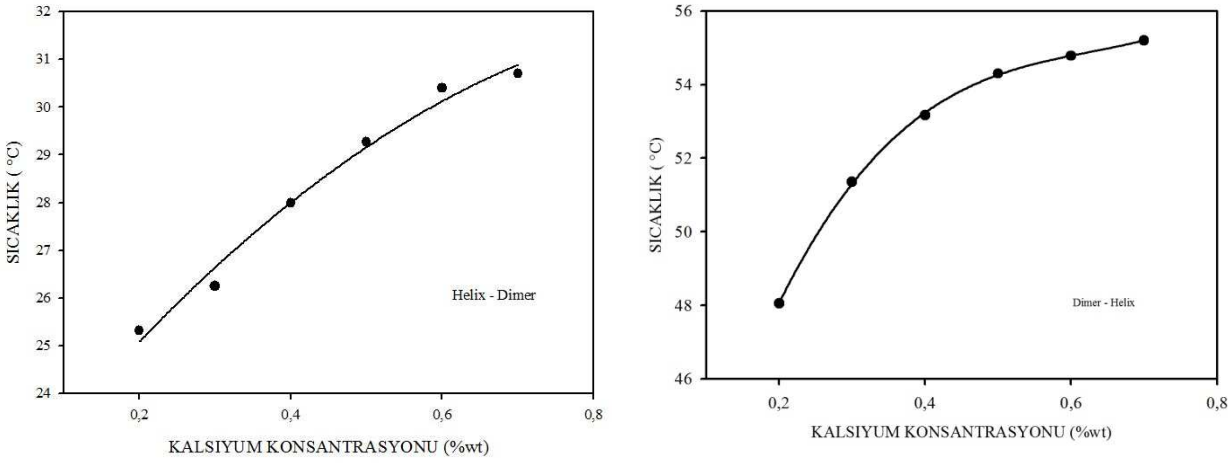
4.1. Kritik Geçiş Sıcaklıkları

Yapılan üç seri ölçümde de faz geçiş bölgelerindeki hesaplanan türevlerin tepe ve çukur noktalarından kritik faz geçiş sıcaklıkları elde edildi. Geçiş sıcaklıkları arasındaki ilişkiyi inceleyebilmek için konsantrasyona bağlı sıcaklık değişim grafikleri Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 de gösterilmiştir. Bu kritik geçiş sıcaklıklarının carrageenan konsantrasyonuna ve çözeltiye katılan katyon türüne ve konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik gösterdiği belirlendi.

4.1.1. %2 Carrageenan ve Farklı $CaCl_2$ Miktarlı Örnekler



Şekil 4.1. Kütlece %2'lik iota-carrageenan'a $CaCl_2$ katkısı ile helix-coil ve coil-helix faz geçişlerindeki kritik sıcaklıklar.



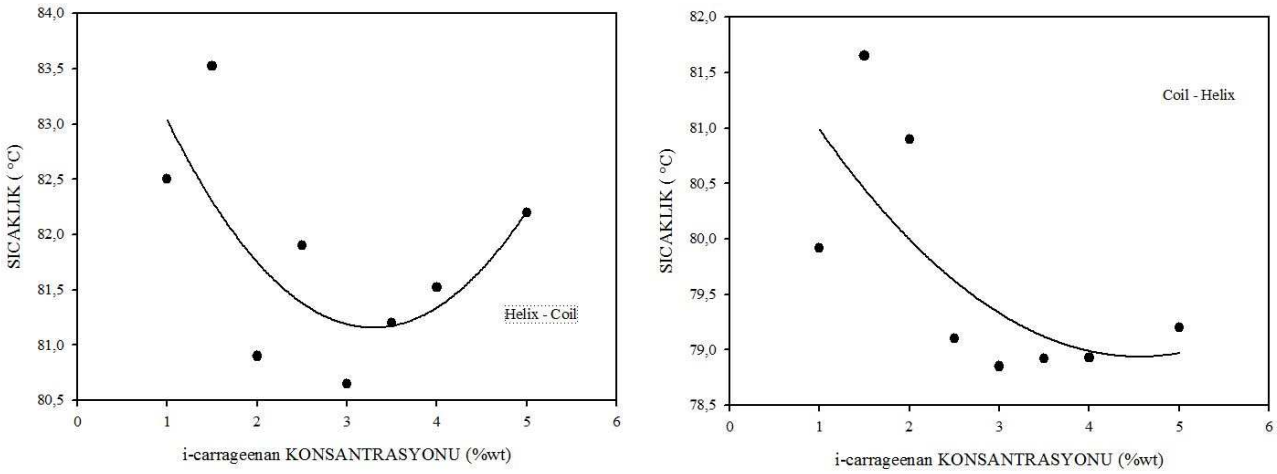
Şekil 4.2. Kütlece %2'lik iota-carrageenan'a $CaCl_2$ katkısı ile dimer-helix ve helix-dimer faz geçişlerindeki kritik sıcaklıklar.

Birinci seride farklı oranlarda katyon ($CaCl_2$) kullanılması jelleşme mekanizmasında faz geçiş sıcaklıklarını etkiledi. Bu etki, çözeltiye katılan katyon oranıyla birlikte ışık geçirgenliğinde düşme yani jel yapısında heterojenitenin (düzensizliğin) artması olarak gözlendi.

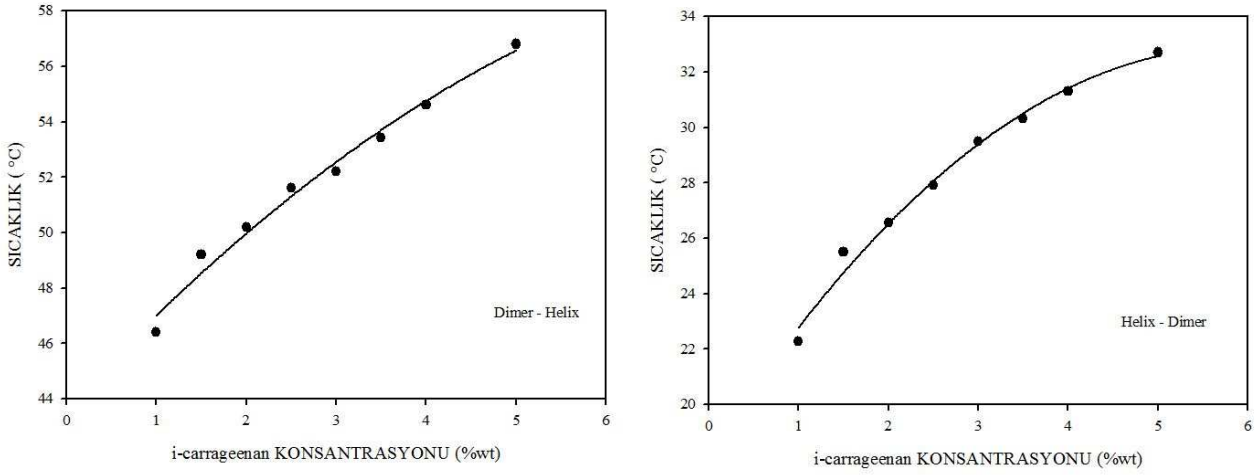
Faz geçiş bölgelerinde kritik geçiş sıcaklıkları Şekil 4.1 ve Şekil 4.2 'de görüldüğü gibi $CaCl_2$ oranıyla birlikte artmaktadır. Yine, helix-coil geçişinde, coil'den helix'e geçişe göre kritik sıcaklıklar daha yüksek seviyelerde ölçülmüştür. Bu fark, ışık geçirgenliğinin sıcaklığa göre değişimini gösteren grafiklerde de gözlemlendiği gibi, sistemin tekrar kurulması için geçen zamana karşılık gelen histerezis olayı ile açıklanabilir.

