Yüksek Lisans Tezi
Carrageenan Jellerin UVV Spektrometre İle İncelenmesi
Trakya Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

ÖZET

Bu çalışmada fiziksel bağlı κ-carrageenan jellerin farklı tuz türlerinde ki ve farklı carrageenan konsantrasyonlarında ki faz geçişleri Foton Geçirme Tekniği kullanılarak incelendi. κ-carrageenan-su sistemi için uygun tuzlar olarak LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ ve $SrCl_2$ seçilmiştir. Her iki tür deneyde de sol-jel ve jel sol sıcaklıklarını (T_{gs} ve T_{sg}) ve aktivasyon enerjilerini (ΔE_{gs} ve ΔE_{sg}) belirlemek için sıcaklığa bağlı olarak foton geçirme şiddeti, I_{tr} gözlemlenmiştir. Jeller üzerindeki sıcaklık etkisinin gözlenebilmesi için bilgisayar kontrollü bir sıcaklık ölçüm ve kontrol sistemi kullanıldı. Hem iyonik tuzların varlığında ki hem de farklı konsantrasyonlarda ki κ-carrageenan içeren örneklerde sol-jel ve jel-sol faz geçişleri arasında histerezis gözlemlenmiştir. Sol-jel ve jel-sol aktivasyon enerjilerini (ΔE_{gs} ve ΔE_{sg}) hesaplamak için Arrhenius denklemi kullanıldı.

Yıl : 2005
Sayfa : 51

Anahtar kelimeler : Carrageenan jel, histerezis, faz geçişi, aktivasyon enerjisi

M.S. Thesis
Research Of Carrageenan Gels With UVV Spectrometer
Trakya University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

SUMMARY

In this work, sol-gel and gel-sol phase transitions of physically bonded κ-carrageenan gels in various types of salts and different κ-carrageenan concentrations were studied using Photon Transmission Technique. For the κ-carrageenan-water system LiCl, NaCl, KCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$ and $SrCl_2$ were chosen as the proper salts. In both types of experiments, photon transmission intensity, I_{tr} was monitored against temperature to determine the sol-gel and gel-sol temperatures (T_{gs} and T_{sg}) and activation energies (ΔE_{gs} and ΔE_{sg}). A computer-controlled electronic temperature measurement system was used for investigation of temperature effect on the gels. A hysteresis was determined at both the presence of ionic salts and also different concentrations of κ-carrageenan included samples. To calculate the sol-gel and gel-sol activation energies (ΔE_{gs} and ΔE_{sg}) Arrhenius equation was used.

Year : 2005
Pages : 51

Keywords : Carrageenan gel, hysteresis, phase transition, activation energy

ÖNSÖZ

Tıp, kimya, fizik, gıda, kozmetik ve temizlik gibi bir çok sektörde kullanılmakta olan polimer jeller bilim ve teknolojinin gelişimiyle birlikte yeni özelliklere sahip farklı çeşitleri üretilmektedir. Polimer jellerin pek çok uygulamada tercih edilmesi polimer bilimini oldukça önemli bir konuma getirmektedir. Bu tez çalışmasında fiziksel bağlı κ-carrageenan jellerin, konsantrasyon artışında ve iyonik tuzların varlığında ki jel oluşumları ve termal faz geçişleri incelendi.

Yüksek lisans sürecinde ki çalışmalarda bana yol gösteren ve destek olan Yüksek Lisans Tez Yöneticisi Hocam Yrd. Doç. Dr. Ertan Arda'ya teşekkürlerimi sunarım.

Deneysel çalışmalarda bilgisini ve desteğini eksik etmeyen değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Selim Kara'ya, bana her konuda destek veren aileme ve arkadaşlarıma çok teşekkür ederim.

Temmuz 2005 Burhan Kavzak

İÇİNDEKİLER

Özet i
Summary ii
Önsöz iii
İçindekiler iv
Simgeler dizini vi

BÖLÜM 1. GİRİŞ 1

1.1. Polimerlerin Tarihsel Gelişimi 1
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması 4
1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları 5
1.3.1. Sayı Ortalaması Molekül Ağırlığı 5
1.3.2. Ağırlık Ortalaması Molekül Ağırlığı 5
1.3.3. Viskozite Ortalaması Molekül Ağırlığı 6

BÖLÜM 2. JELLERİN SINIFLANDIRILMASI VE GENEL ÖZELLİKLERİ 9

2.1. Jellerin Genel Özellikleri 9
2.2. Kimyasal Jeller (Kovalent Bağlı Jeller) 12
2.3. Fiziksel Bağlı Jeller (Zayıf Jeller) 13

BÖLÜM 3. CARRAGEENAN JELLERİ YAPISI VE ÖZELLİKLERİ 16

3.1. Carrageen jellerin yapısı 16
3.2 Carrageenan jellerin oluşum 18
3.2.1. Kappa ve Iota Carrageenan da jel oluşumu 21

BÖLÜM 4. KULLANILAN ALETLER, MALZEME VE YÖNTEM 25

4.1. UV-Visible Spektrometre 25
4.2. Sıcaklık Ölçüm ve Kontrol Sistemi 26
4.3. Carrageenan Jel Örneklerinin Hazırlanışı 27

BÖLÜM 5. DENEYLER 29

5.1. κ-carrageenan Jellerde Konsantrasyon Etkisi 29
5.2. κ-carrageenan Jellerde İyonik Tuz Etkisi 39

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE GENEL DEĞERLENDİRME 48

KAYNAKLAR 50

ÖZGEÇMİŞ 51

SİMGELER DİZİNİ

k : Boltzman sabiti

I_{tr} : Örnek üzerinden geçen ışık şiddeti

I_0 : Örnek üzerine gelen ışık şiddeti

T_{gs} : Jel-sol geçiş sıcaklığı

T_{sg} : Sol-jel geçiş sıcaklığı

ΔE_{gs} : Jel-sol geçişi aktivasyon enerjisi

ΔE_{sg} : Sol-jel geçişi aktivasyon enerjisi

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Türk Dil Kurumu sözlüğünde polimer; **"tekrarlanan yapısal kümelerin oluşturduğu yüksek molekül ağırlıklı bileşikler"** olarak tanımlanmıştır. Polimer adı ise "poli + meros (çok + parçalı)" olarak Greekçe' den gelmektedir. Polimeri oluşturan her bir küçük molekül ise monomer olarak adlandırılır. Polimerler sonuçta birçok küçük molekülün bir araya gelmesiyle oluştuğundan makromoleküldürler.

Doğal ve biyolojik makromoleküllere örnek olarak tahta, kösele, yün, pamuk, ipek, kauçuk, protein, karbonhidrat ve DNA, sentetik makromoleküllere örnek olarak ise plastikler, fiber, lastik, kağıt, boya ve kaplamalar gösterilebilir. Polimerlerin moleküler ağırlıkları son derece büyüktür. Örneğin 1 mol su ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ tane su molekülü) (H_2O) 18 g iken 1 mol kauçuk 10^6 g gelmektedir.

1.1. Polimerlerin Tarihsel Gelişimi

Polimerik ürünlerden biri olup, bugünde çok kullanılan maddelerden biri olan kauçuğun kullanımı 5000 yıl öncesinde dayanır. Başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu (lateks) uzun zincirli moleküller içerir. Kızılderililer bu özsuyu ile ayaklarını kapladıktan sonra havadaki oksijenin etkisi ile bazı noktalardan bu moleküller birbirlerine bağlanırlar. Bu bağlanmalar nedeniyle artık moleküller birbirlerinden kolayca ayrılamazlar. Böylece sıvıdan katı duruma geçilir. Fakat bu katı biraz özeldir. Bu katı yapı içerisinde küçük moleküller hareket edebilirler ve tüm yapıda hareketlidir. Yapının bir balık ağı gibi davrandığı düşünülebilir. Bu nedenle yapı kısmen katı kısmen sıvı gibi davranır. Bu madde kauçuk olarak adlandırılır. Bununla beraber oluşturulan bu kauçuk ayakkabı bir gün içerisinde dağılır. Çünkü havadaki oksijen ilk olarak molekülleri birbirine bağlamasına karşın bir süre sonra zincirleri kesmeye başlar. Bir gün sonunda yapı dağılır. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuyunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde eder. Goodyear'ın

bu buluşu halen üretimdedir. Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü 1868 de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırladığı yarı sentetik polimerdir.

Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Baekeland, 1907 de tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimini başarmıştır.

1924 de ise Hermann Staudinger'in Makromolekül Hipotezini ileri sürmesiyle, polimer teknolojisi önemli bir ufuk kazanmıştır. Bu teoriye göre, doğal kauçuk ve polistirenin, küçük birimleri bir arada bulunduran uzun zincirli moleküller olduğunu ileri sürülerek, polimer üretiminin deneme yanılma aşamasından kurtulmasına neden olmuştur. Makromolekül Hipotezi sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur.

1927 de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928 de polimetil metakrilat, 1929 da üre-formaldehit reçineleri üretilmiştir. Özellikle II. Dünya savaşında stiren-bütadien kopolimeri polimer teknolojisinin önemli ürünleri olmuştur.

1931 de yine ilk sentetik kauçuk olan neopren üretimi başlamıştır. 1936 da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinil asetat, 1937 de poliüretan, 1938 de Teflon ticari ismi ile anılan politetrafloroetilen, 1939 da melamin-formaldehit (formika) reçineleri, 1940 da bütil kauçuğu ve silikonların hammaddesi olan silanlar, 1941 de polietilen, polietilen teraftalat, 1942 de doymamış poliesterler ve Orlon ticari isimli poliakrilonitril fiber üretimi gerçekleştirilmiştir.

1952 de Max planck Enstitüsü araştırmacılarından K.Ziegler bazı alüminyüm alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Ziegler ve Giulio Natta sterospesifik polimerizasyonu diğer olefinlere de uygulamışlardır. 1954 de polikarbonat ve 1956 da polifenil oksit sentezlenmiştir. Son yıllarda yüksek ısıl ve mekanik dayanıklığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilamidler, polifenilsülfit, polibütil teraftalatpolietereketon, polifenil gibi önemli plastikler geliştirilmiştir.

Aşağıdaki tabloda bazı önemli polimerlerin üretim yılları verilmiştir.

TABLO 1 : Bazı önemli polimerlerin ilk üretim yılları

1930	Styrene-butadiene rubber	1943	Silicones
1936	Poly(vinyl chloride)	1944	Poly(ethylene terephthalate)
1936	Polychloroprene (neoprene)	1947	Epoxies
1936	Poly(methyl methacrylate)	1948	ABS resins
1936	Poly(vinyl acetate)	1955	Polyethylene, linear
1937	Polystyrene	1956	Polyoxymethylene
1939	66-Nylon	1957	Polypropylene
1941	Polytetrafluoroethylene	1957	Polycarbonate
1942	Unsaturated polyesters	1964	Lonomer resins
1943	Polyethylene, branched	1965	Polyimides
1943	Butyl rubber	1970	Thermoplastic elastomers
1943	6-Nylon	1974	Aromatic polyamides

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

A ve B monomerleri göstermek üzere, polimerleri zincir yapılarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırmak mümkündür:

Homopolimer : Tek tip monomerden oluşur.

. . . – A – A – A – A – A – A – A - . . .

Kopolimer : İki tip monomerden oluşur.

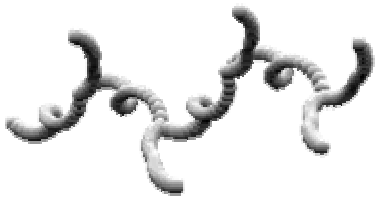
. . . – A – B – A – B – A – B – A - . . .

Polimer zincirlerinin genel düzenlenme biçimleri Şekil 1.1'de temsili olarak gösterilmiştir.

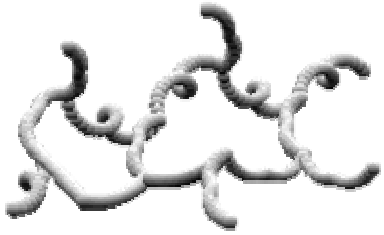
Lineer Polimer : Düzgün polimer zinciri



Dallanmış Polimer :



Çapraz bağlı (Crosslinked) Polymer : Jel ağı ya da network yapıları



Şekil 1.1. Değişik zincir yapılı polimerler.

1.3. Polimerlerin Molekül Ağırlıkları

Polimerizasyon reaksiyonlarında; reaksiyon ortamındaki monomerler polimer zincirini oluşturmak üzere birbirleriyle tamamen rastlantısal olarak tepkime verirlerken, polimer zincirinin sonlanmaları tamamen rastlantısal olup, zincirlerdeki monomer birimlerinin sayısı birbirlerinden farklıdır. Bu nedenle ister doğal ister yapay olarak elde edilsin ortaya çıkan ürün çeşitli moleküler ağırlıklardaki polimer moleküllerinin bir karışımıdır. Bu yüzden polimerler için bir moleküler ağırlık dağılımından ve ortalama bir molekül ağırlığından söz etmek gerekir. Polimerlerin molekül ağırlık ortalamaları moleküler ağırlığın elde edilişine göre üç kategori altında toplanır.

1.3.1. Sayı Ortalaması Molekül Ağırlığı $\left(\overline{M}_n\right)$

Donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. Bir polimer örneğindeki moleküllerin toplam ağırlıkları w kadarsa; molekül başına düşen moleküler ağırlık, n_i; M_i molekül ağırlığındakilerin kesri X_i; M_i ağırlığındaki moleküllerin mol kesri olmak üzere

$$\overline{M}_n = \frac{w}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i \qquad (1.1)$$

eşitliği yazılabilir.

1.3.2. Ağırlık Ortalaması Molekül Ağırlığı $\left(\overline{M}_w\right)$

Işık saçılması ultrasantrifüj ile sedimantasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilen molekül ağırlığıdır. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı,

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \qquad (1.2)$$

bağıntısı ile verilir. Burada c_i ve w_i sırası ile M_i ağırlıklı moleküllerin ağırlık konsantrasyonu ve ağırlık kesridir, c ise bütün polimer moleküllerinin ağırlık konsantrasyonudur (birim hacimde gram olarak).

1.3.3. Viskozite Ortalaması Molekül Ağırlığı ($\overline{M}_v$)

Polimer çözeltisinin viskozitesi kullanılarak elde edilir. Bu amaçla polimerin çeşitli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanır. Her bir konsantrasyonda çözünen moleküllerin viskoziteye etkileri,

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \qquad (1.3)$$

eşitliği ile belirlenir. Burada η_o ve η sırasıyla çözücü ve çözeltinin viskoziteleridir. Polimer çözeltisinin özellikleri büyük çözünmüş polimer moleküllerinin etkileşmeleri nedeni ile değişir. Fakat sonsuz seyreltik çözeltileri için elde edilen sonuçlar onların birbirleriyle etkileşmelerinden ziyade polimer moleküllerin kendi özelliklerini yansıtır. Çözünenin birim konsantrasyon başına viskoziteye etkisi $((\eta/\eta_0)-1)/c$ eşitliği ile verilebilir. Sonsuz seyreltik çözelti durumunda moleküllerin viskoziteye etkisi,

$$[\eta] = \lim_{c \to 0} \left[\frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{c} \right] \qquad (1.4)$$

şeklindedir. Burada, [η] gerçek (intrinsic) viskozite değeridir. Bu arada [η] gerçekte bir viskozite değildir. η/η_o bağımlı olduğundan viskozite birimi içermez. Herhangi bir

molekülün çözeltisinin gerçek viskozitesi molekülün şekli ve moleküler kütlesini belirlemede kullanılır.