Konsantrasyon arttıkça geçiş sıcaklığı, yavaşlayarak artan bir eğri şeklinde ortaya çıkmıştır. Bu da bize ölçülebildiği takdirde yüksek konsantrasyonlarda geçiş sıcaklıklarındaki artışın durma noktasına yani bir satürasyona ulaşacağını ve sistemin belirli bir seviyeden sonra doyuma ulaşacağını göstermektedir. Böylece jelleşme mekanizması ortamdaki katyon artışından daha fazla etkilenmeyecektir. Ancak, yüksek konsantrasyonlu malzemelerin hazırlanması, malzemenin karıştırılamayacak kadar aşırı viskoz bir hal alması ve sıcaklığın 100 °C deneysel ve fiziksel limitinin üzerine çıkarılması gerekliliği yüzünden gerçekleştirilememiştir.

4.1.2. %0,3 $CaCl_2$ ve Farklı Carrageenan Miktarlı Örnekler



Şekil 4.3. Kütlece %0,3'lük $CaCl_2$ katyonu ile karıştırılan farklı oranlardaki iota-carrageenan çözeltilerinin helix-coil ve coil-helix faz geçişlerindeki kritik sıcaklıklar.



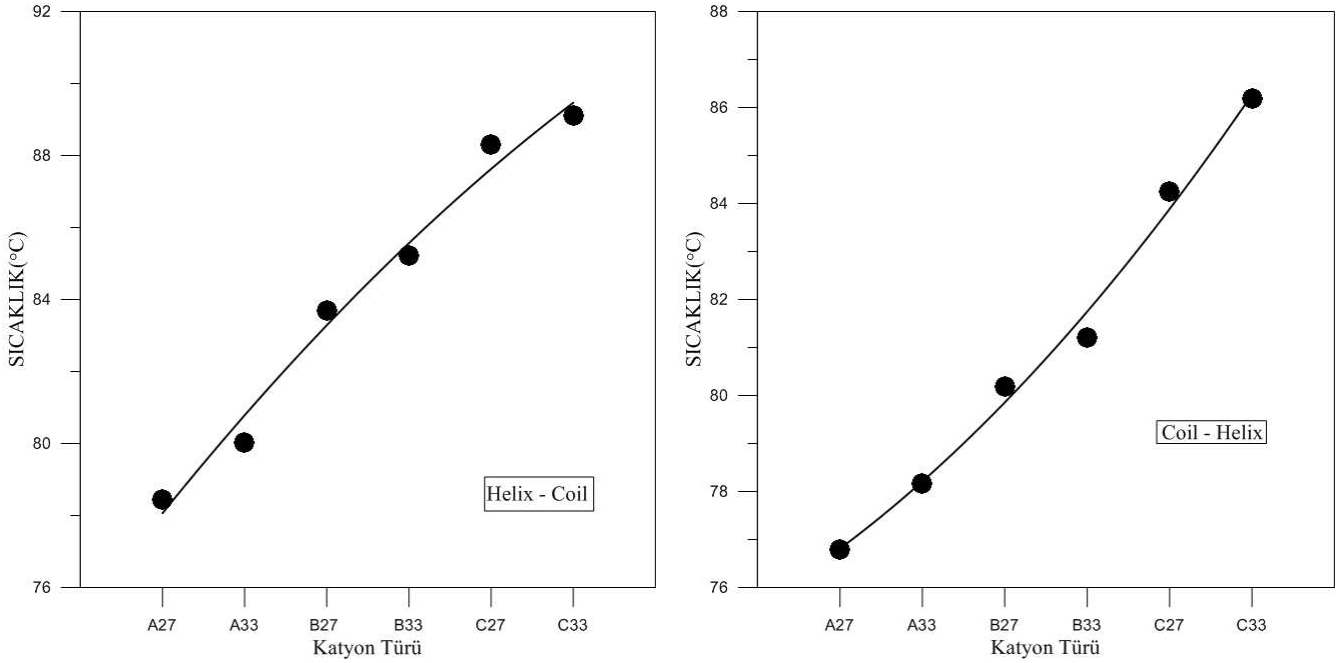
Şekil 4.4.Kütlece %0,3'lük $CaCl_2$ katyonu ile karıştırılan farklı oranlardaki iota-carrageenan çözeltilerinin helix-dimer ve dimer-helix faz geçişlerindeki kritik sıcaklıklar.

İkinci seride sabit tutulan $CaCl_2$ ile farklı konsantrasyonlardaki iota-carrageenan ile oluşturulan jellerin ışık geçirgenliklerinin zamanla değişimleri incelenmiştir. Coil-helix ve helix-coil geçişlerine ait Şekil 4.3'e bakıldığında, birinci seriden farklı olarak,

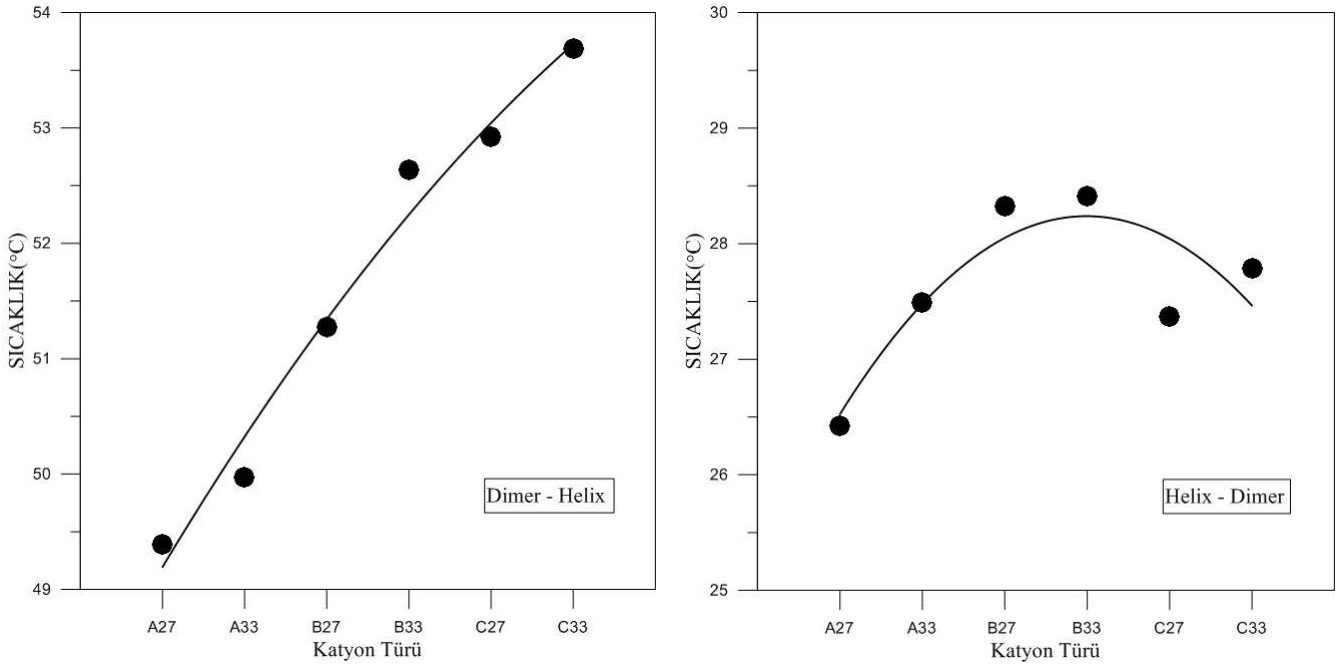
sıcaklıklarda konsantrasyona bağlı düzenli bir artış yerine, 2-3 °C'lik dar bir band içinde dalgalanma davranışı görülmektedir. Yine de %1,5 carrageenan konsantrasyonlu örneğin en yüksek sıcaklık değerini verdiği ve bundan sonraki konsantrasyonlarda düşerek pek değişmediği görülebilir. Burada yaşanan durum sinerjizm'e yani en uygun konsantrasyon değerinde en kuvvetli jelin oluşması olayına işaret etmektedir. Carrageenan miktarı %1,5 üzerine çıkarıldığında, %0,3'de sabit tutulan $CaCl_2$, daha fazla carrageenan zincirinin coil-helix geçişi yapmasını sağlayamayacak ve hatta, artan zincir sayısı helix ve double-helix'leri oluşturmak için kurulan bağların da daha zayıf, düzensiz ve kararsız olmasına yol açacaktır. Bir başka deyişle, birinci serideki durumu da göz önüne alırsak, coil-helix ya da tersi faz geçişinde esas etkili olan parametrenin, jel yapısı içindeki katyon miktarı olduğu söylenebilir.

Şekil 4.4'deki düşük sıcaklıklarda meydana gelen faz geçişleri olan helix-dimer ve dimer-helix geçişlerine ait sonuçlarda, birinci seride olduğu gibi konsantrasyon artışıyla doğru orantılı bir şekilde geçiş sıcaklıklarının da arttığı görülmüştür. Artırılan carrageenan konsantrasyonu, jel içindeki dimer gruplarının kümelenme yoğunluğunu da artırmaktadır. Belirli bir konsantrasyon seviyesinden sonra buradaki artış da satüre olacaktır. Bu seride de, helix-coil ve coil-helix geçiş sıcaklıkları arasında küçük ve dimer-helix ve helix-dimer geçiş sıcaklıkları arasında büyük bir histerezis olduğu tespit edilmiştir.

4.1.3. %2 Carrageenan ve Farklı Katyonlar



Şekil 4.5. 27mM ve 33mM molaritelerine sahip farklı katyonlarla iota-carrageenan karıştırılarak oluşturulan çözeltilerin coil-helix ve helix-coil kritik geçiş sıcaklıkları.



Şekil 4.6. 27mM ve 33mM molaritelerine sahip farklı katyonlarla iota-carrageenan karıştırılarak oluşturulan çözeltilerin helix-dimer ve dimer-helix kritik geçiş sıcaklıkları.

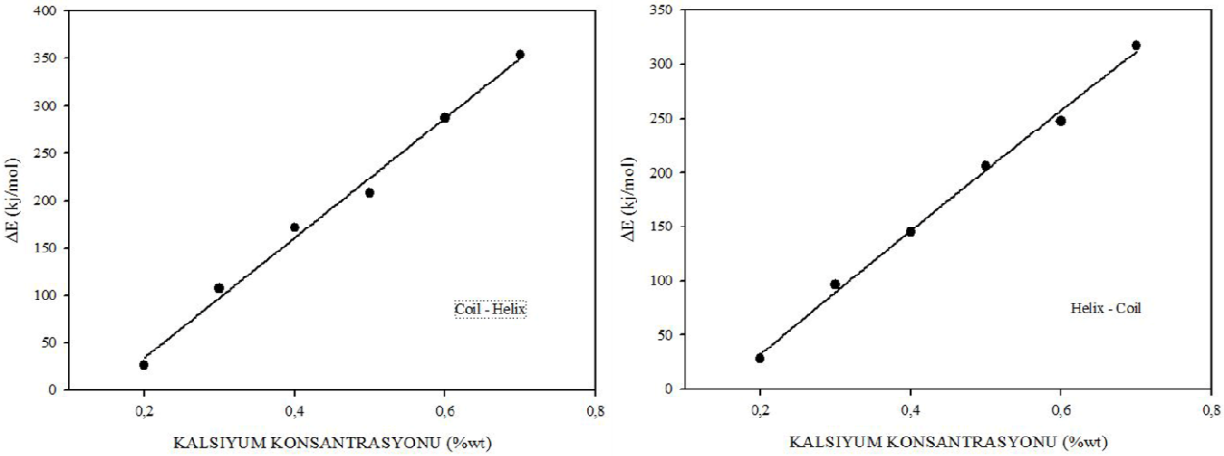
Farklı katyonlar olarak $MgCl_2$, $CaCl_2$ ve $SrCl_2$ katyonlarının molariteleri, birinci seride kullanılan kütlece %0,3 lük (27 mM) $CaCl_2$ miktarı baz alınarak hesaplanmıştır. Deneylerde ayrıca 33 mM'lık örnekler de hazırlanarak ölçümlerde kullanılmıştır. Şekil 4.5 ve 4.6'da üç farklı katyon periyodik cetveldeki kütle numarası ve artan molarite sıralamasına göre çizilmiştir. Tüm faz geçişleri için yapılan ölçümlerde, katyonların molar kütleleri ile doğru orantılı sonuçlar elde edildiği ve Mg ve Sr katyonlarının yüksek sıcaklıklardaki faz geçişleri arasında 10°C ye yakın bir fark olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlarda, carrageenan'ın bağ yaptığı katyonların atomik boyutları ve elektrostatik ve iyonik bağ kuvvetleri gibi faktörler etkili olmuştur. Katyonların, periyodik tablo sıralamalarına göre olan ve doğru orantılı artış gösteren sonuçları burada da elde edilmiştir.