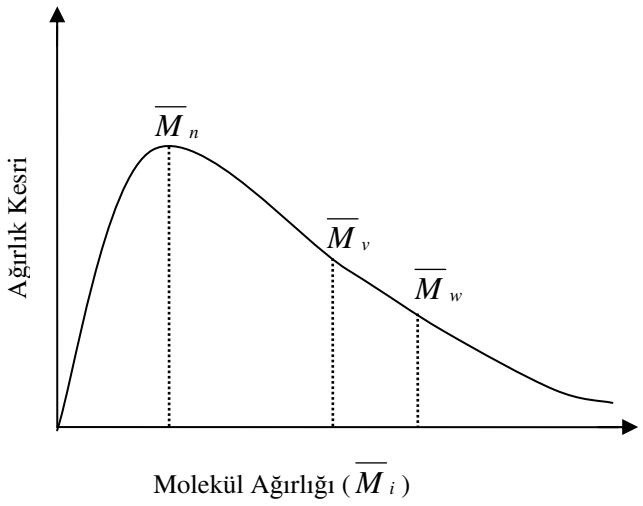
Herhangi bir çözücüde sentetik bir polimerin gerçek viskozitesinin mol tartısına bağımlılığı,

$$[\eta] = KM^{a} \tag{1.5}$$

eşitliği ile verilir. Burada M, polimerin moleküler kütlesi; K ve a deneysel sabitlerdir. Bu parametreler bilinen moleküler ağırlıktaki polimer fraksiyonlarının ölçülmesi ile elde edilir. Viskozite ortalaması molekül ağırlığı için,

$$\overline{M}_{v} = \left(w_i M_i^{a}\right)^{1/a} \tag{1.6}$$

eşitliği yazılır. Ağırlık ortalaması molekül ağırlığı ile viskozite ortalaması molekül ağırlığı a=1 için birbirine eşittir. Teorik olarak monodispers bir polimerde sayı ortalaması molekül ağırlığı, ağırlık ortalaması molekül ağırlığına eşittir. Fakat polimer monodisperslikten uzaklaştıkça moleküler ağırlık ortalamaları da birbirinden uzaklaşmaya başlar.



Şekil 1.2 Heterojen bir molekül ağırlık dağılımına sahip polimer için $\overline{M}_w > \overline{M}_v > \overline{M}_n$ şeklindedir.

Molekül ağırlık ortalaması molekül ağırlığı ile sayı ortalaması molekül ağırlığı ortalamaları bir polimerin polidisperslikten uzaklaşma eğilimlerini gösterir. Aşağıdaki tabloda sentetik polimerlerde polimerizasyon durumuna göre ortaya çıkan $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ oranları gösterilmiştir.

Tablo 2: Sentetik polimerlerde polimerizasyon durumuna göre $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ oranları

Polimer	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
Teorik olarak monodispers polimer	1.000
Gerçek Monodispers "yaşayan" polimerler	1.01-1.05
Katılma polimeri, birleşmeyle sonlanma	1.5
Katılma polimeri, orantısız sonlanma veya kondensasyon polimeri	2.0
Yüksek dönüşüme uğramış vinil polimerleri	2-5
Koordinasyon polimerizasyonu ile hazırlanmış katılma polimerleri	8-30
Dallanmış polimerler	20-50

BÖLÜM 2

JELLERİN SINIFLANDIRILMASI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

2.1. Jellerin Genel Özellikleri

Jel, monomerlerden oluşan uzun zincirlerin çapraz bağlarla bağlanarak üç boyutlu bir ağ oluşturan polimerik bir yapıdır (Şekil 1.1). Jelleşmenin polimer moleküllerinin üç-boyutlu ve sıradan moleküllere göre sonsuz sayılabilecek büyük boyutlarda bir ağ yapısı oluşturacak şekilde birbirlerine bağlanması işleminin bir sonucu olduğunu ilk defa W.H. Carothers 1929 yılında ortaya çıkarmıştır. Polimer ağları ve çözücü sıvı (solvent) polimer jellerin temel bileşenleridir. Jelde ki polimer ağları sıvıyı tutup ve dışarıya kaçmasını önleyen bir kap rolü oynar. Hem sıvı hem de katı benzeri özellikler gösteren jellerin sıvı özelliğine örnek olarak çözücü sıvısı ile tamamen şişmiş bir jelin içindeki küçük moleküllerin difüzyon katsayılarının çok yüksek olması gösterilebilir. Jel kurutulup içindeki çözücü dışarı alındığındaysa geriye kalan şey, bir miktar kuvvetle şekli değiştirilebilecek katı bir maddedir. Jeller, yapısını oluşturan polimere uygun olan iyi bir çözücü içinde şişer ve fiziksel şeklini hala korurken, hacminin veya ağırlığının %90 'ından fazlasını çözücü sıvısı oluşturabilir. Sıcaklık, pH, iyon konsantrasyonu gibi dışarıdan uygulanan etkilerle hacimsel faz geçişi yapabilirler. Kuvvetli kimyasal bağlarla bağlanmış bir jel asla bir çözelti içinde tam olarak çözünemez. Bu özel belirleyici nitelikleri jelleri pek çok uygulama alanında kullanışlı ve vazgeçilmez bir malzeme haline getirmiştir. Pek çok doğal ve sentetik jel çeşidi mevcuttur. Bildiğimiz ve sıkça yediğimiz, hayvansal bir protein olan jelatinden yapılan jölede polimerik ağ, toplam hacmin %3 ünü oluştururken, kalan kısım renklendirilmiş, kokulandırılıp tatlandırılmış sudur. Kan damarlarının çeperleri, bağ dokuları, iskelet birleşim yerlerini kayganlaştıran "Sinovial sıvı" da jel içerir. Mide ve bağırsak gibi iç organların yüzeyleri de jellerle kaplıdır.

Jel örgüsünün yapısını ve düzensizliklerini değiştiren etkenler, polimer konsantrasyonu, çapraz bağlayıcıların polimer miktarına oranı ve sıcaklık gibi polimerizasyon hızını etkileyen parametrelerdir. Jel oluşumu sırasındaki polimerleşmenin farklı aşamalarında meydana gelen çapraz bağlanmaların sayısı, düzensiz bir dağılım gösterebilmekte ve faz ayrımı sonucu düşük ve yüksek çapraz bağlı olarak isimlendirilen bölgeler oluşmaktadır (Funke vd., 1998). Bunların ebatları ışığın dalgaboyu mertebesinde olduğunda, farklı kırılma indislerine sahip arayüzlerde ışığın saçılması sonucunda jel opaksı ya da bulanık bir görünüm alır.

Jelin düzensiz halini meydana getiren bir diğer yapı da mikrojellerdir. Mikrojeller, normal ya da parçacıklı (colloidal) çözeltiler içinde dağılmış, çapraz bağlı moleküllerin oluşturduğu makromoleküllerdir. Gerçekte nanometrik boyutlarda olan mikrojeller, normal moleküller ile parçacıklar arasında bir yerde sınıflandırılabilecek moleküler maddelerdir.

Jel oluşumunun gözlenebildiği durumlar şunlardır:

1) Polimerizasyon reaksiyonu boyunca belirli bir sıcaklıkta bulunan uygun polimerik çözeltilere çapraz bağlayıcılar ilave edilmesiyle (örneğin, poliakrilamid sistemler)
2) Homojen çözeltilerin sıcaklıkları düşürüldüğünde (jelatin jeller ve yağ asitli organojeller)
3) Sıcaklık artırıldığında (iyonik olmayan selüloz eter sistemleri)
4) Belirli bir miktar yüzey aktif (surfactant) maddenin susevmeyen (hydrophobic) yapıdaki iyonik olmayan polimerlere ilave edilmesiyle.
5) Uygun miktarda UV ışınımıyla azocholesterol türevlerinin fotoizomerizasyonu ile.
6) Uygun miktarda metalik katyonik maddelerin polysaccharide makromoleküllü zincirlere eklenmesiyle (pectin jeller).
7) Misel yapılı sistemlere yüzey aktiflerinin katılmasıyla.
8) Ortamın iyonik şiddetinin ayarlanmasıyla.