4.2. Kritik Geçiş Enerjileri

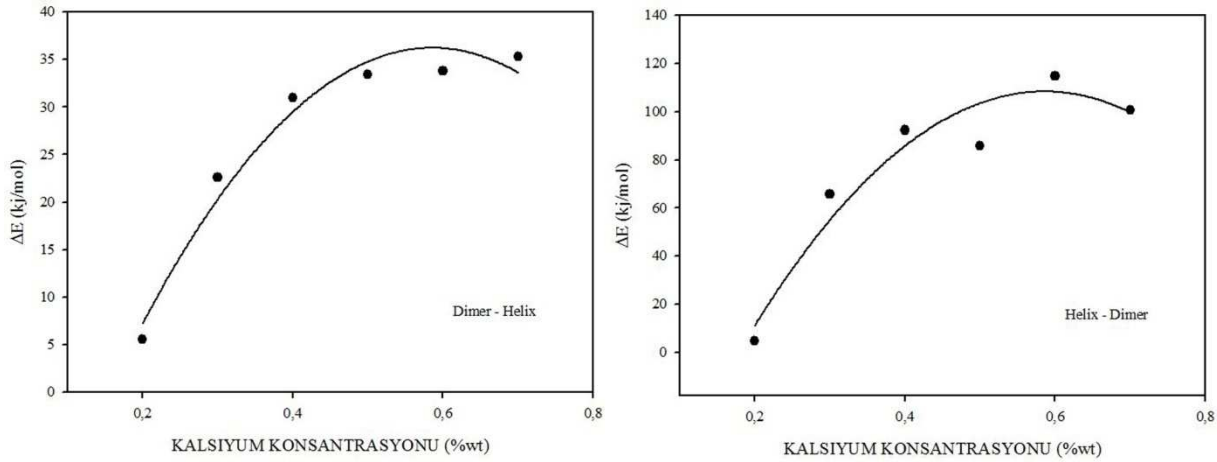
Her maddenin dışarıdan yapılan çeşitli etkilerle moleküler enerjileri değişebilir. Bu değişimi belirleyen birçok faktör vardır; dışarıdan yapılan etkinin türü, malzemenin bağ yapısı, çözelti yoğunluğu gibi birçok özellik sıralanabilir. Jel malzemelerin hacim olarak büyük bir kısmı sudur, bundan dolayı molekül yapısındaki değişimi incelemek için termal etkileri kullanmak ideal bir yöntemdir.

Jel örneklerinin faz geçişlerindeki aktivasyon enerji değerleri bize bu geçişler hakkında bilgiler verebilir. Bir önceki bölümde "Arhenius Denklemi" başlığı altında açıklanan yöntem kullanılarak her malzeme için tüm faz geçiş enerjileri hesaplanmıştır.

4.2.1. %2 Carrageenan ve Farklı $CaCl_2$ Miktarlı Örnekler



Şekil 4.7. Kütlece %2'lik iota-carrageenan'a $CaCl_2$ katkısı ile helix-coil ve coil-helix faz geçişlerindeki kritik geçiş enerjileri.

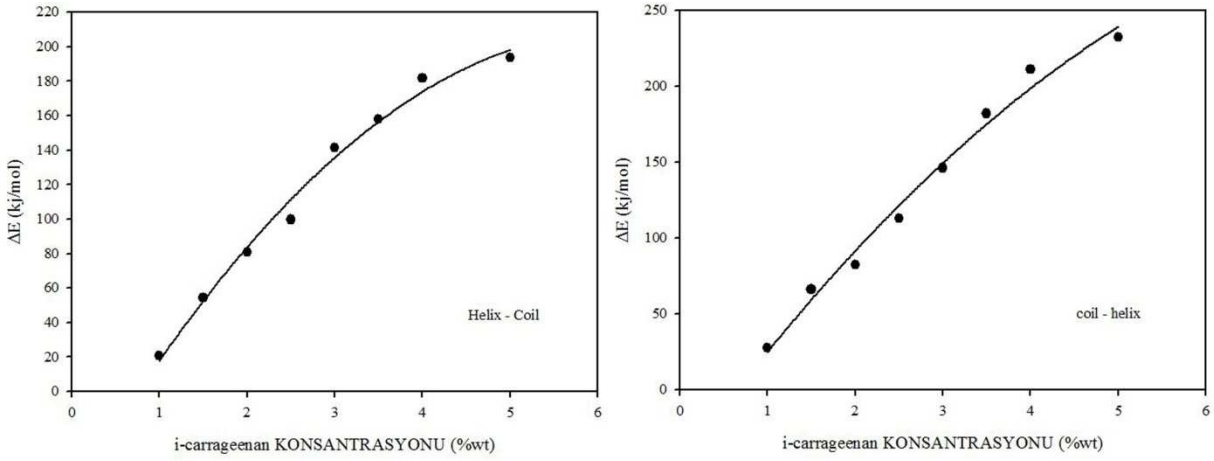


Şekil 4.8. Kütlece %2'lik iota-carrageenan'a $CaCl_2$ katkısı ile dimer-helix ve helix-dimer faz geçişlerindeki kritik geçiş enerjileri.