Böylesine geniş bir çeşitlilik gösteren jel oluşum sistemlerinin kimyasal yapısı ve yumak-sarmal (sol-jel) geçişi için deneysel başlangıç koşulları özel bir sınıflandırmayı gerekli kılmaktadır. Jellerin yapısal özelliklerinden kaynaklanan mekaniksel ve termal davranışları da çok farklılıklar gösterir. Aralarındaki sıvı bileşeninin nanoskopik kuvvetlerle hapsedildiği, birbirine bağlı ağ şeklindeki moleküllerden oluşan ve belirli bir elastisite gösteren jelin, bu ağsı yapısının birbirini tutma (cohesion) enerjilerine bağlı olarak belirli bir sıcaklıktaki ömürleri açısından bakıldığında iki gruba ayırmak mümkündür. Dönüşümsel sol-jel faz geçişi yapanlar (kimyasal jeller) ve sol-jel faz geçişi tersinir olanlar (fiziksel jeller). Tersinirlik, genellikle sıcaklık etkisiyle, zayıf fiziksel etkileşmelerin (H-bağları veya van der Waals etkileşmeleri) bozulması ya da yeniden oluşumu ile mümkün olmaktadır. Bu tür termal tersinirlik özelliklerine ve jeli oluşturan maddelere göre jelleri aşağıdaki gibi isimlendirmek mümkündür.

1) Tersinmez Makromoleküler Ağ yapısındaki kimyasal jeller, örneğin poliakrilamid jeller.
2) Tersinmez Moleküler Ağ yapısındaki inorganik moleküler yapılı maddeler, örneğin silica jeller.
3) Tersinir Makromoleküler Ağlar. Sentetik veya doğal zayıf bağlı makromoleküller, örneğin jelatin jell.
4) Tersinir Moleküler Ağlar. Su bazlı veya organik sıvılarla organik veya inorganik maddelerin oluşturduğu jeller, örneğin yağ asitli organojeller.

Polimer jelin özellikleri geniş ölçüde jeli oluşturan polimer ağ örgüsünün yapısına ve bununla çözücü arasındaki etkileşmeye bağlıdır. Polimer jeller içinde çok büyük bir kesimi su bazlı olanlar yada hidrojeller oluşturmaktadır. Hidrojeller, üç-boyutlu ve su-seven (hydrophilic) polimer örgü yapısında olup, suda yada biyolojik sıvılar içinde şişebilen ve büyük miktarda sıvıyı şişmiş haldeki bünyesinde tutabilen jel yapılarıdır. Bunların su-seven yapıları –OH, -COOH, $-CONH_2$ ve $–HSO_3$ gibi polar grupların varlığı yüzündendir. Su içinde tam olarak çözünmez oluşları ise üç-boyutlu çapraz bağlı yapılarından kaynaklanır. Çapraz bağlar, van der Waals ve hidrojen bağları gibi zayıf kuvvetlerle oluşabileceği gibi güçlü kovalent ve iyonik bağlarla da sağlanabilir.

2.2. Kimyasal Jeller (Kovalent Bağlı Jeller)

Keskin bir sol-jel geçişi gösteren ve kalıcı bir ağsı yapısı bulunan kimyasal jeller "kuvvetli jeller" olarak da isimlendirilir ve yumuşak visko-elastik katılar gibi davranırlar. Kovalent çapraz bağlı ağsı jel yapıları tersinmez sistemlerdir. Sentetik su-seven polimerlerden tipik yöntemlerle üretilirler. Bu polimerizasyon yöntemleri genel olarak iki grupta toplanabilir. İlk yöntemde sonsuz jel örgüsü, bir tanesi en azından üç fonksiyonelli olan iki ya da daha fazla monomer çeşidinin lineer olmayan kopolimerizasyonu ile meydana gelir. Bu tip polimerizasyona genel olarak basamaklı (step-growth) ya da kondensasyon (condensation) polimerizasyon reaksiyonları da denilir. Reaksiyon sırasında büyümekte olan her bir polimer zincirinin yönelimi ve konumu rasgele gelişir ve sonuçta tamamen düzensiz bir mikroyapı ortaya çıkar. Eşit molariteli iki monomer türü arasındaki kopolimerizasyon için jel noktası modifiye edilmiş Carothers denklemiyle belirlenir (Alger, 1989).

$$\overline{X_n} = \frac{2}{2 - p\, f_{av}} \tag{2.1}$$

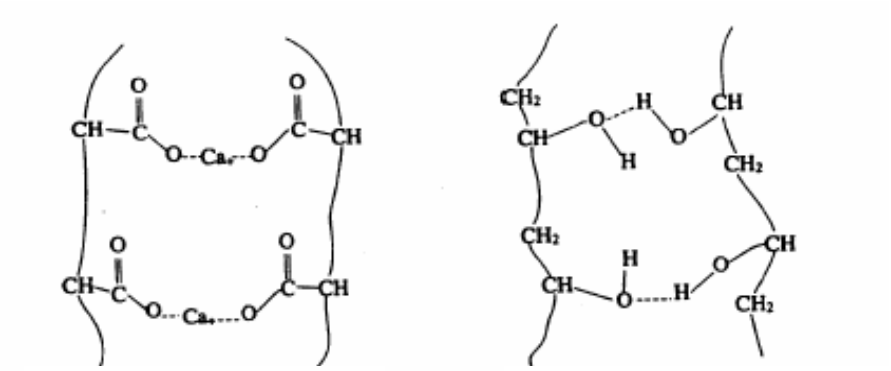
Burada n, polimerizasyon derecesini, p, dönüşüm oranını yani belirli bir andaki reaksiyona giren grup sayısının başlangıçtakine oranını ve f_{av} de monomerlerin ortalama fonksiyonelliğini gösterir. $X_n \to \infty$ olduğunda yani jelleşme için kritik p_c noktası $2/f_{av}$ 'ye eşit olduğunda jel oluşum noktasına varılır.

Kimyasal olarak çapraz bağlı jel yapılarını oluşturmak için oldukça sık kullanılan bir diğer yöntem de düşük miktarlı bir çapraz bağlayıcı ajan kullanmaktır. Buna da zincir (chain) ya da katılma (addition) polimerizasyonu denilir. Burada pek çok monomer büyümekte olan zincire katılarak 10^5-10^7 g/mol gibi yüksek molekül ağırlıklarına ulaşılır. Zamanla birlikte monomer konsantrasyonu azalır ve reaksiyon boyunca moleküler ağırlık çok az değişir. Zincir büyümesi, tek bir polimer molekülüne pek çok monomer ünitelerin katılmasıyla gelişir. Bağ yapan aktif merkezler anyonik, katyonik ya da serbest radikal şeklinde olabilir.

Üzerinde çift yapmamış elektronu bulunan zincirlerin kopolimerizasyonu olarak ifade edilebilecek serbest radikal kopolimerizasyonunun kinetiği üzerinde yapılan çalışmalar (Flory, 1953) sonucunda, başlama, büyüme ve sonlanma olarak adlandırılan aşamaları içerdiği ortaya konulmuştur (Odian, 1991).