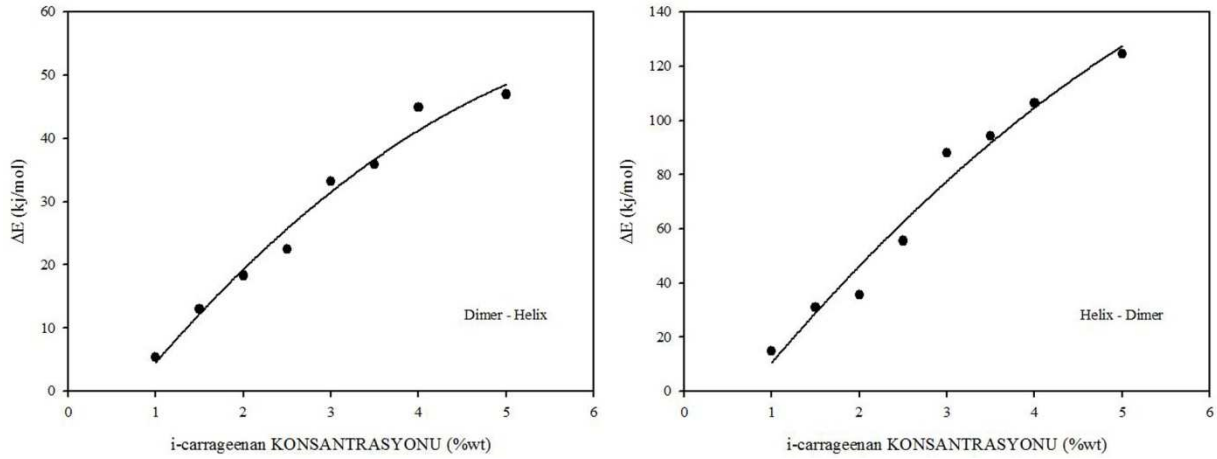
Kritik geçiş sıcaklıklarında olduğu gibi geçiş aktivasyon enerjilerinde de çözeltiye katılan katyon miktarı ile doğru orantılı bir artış gözlenmiştir. Bu artış, ortamda kurulan bağ sayısı ile ilişkilendirilebilir. Ortamdaki katyon miktarı arttırıldığında carrageenan içindeki sülfat grupları ile bağ yapan katyonların sayısı da artacağından bu bağları kurmak veya koparmak için gerekli enerjiler de artmaktadır.

Şekil 4.7'den görülebileceği gibi, sol-jel geçişinde yani soğuma sırasında düşük sıcaklılarda gözlenen helix-dimer geçişinde, ısıtmadaki dimer-helix geçişine göre çok daha fazla enerji harcanmıştır. Bu fark, daha önceden de bahsedildiği gibi, dimer gruplarını dar bir sıcaklık aralığında çabucak oluşturmak için gereken enerjinin, bunların daha geniş bir sıcaklık bandında parçalanması için gereken enerjiden çok daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Şekil 4.8'de ise hem coil-helix hem de helix-coil geçiş aktivasyon enerjilerinin yaklaşık aynı mertebelerde olduğu görülmektedir. Bu iki geçiş arasındaki histerezis aralığının ve belirlenen kritik geçiş sıcaklıkları arasındaki farkların küçük olduğu önceden belirlenmişti. Buradan, sarmalların oluşması veya dağılması için gereken enerjilerin birbirine yakın olduğunu anlayabiliriz.

4.2.2. %0,3 $CaCl_2$ ve Farklı Carrageenan Miktarlı Örnekler



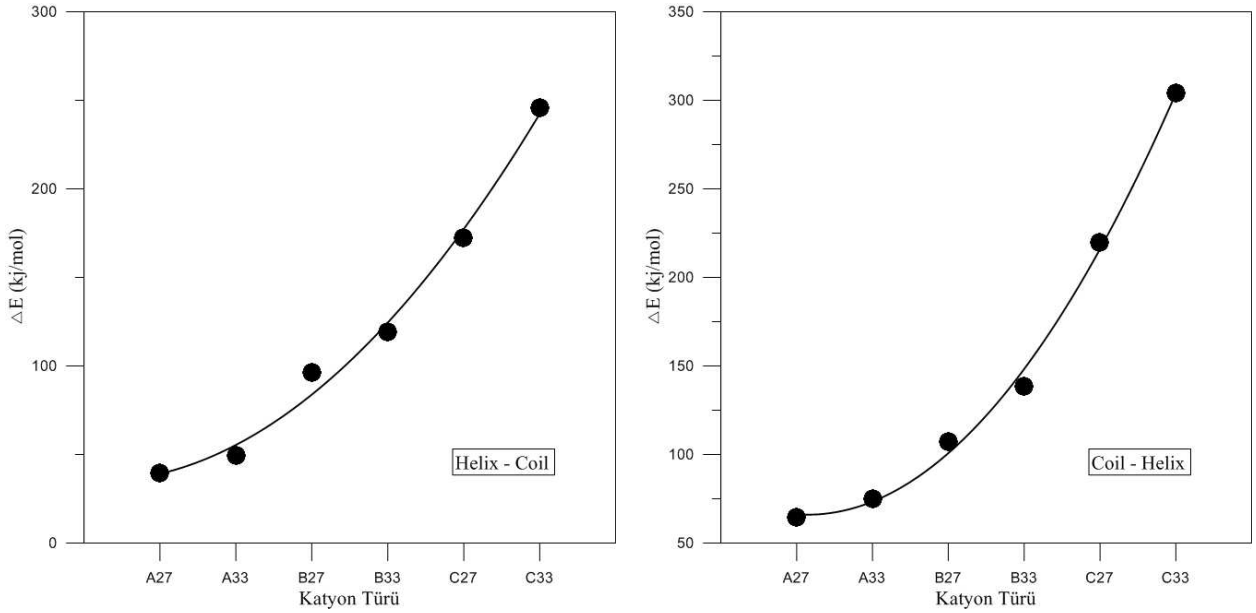
Şekil 4.9. Kütlece %0,3'lük $CaCl_2$ katyonu ile karıştırılan farklı oranlardaki iota-carrageenan çözeltilerinin helix-coil ve coil-helix faz geçişlerindeki kritik geçiş enerjilerini gösteren eğriler.