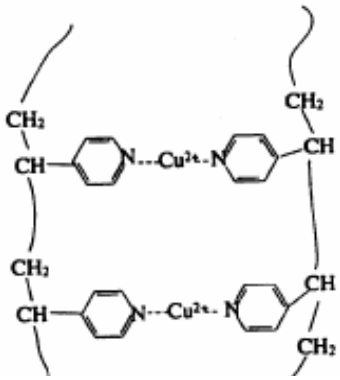
2.3. Fiziksel Bağlı Jeller (Zayıf Jeller)

Fiziksel bağlı jeller hidrojen bağları, van der Waals kuvvetleri veya iyonik etkileşmeler gibi zayıf kuvetlerle çapraz bağlanır. Fiziksel bağlı jel ağları genel olarak dönüşebilen (reversible) sistemlerdir.



İyonik bağlı
Örnek : polyacrylic acid

Hidrojen bağlı
Örnek : poly(vinyl alcohol)



Koordinasyon (coordination) bağlı
Örnek : poly(4-vinyl pyridine)

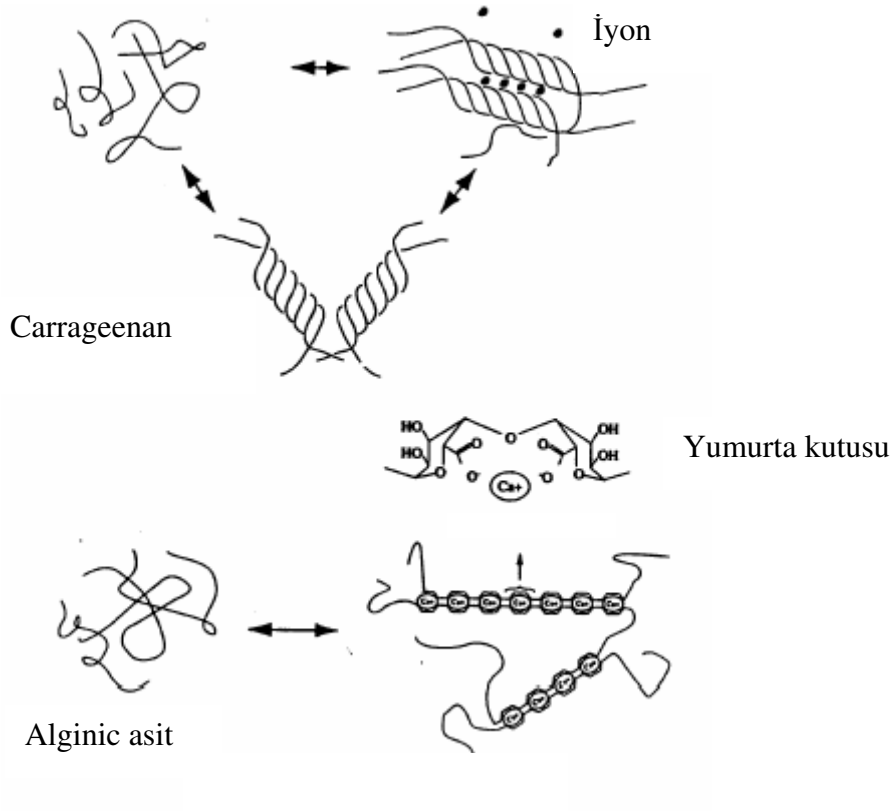
Şekil 2.3. İyonik, hidrojen ve koordinasyon bağlı fiziksel jel örnekleri.

Sıcaklık ve iyon katkısı gibi faktörler, sol ve jel fazları arasında tersinir bir dönüşüm meydana getirebilir. Bu jeller temel olarak bazı doğal organik moleküllerden (proteinler ve polisakkaridler) ve yarı-sentetik selüloz türevlerinden oluşur. Bazı sentetik su-seven polimerler de bu sınıfa dahil edilmektedir. Uygun değişikliklere uğrayarak jeli oluşturacak polimer zincirleri, sol durumunda iken büyük bir çoğunlukla "rasgele yumaklar" (random coils) olarak nitelendirilen polimer zincirleri halindedir. Bu tür geçişler, bir veya daha fazla zincirin, tek , çift ya da üçlü sarmallar oluşturacak şekilde (DNA zinciri gibi) bükülerek sarmal yapıları ve bunların da bir araya gelerek kümeleri oluşturmalarıyla meydana gelir. Üç-boyutlu jel örgüsü ise bu küme grupları arasında meydana gelen ve eklem bölgeleri (junction zones) ya da çapraz bağlanma bölgeleri adı verilen ortaklaşa bağlanmaların sonucunda ortaya çıkar. Amorf yapıdaki ağ örgüsü boyunca yayılan bu eklem bölgeleri, jele mekanik sertliğini verir. Fiziksel bağlı jellerin mikroyapıları, düzensiz kimyasal çapraz-bağlı jellerinkinden çok daha fazla karmaşıktır. Fiziksel jellerin sertlik, erime sıcaklığı ve jel oluşma noktası gibi fiziksel özellikleri oluşan eklem bölgelerinin karakteristik yapısına bağlıdır.

Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan fiziksel jellerin yapısında bulunan başlıca biyopolimerlere örnek olarak, hayvansal dokulardan elde edilen gelatin, bitkisel polisakkaridler de denilen pectin ve starch (nişasta), deniz yosunu ve alglerden elde edilen bir polisakkarid olan carrageenan, alginate ve agarose gösterilebilir.

Zayıf hidrojen ve van der Waals bağları ile oluşan ve genel olarak biyolojik makromoleküllerden meydana gelen fiziksel hidrojeller de çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Hayvansal doku kaynaklı collagen jeller, ilaç dağıtımı ve kornea hasarlarını düzeltmekte ve kanamaları önlemekte kullanılır. Yine bir tür işlenmiş collagen olan gelatin de eczacılıkla ilgili alanlarda kullanılmaktadır. Bitkilerden ve deniz alglerinden elde edilen polisakkaridler olan, alginate ve carrageenan jeller yapılarında bulunan tek ve çift değerlikli katyonlara ve sülfat gruplarının yapısına bağlı olarak değişik fiziksel özellikler gösterirler. Agarose ve bazı carrageenan çeşitleri, sıcaklıkla dönüşebilen (thermoreversible) jel oluşturabilmektedir. Alginate, sıcaklık dönüşümlü değildir ve jel oluşumları sadece iki değerlikli katyonların varlığı ile mümkün olmaktadır.

Alginate ve carrageenan jel türevleri, yara iyileştirilmesinde, kontrollü ilaç dağıtımında, gıda katkı maddelerinde ve boya ve eczacılık gibi endüstriyel alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Şekil 2.4.de gösterilen sarmal, çift-sarmal ve yumurta-kutusu (egg-box) gibi formlar alan zincir yapıları, bu zincirlerin katyonlarla bir araya gelerek jel örgüsünü oluşturmaları ve bunların tersinebilir termodinamik özellikleri (jel-sol ve sol-jel dönüşümleri) süreci hala tam olarak açıklanamamış ve üzerinde çokça çalışılan konulardır.



Şekil 2.4. Sarmal yapı oluşumlarının sarmal çift sarmal ve yumurta-kutusu (egg-box) gibi değişik formları

BÖLÜM 3

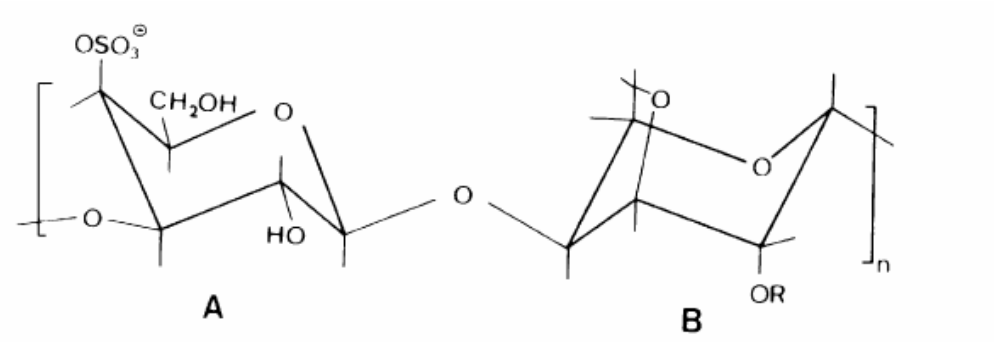
CARRAGEENAN JELLERİN YAPISI VE ÖZELLİKLERİ

3.1. Carrageenan jellerin yapısı





Carrageenan, kırmızı deniz yosunları ve alglerinden elde edilen β-1,3 bağlı d-galactose (A) kısmı ve α-1,4 bağlı 3,6-anhydro D-galactose (B) kısmından oluşan $(AB)_n$ türünden bir lineer sülfatlı polisakkariddir.(şekil 3.1.) Gıda endüstrisinde çok yaygın olarak kullanılan carrageenan'ın sülfat gruplarına göre kappa(κ), iota (ι) ve lambda (λ) olarak isimlendirilen üç çeşidi şekil (3.2) gösterilmektedir.

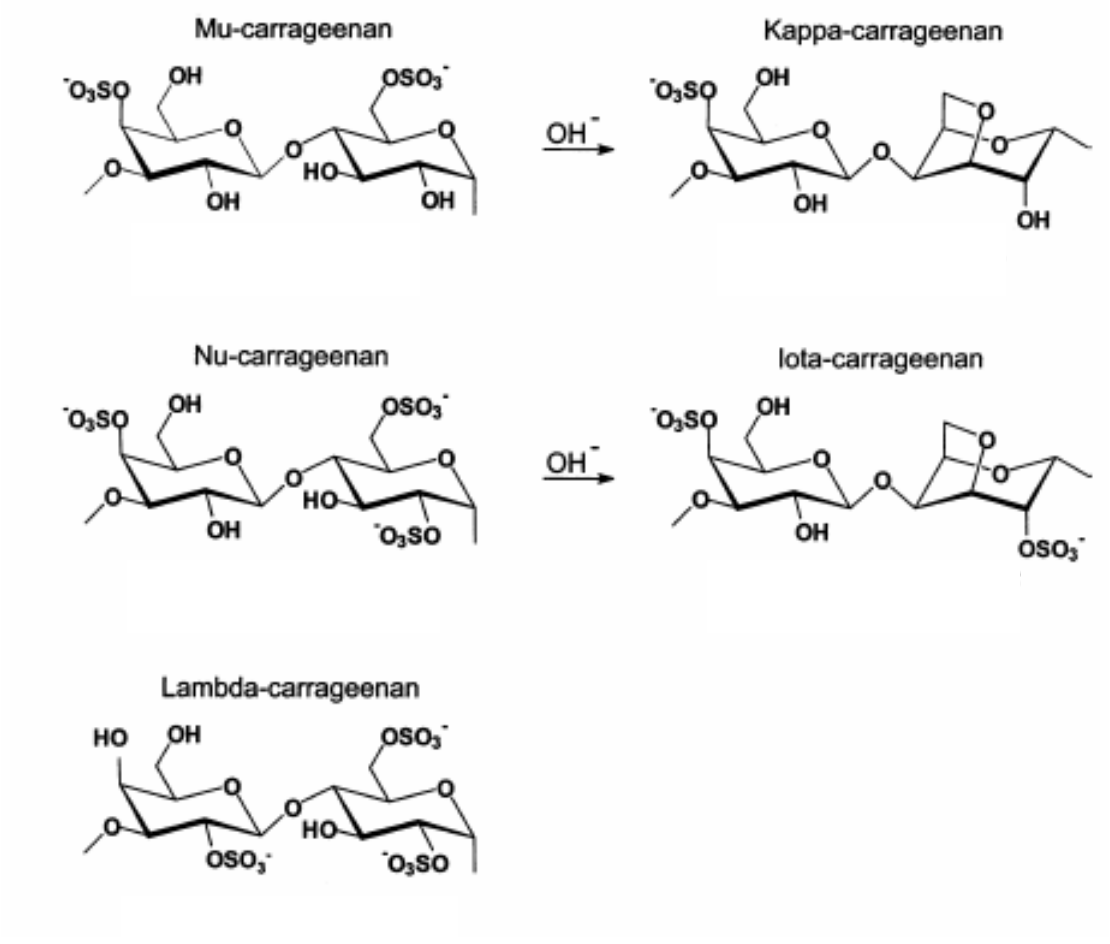


R = SO_3^- : ι-carrageenan
R = H : κ-carrageenan

Şekil 3.1. β-1,3 bağlı d-galactose (A) kısmı ve α-1,4 bağlı 3,6-anhydro D-galactose (B) kısımlarından oluşan ι ve κ-carrageenan polimerlerin yapıları.

Iota carrageenan da her iki halkanın sülfat grubu içermesine rağmen κ-carrageenan da sadece A halkası sülfat grubu içermektedir. Sıvı içinde tersinir jeller %1 gibi oldukça düşük konsantrasyonlarda oluşabilmektedir. Alkali iyonların (K^+, Rb^+, Cs^+ ve Ca^{2+} gibi) varlığıyla çok daha düşük kritik konsantrasyonlar olabilmektedir. Kappa carrageenan kırılgan bir jel oluştururken iota carrageenan yumuşak bir jel oluşturmaktadır. Carrageenanların kaynağı olan deniz alglerinden elde edilen diğer carrageenan tipleri λ ve μ carrageenan daha düzensiz ve yumaksı yapıda olmalarından dolayı jelleşme özellikleri yoktur.

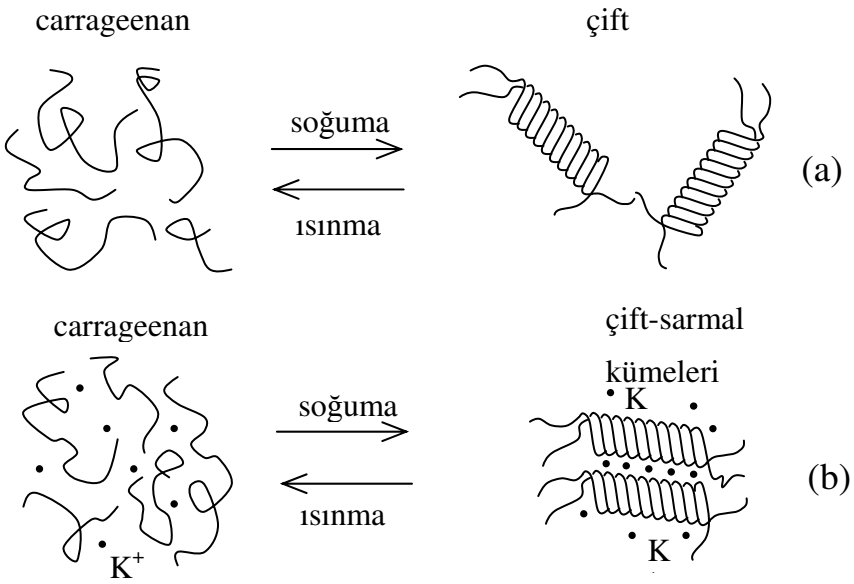
Carrageenanın çözelti halindeki ve diğer formlarındaki değişimler optik rotasyon, kalorimetri, iletkenlik ve spektroskopi gibi değişik çalışmalarada konu olmuştur.