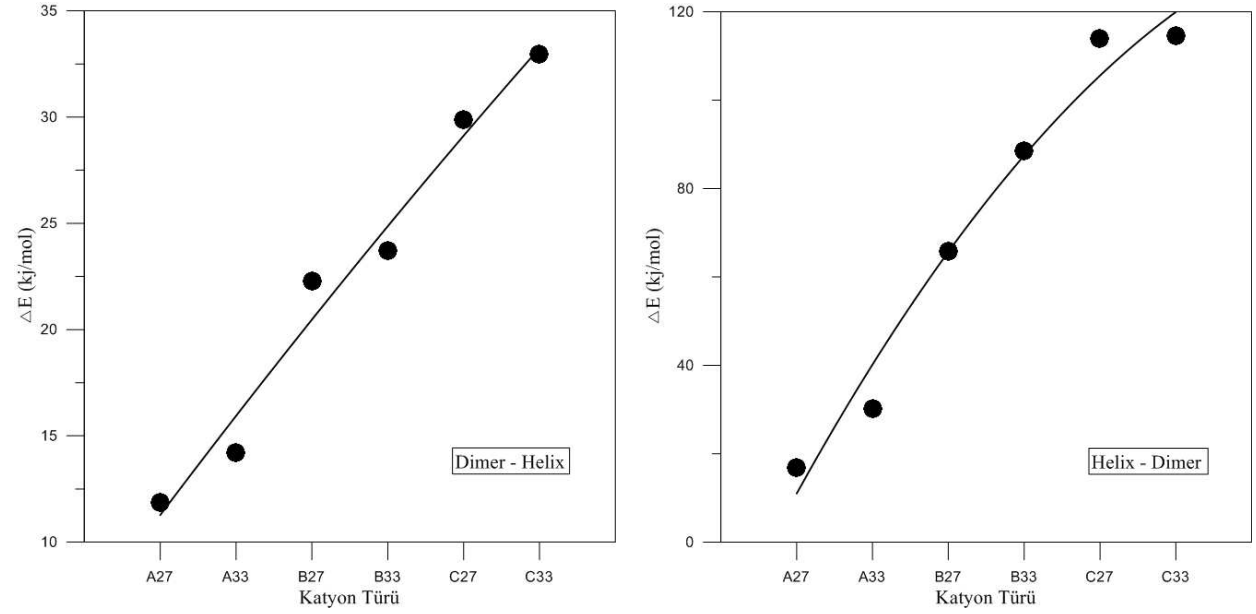
Şekil 4.10. Kütlece %0,3'lük $CaCl_2$ katyonu ile karıştırılan farklı oranlardaki iota-carrageenan çözeltilerinin helix-dimer ve dimer-helix faz geçişlerindeki kritik geçiş enerjilerini gösteren eğriler.

Şekil 4.9 ve 4.10'daki enerji eğrileri de bize bir önceki durumla benzer şeyleri anlatmaktadır. Ortama katılan carrageenan miktarı arttıkça sistemin geçiş aktivasyon enerjileri de artmaktadır. Artan zincir ve bağ sayısı daha fazla enerji gerektirecektir. Yine, soğumadaki helix-dimer geçiş aktivasyon enerji değerlerinin, dimer-helix değerlerinden birkaç misli yüksek olduğu ve helix-coil ve coil-helix geçişlerinin ise yaklaşık aynı mertebelerde olduğu görülmektedir.

4.2.3. %2 Carrageenan ve Farklı Katyonlu Örnekler



Şekil 4.11. Kütlece %2'lik carrageenan ile karıştırılan farklı katyonların coil-helix ve helix-coil faz geçişlerine ait enerji eğrileri.

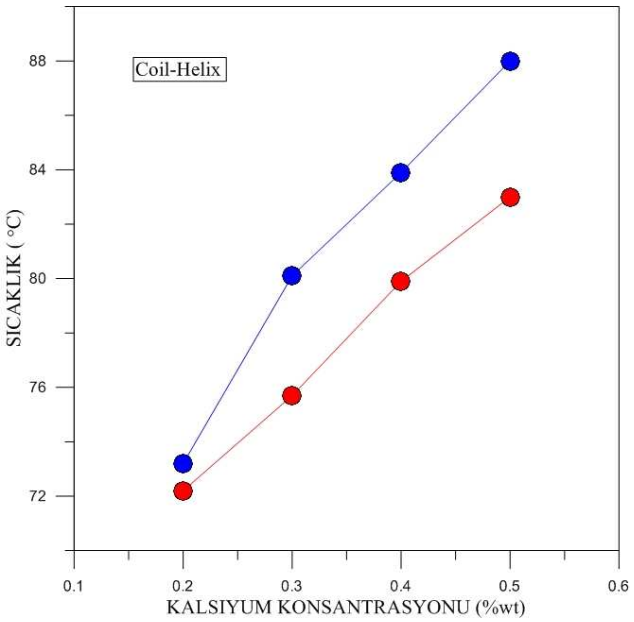


Şekil 4.12. Kütlece %2'lik carrageenan ile karıştırılan farklı katyonların dimer-helix ve helix-dimer faz geçişlerine ait enerji eğrileri.

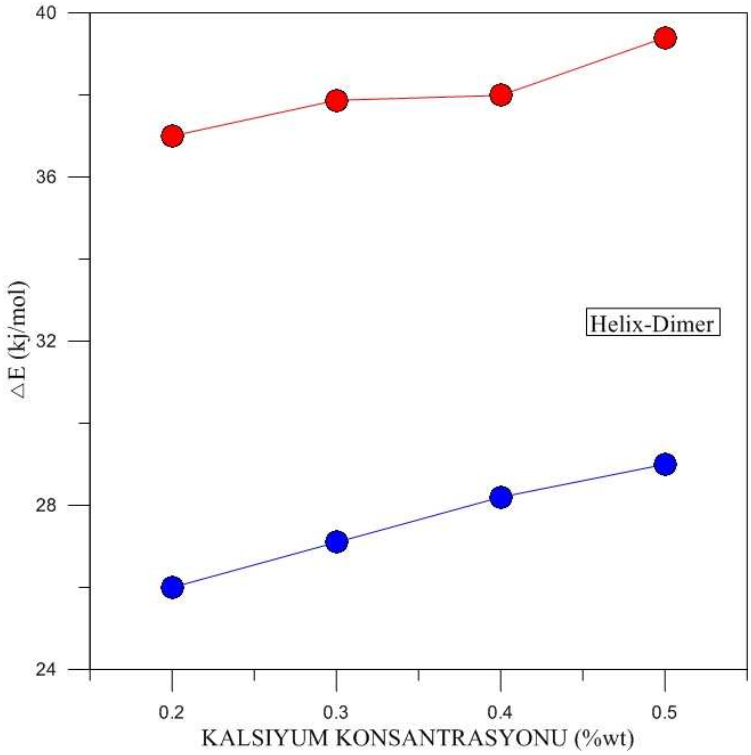
Son serideki yapılan ölçümlerden elde edilen geçiş enerjileri oldukça ilgi çekici sonuçlar ortaya çıkardı. Üç farklı katyon için ($MgCl_2$, $CaCl_2$ ve $SrCl_2$), 27 mM ve 33 mM molarite değerlerine sahip örneklerle ölçümler yapıldı. 27 mM değeri, ikinci seride sabit tutulan %0,3'lük $CaCl_2$ miktarı esas alınarak belirlendi. 33 mM değeri ise yapılan deneme ölçümleri sonucunda malzemenin hazırlanabilirlik ve ölçülebilirlik sınırlarına uygunluğundan dolayı seçilmiştir.