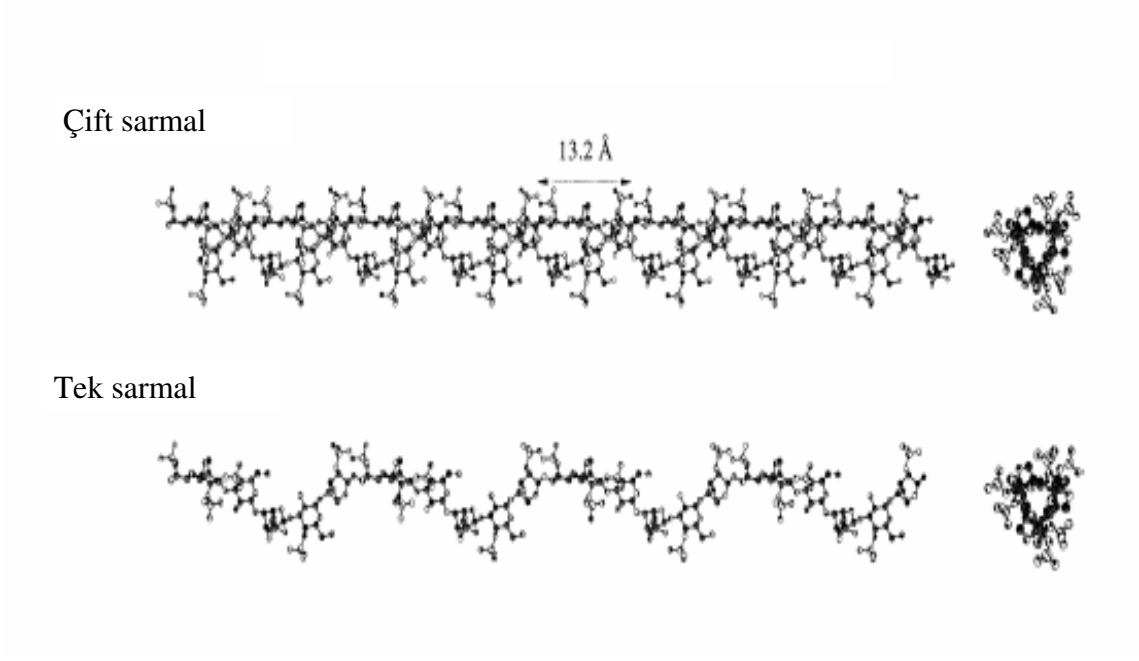
Şekil 3.2. Mu (μ), Nu(η), lambda (λ),iota (ι) ve kappa (κ) carrageenan'ın moleküler yapısı.

3.2. Carrageenan jellerin oluşumu

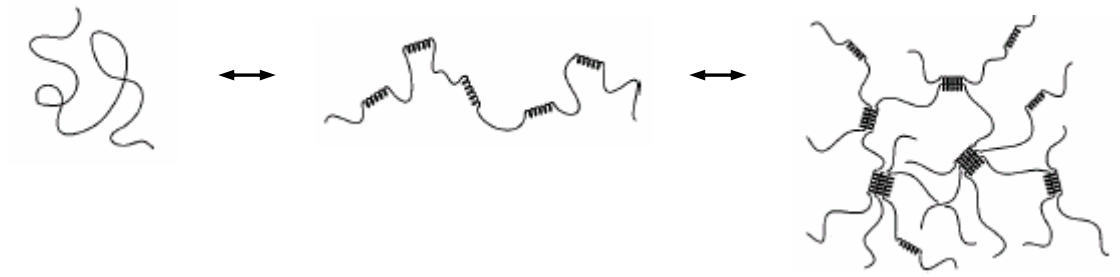
Şekil 3.3. (a) ve (b)'de temsili olarak gösterildiği gibi çözücü (su) içindeki carrageenan, yüksek sıcaklıklarda sol durumunda iken, rasgele yumak benzeri polimer zincirleri yapısındadır. Düşük sıcaklıklarda yapısındaki anhydro-galactose'un neden olduğu bükülmeler sonucunda tek ve sonrasında da çift sarmal yapı (helix) halini alır. (Morris vd., 1980, Rees vd., 1982). Buna yumak-sarmal (sol-jel) dönüşümü de denilir. Oluşan çift sarmallar, K^+, Rb^+ ve Cs^+ gibi tek değerlikli katyonlarla birbirlerine bağlanarak sarmal kümelerini oluştururlar. Na^+ ve Li^+ gibi uzun-mesafeli Coulomb etkileşmeleri ile bağ yapan iyonlar, sarmal yapı bağlanmasında daha az etkindirler. Çözelti içindeki katyon miktarı arttıkça kümelerin sayısı ve ebatları da artar ve bu da jelin sertlik ve erime noktası gibi mekanik özelliklerini değiştirir. Öne sürülen bir başka mekanizma ise, kümelerin, iyonların etkisiyle tek sarmalların bir araya gelmesinden doğduğunu içermektedir (Grasdalen ve Smidsrod, 1981). Şekil 3.10 ve Şekil 3.11de ki her iki şekilde de çapraz bağlı bölgeler ya da kümelerin, sarmal yapıların iyonik etkilerle bir araya gelmesiyle oluştuğu düşünülmektedir Ayrıca Şekil 3.4. ve Şekil 3.5 de sarmal yapı oluşumlarının farklı gösterimleri bulunmaktadır.



Şekil 3.3. Sıcaklıkla tersinebilen a-çift-sarmal ve b-iyonik katkı etkisi ile çift-sarmal kümelerinin oluşumu modelinin şematik yapısı.



Şekil 3.4. Tek sarmal ve çift sarmal yapıların şematik gösterimi. (Yuguchi vd. , 2002)



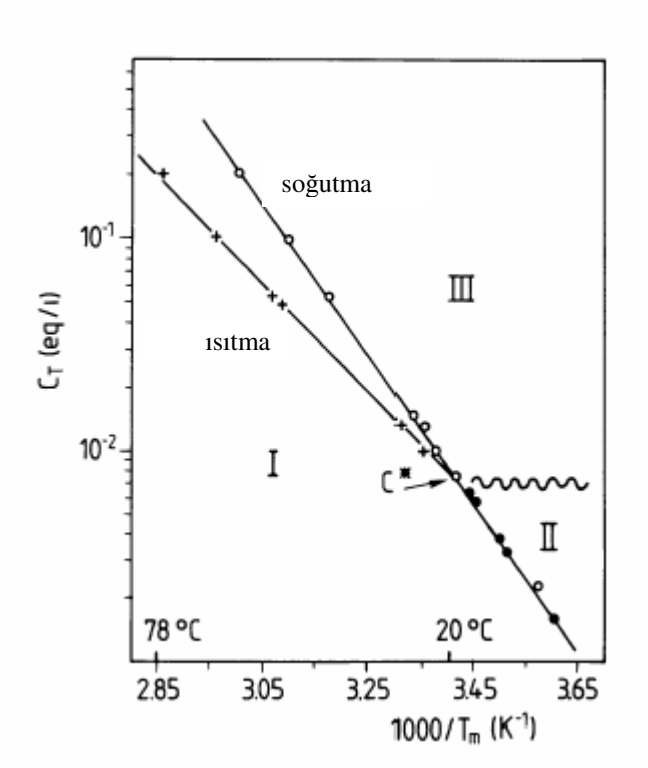
Şekil 3.5. Tek sarmalların iyonik katkılarla dimer ve trimerleri oluşturması modelinin şematik gösterimi.

Carrageenan jelin oluşum aşamaları,

Yumak (sol) → sarmal → küme (jel)

olarak sıralanabilir. Özellikle κ-carrageenan ve agarose'da gözlenen jel-sol ve sol-jel geçişleri arasında termodinamik bir histerezis mevcuttur ve bu jel oluşturabilen polisakkaridlerin ortak bir özelliğidir. Buna neden olan başlıca etken ise küme oluşumu ya da dağılması süreci arasındaki farktır (Nilsson ve Piculell, 1991, Ikeda vd. , 2001).