Şekil 4.11 ve 4.12, kritik sıcaklık değerlerindeki artışa benzer şekilde, iota-carrageenan'ın bağlandığı katyonların atomik boyutları ve elektrostatik ve iyonik bağ kuvvetleri gibi faktörlere bağlı olarak aktivasyon enerjilerinin de arttığını göstermektedir.

Genel olarak jelleşme ve polimerler ile ilgili oldukça yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Buna karşı özellikle iota-carrageenan ile ilgili bizimkine benzer tekniklerle yapılan çalışmalar oldukça kısıtlı sayıdadır. Literatürde bulunan çalışmalarından biri olan *"Cation effect on thermal transition of ι-carrageenan: a photon transmission study"* [25] ile elde ettiğimiz sonuçları karşılaştırabiliriz. İki çalışmada da konsantrasyon artışı ile birlikte arttığı gözlenen geçiş sıcaklıkları (Şekil 4.13) ve aktivasyon enerjileri (Şekil 4.14) mevcuttur.



Şekil 4.13. İlk serideki coil-helix geçişine ait sıcaklık grafiği (mavi) ve [25] nolu kaynaktaki aynı grafik (kırmızı).



Şekil 4.14. İlk serideki coil-helix geçişine ait enerji grafiği (mavi) ve [25] nolu kaynaktaki aynı grafik (kırmızı).

Her iki grafikte de artış hızları benzerlik göstermiş olup, kullanılan iota-carrageenan çeşitlerinin farklı ve deney şartlarının değişik oluşu geçiş noktalarındaki farkın ortaya çıkmasını açıklar niteliktedir. Yaptığımız ölçümlerin ve sonuçlarımızın bu çalışmayla uyumlu olduğunu söyleyebiliriz.

Iota-carrageenan üzerinde katyon etkilerini incelemek için diğer gruplarca bazı çalışmalar yapılmıştır. 2007'de Funami ve arkadaşları, farklı molaritedeki tek ve iki değerlikli katyonlar ile çalışmıştır. Termal olarak karışım fazlarının genelde 80°C ve üzerinde jel (coil), 20°C ve altında sol (dimer) durumda olduğunu belirlemişlerdir [26]. Genel olarak bizim de deneyini yaptığımız üç farklı seride benzer sonuçlar bulunmuştur.

Jelden solüsyona ve solüsyondan jel fazına geçişlerde katyon etkisi ile ilgi olarak, jelin RVA tekniği ile akışkanlığına göre belirlenen $Na^{+} < K^{+} < Ca^{+2}$ sıralaması verilmiştir. Termal histerezis bazı ölçümlerde görülmemiş veya çok düşük derecede belirlenmiştir [26]. Yaptığımız çalışmada, termal olarak belirgin bir histerezis belirledik

ve iki değerlikli katyonların uyguladığımız deneysel yöntem ile daha iyi jeller yapabildiklerini gözlemledik ve var olan modeller yardımıyla yorumladık.

Bir başka çalışmada k-carrageenan ve i-carrageenan, NaCl varlığında ışık saçılması deneyinde incelenmiştir. k-carrageenan saçılımının i-carrageenan saçılımına göre fazla olduğu ve NaCl ile daha çok etkileşime girdiği belirlenmiştir. i-carrageenan NaCl varlığında fazla etkilenmemiş ve dar bir bant aralığında saçılım yapmıştır [27]. Biz de yaptığımız deneysel çalışmaların üçüncü serisinde benzer olarak, tek değerlikli katyonların iki değerlikli katyonlara göre çok daha dar bir aralıkta değişim gösterdiğini belirledik.

Yaptığımız deneylerin değerlendirilmesinde ve hesaplanan geçiş sıcaklık ve enerjilerinde, belirli katyon veya carrageenan konsantrasyonlarında sinerjizm'in varlığına dair bulgular elde ettik. iota-carrageenan ve k-carrageenan ile yapılan x-ray difraksiyon çalışmasında, i-carrageenan örneklerinin açık bir şekilde sinerjizm ve histerezis gösterdiği belirtilmiştir [28].

Daha önceden yapılan çalışmalarda da tek ve çift değerlikli katyonların sıcaklık etkisiyle helix oluşumuna ve jelleşmeye farklı etkisi olduğu gözlemlenmiştir. Shear (makaslama) modülü hesaplamalarında iki değerlikli katyonların tek değerlikli katyonlara göre daha sağlam jel yapıları oluşturduğu belirtilmiştir [29].

X-Ray difraksiyonu yöntemi kullanılarak yapılan bir çalışmada, benzer sarmal yapılara sahip i-carrageenan sulu çözeltisi için hazırlanan altı farklı katyon Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Mg^{+2}, Ca^{+2} ve Sr^{+2} ile ölçüm alınmış ve polimorf geçişlerinde NaCl ve $CaCl_2$ daha duyarlı bulunmuştur [29].

Deney serilerimizin sonuncusunda 2 değerlikli katyonlar ile yapılan ölçümlerde sıcaklığa en "dayanıklı" katyon olarak Sr^{+2} belirlenmiştir. Jel formunu sıcaklık artışıyla en uzun süre koruyan karışımlar Sr^{+2} ile yapılan karışımlar olmuştur. Literatürde konuyla ilgi yapılan çoğu çalışmada Sr^{+2} katyonu ölçümlerde yer almamıştır. Genel olarak, i-carraggenan için iki değerlikli katyonlarla ilgili örneklerde $CaCl_2$ 'e yer verilmiştir. Bu tez çalışması, iota-carrageenan biojeline katyon etkisi araştırmalarında, $SrCl_2$ katyonunun ölçümlerde daha yaygın olarak kullanılabileceğini ve dikkate alınması gerektiğini göstermiştir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, endüstride çok yaygın olarak kullanılan bir biojel olan iota-carrageenan'ın, eklenen katyon çeşit ve miktarlarına göre fiziksel özelliklerinin değişiminin, görece sade bir deneysel teknik olan Foton Geçirme Tekniği ile başarılı bir şekilde belirlenebileceği gösterilmiştir. Daha önce yapılan ve yayınlanan çalışmalardan daha fazla katyon çeşidini içermesi ve farklı serilerle yapılan deneyleri bir arada sunması açısından da yararlı bir kaynak olacağı açıktır. Örneklerin hazırlanması, ölçümler ve bunların tekrarlanması çok fazla zaman aldıkları için akla gelebilen tüm ölçümler alınamamıştır, ancak ileride bu çalışmanın ışığında ve devamı niteliğinde, daha detaylı seriler ve başka fiziksel parametrelerin etkileri de incelenebilir.

Kaynaklar

[1] P.G. de Gennes, ***Scaling Concepts in Polymer Physics***, Cornell University Press, New York, 1979.

[2] M. Rubinstein, R.H. Colby, ***Polymer Physics***, Oxford University Press, USA, 2003.

[3] O. Okay, ***Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine, 2nd ed.***, Eds.: I. Galaev, B. Mattiasson, CRC press, Boca Raton, 2007.

[4] N.S. Anderson, J.W. Campbell, M.M. Harding, D.A. Rees, J.W. Samuel, ***X-ray diffraction studies of polysaccharide sulphates: double helix models for k- and i-carrageenans***, *Journal of Molecular Biology*. 45, 85-99, 1969.

[5] O. Smidsrod, H. Grasdalen, ***Some physical properties of carrageenan in solution and gel state***, Carbohydrate Polymers, 2, 270-272, 1982.

[6] E.R. Morris, D.A. Rees, G. Robinson, ***Cation-specific aggregation of carrageenan helices: domain model of polymer gel structure***, Journal of Molecular Biology, 138, 349-362, 1980.

[7] R. Tuvikene, K. Truus, A. Kollist, O. Volobujeva, E. Mellikov, T. Pehk, ***Gel-forming structures and stages of red algal galactans of different sulfation levels***, Journal of Applied Phycology, 20, 527–535, 2008.

[8] V.J. Morris, P.S. Belton, ***The influence of the cations sodium, potassium and calcium on the gelation of iota-carrageenan***, *Progress* in *Food* and Nutrition Science, 6, 55-66, 1982.

[9] M. Tako, S. Nakamura, Y. Kohda, ***Indicative evidence for a conformational transition in iota-carrageenan***, Carbohydrate Research, 161, 247-255, 1987.

[10] K. te Nijenhuis, ***Thermorevesible Networks - Viscoelastic Properties and Structure of Gels***, Advances in Polymer Science, 130, 1-252, 1997.

[11] V.J. Morris, G.R. Chilvers, ***Rheological studies on specific ion forms of-carrageenate gels***, Journal of the Science of Food and Agriculture, 32, 1235–1241, 1981.

[12] M. Tako, S. Nakamura, Y. Kohda, ***Indicative evidence for a conformational transition in iota carrageenan***, Carbohydrate Research, 161, 247–255, 1987.

[13] K.M. Picker, ***Matrix Tablets of Carrageenans. II. Release Behavior And Effect of Added Cations***, Drug Development and Industrial Pharmacy, 25,339-346, 1999.

[14] M. Sen, E. N. Erboz, ***Determination of critical gelation conditions of k-carrageenan by viscosimetric and FT-IR analyses***, Food Research International, 43, 1361–1364, 2010.

[15] S. Janaswamy, R. Chandrasekaran, ***Cation-induced polymorphism in iota-carrageenan***, Carbohydrate Polymers 60, 499–505, 2005.

[16] M. Takemasa, K. Nishinari, ***The effect of the linear charge density of carrageenan on the ion binding investigated by differential scanning calorimetry, dc conductivity, and kHz dielectric relaxation***, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 38, 231-240, 2004.

[17] B. Denef, A. Gamini, F. Delben, S. Paoletti, H. Reynaers, K. Vanneste, ***Thermodynamics of conformational transition and chain association of iota-carrageenan in aqueous solution: Calorimetric and chirooptical data***, Biopolymers, 45, 105-117, 1998.

[18] C. Rochas, M. Rinaudo, S. Landry, ***Relation between the molecular structure and mechanical properties of carrageenan gels***, Carbohydrate Polymers, 10, 115–127, 1989.

[19] T. R. Thrimawithana, S. Young, D. E. Dunstan, R. G. Alany, ***Texture and rheological characterization of kappa and iota carrageenan in the presence of counter ions***, Carbohydrate Polymers, 82, 69–77, 2010.

[20] S. Kara, E. Arda, Ö. Pekcan, ***Molecular recognition during sol-gel and gel-sol transition of kappa-iota carrageenan mixtures***, Phase Transitions, 78, 915-926, 2005.

[21] S. Kara, Ö. Pekcan, ***Photon transmission study on conformational ordering of iota-carrageenan in CaCl2 solution, Journal of Biomolecular Science & Dynamics***, 22, 747-754, 2005.

[22] Kara S, Arda E, Pekcan O, ***Monovalent and divalent cation effects on phase transitions of i-carrageenan***, Journal of Bioactive and Compatible Polymers, 22, 42-61, 2007.

[23] Ö. Pekcan, Ö. Tari, ***Universality of sol-gel phase transition of kappa-carrageenan in various salts: a steady state fluorescence study***, Phase Transitions, 80, 799-812, 2007.

[24] Ö. Tari, S. Kara, Ö. Pekcan, ***Study of thermal phase transitions in iota carrageenan gels via fluorescence technique***, Journal of Applied Polymer Science, 121, 2652-2661, 2011.

[25] Ö. Pekcan, S. Kara, ***Cation effect on thermal transition of ι-carrageenan: a photon transmission study***, Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition, 16, 317-333, 2005.

[26] T. Funami, S. Noda, M. Hiroe, I. Asai, S. Ikeda, K. Nishinari, ***Functions of iota-carrageenan on the gelatinization and retrogradation behaviors of corn starch in the presence or absence of various salts***, Food Hydrocolloids, 22, 1273–1282, 2008.

[27] L.V. Abad, I.R. Nasimova, C.T. Aranilla, M. Shibayama, ***Light scattering studies of irradiated k- and i-carrageenan***, Radiation Physics and Chemistry, 73, 29–37, 2005.

[28] S. Janaswamy, R. Chandrasekaran, ***Three-dimensional structure of the sodium salt of iota-carrageenan***, Carbohydrate Research, 335, 181–194, 2005.

[29] S. Janaswamy, R. Chandrasekaran, ***Heterogeneity in iota-carrageenan molecular structure: insights for polymorph II - III transition in the presence of calcium ions***, Carbohydrate Research, 343, 364–373, 2008.

Özgeçmiş

Cenk ÇEVİKDİZİCİ 01.01.1986 tarihinde İstanbul'da dünyaya geldi. İlköğretimini 1997 yılına kadar Tayfur Sökmen İlkokulunda devam etti, sonraki 3 yılı Yenimahalle İlköğretim okulunda devam ederek 2000 yılında ilköğretimini tamamladı. 2003 yılında İstanbul Kadriye Moroğlu Lisesi'nden mezun oldu. 2005 yılında girdiği Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü'nden 2010 yılında mezun oldu. 2011 yılında Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümünde Polimer Fiziği alanında, "Iota-Carrageenan Biojellerde Termal Faz Geçişlerinin Araştırılması" isimli tezli yüksek lisans çalışmasına başladı.