Düşük sıcaklıklarda kümelenen sarmallar termal olarak daha kararlıdır. Bu kümeler, sarmal-yumak geçişinde, soğuma esnasında meydana gelen yumak-sarmal geçişindekinden daha yüksek bir sıcaklıkta erirler. Carrageenan jelleşmesi için kullanılan bölge (domain) modelinde, bu kümelenmiş sarmalların, rasgele yumak şeklindeki esnek polimer zincirlerle bağlanmış eklem bölgeleri olduğu üzerinde durulmuştur (Morris vd. , 1980).(şekil 3.11)



Şekil 3.6. κ-carrageenan'ın ergime sıcaklığı T_m ve serbest potasyum konsantrasyonu C_T' ye dayanan faz diyagramı. (Te Nijenhuis, 1997)

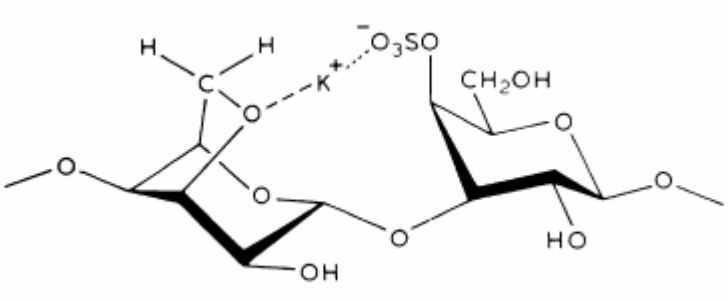
Carrageenandan oluşan jellerin elektrolit konsantrasyonuna bağlılığı bir çok araştırmaya konu olmuştur. Genelde, alkali metal iyonları iota ve kappa carrageenanlar da jelleşme eğilimini arttırmaktadır. Jel modüllerinin katyon bağlılığı Hofmeister serisini $Cs^+ > Rb^+ > K^+ >> Na^+ > Li^+$ izler. Bu alkali metal iyonlarına dayanan çapraz bağlı yapılarla uyuşmaktadır.

Toplam iyonik konsantrasyonun karşılıklı geçiş sıcaklığına göre çizildiği logaritmik bir faz diyagramı oluşturulmuştur (Te Nijenhuis, 1997) (şekil 3.6). Bu diyagram KCl çözeltisindeki kappa carrageenan'ın jelleşme ve oluşumunu karakterize eder. I. Bölgede (oldukça düşük konsantrasyon ve yüksek sıcaklık) sadece polimer yumakları bulunmaktadır. II. Bölgede (oldukça düşük konsantrasyon ve düşük sıcaklık) kappa carrageenan molekülleri düzenli bir şekilde ve sarmal oluşumundadırlar. III. Bölgede (oldukça yüksek konsantrasyon ve düşük sıcaklık) sistem jel durumundadır. II. ve III. bölgeler arasındaki sınırda gerçekleşen durumlar kesin olarak bilinmediğinden dolayı dalgalı bir çizgi ile gösterilmiştir.

Kritik konsantrasyonun altında (C^* = 7. 10^{-3} mol/l ve T_m = 20°C) jel oluşumu mümkün değildir. Buradaki çizgi yumaklar ve sarmallar arasındaki geçişe karşı gelir. Kritik konsantrasyonun üzerinde jel oluşumu mümkündür. Isıtma ve soğutma işlemleri arasında görülebilen bu fark histerezis olarak adlandırılır.

3.2.1. Kappa ve Iota Carrageenan da jel oluşumu

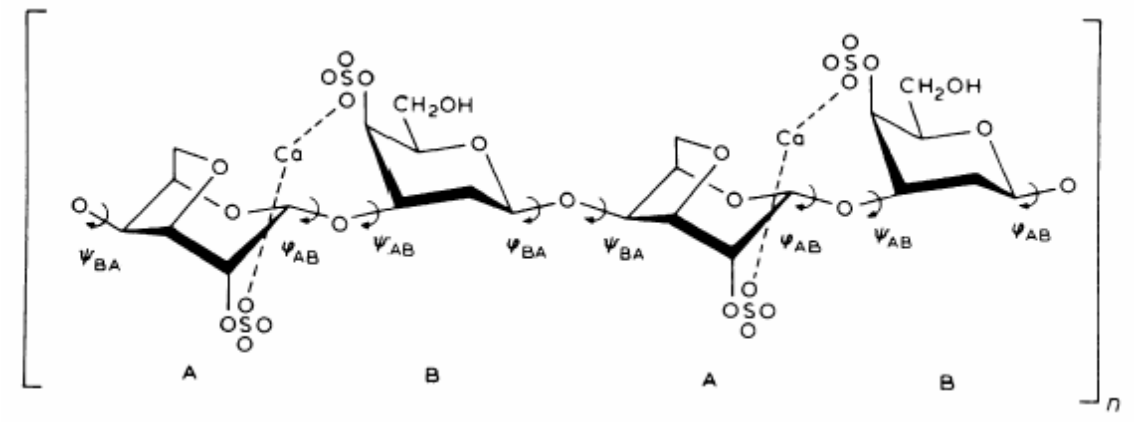
Kappa carrageenan da molekül içindeki köprüler K^+ iyonlarının (veya Rb^+ ve Cs^+ iyonlarının) varlığı ile oluşmaktadır. Oluşan ilk köprü K^+ ile bir D-galactose'un sülfat grubu arasında iyonik bağ ile oluşur. İkinci köprü ise K^+ ile diğer D –galactose'un anhydro-O-3,6 halkası arasındaki elektrostatik bağ ile oluşur. Molekül içinde köprülerin bulunmasından dolayı [AB] kısmının esnekliği azalır. Molekül içinde birleşmelerle meydana gelen katyon köprüleri polimer zincirin rijit kalmasını sağlar. Tek değerlikli Na^+ ve Li^+ iyonları köprü oluşturabilmek için oldukça küçüktürler. Bunlar anhydro-O atomları ile elektrostatik bağ oluşturmaksızın sülfat grupları ile iyonik bağ oluşturabilirler.



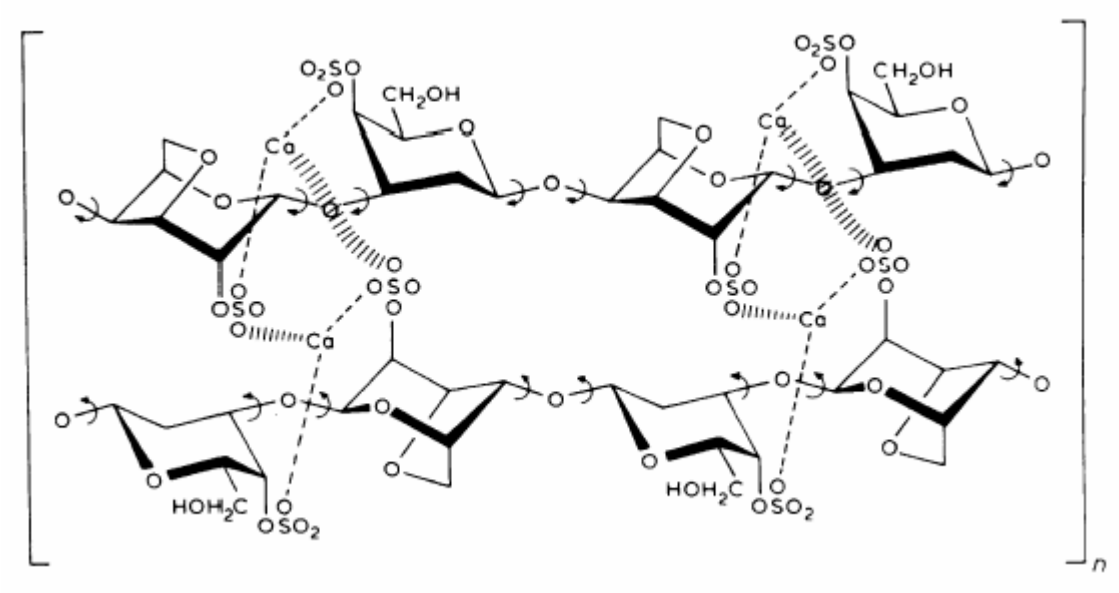
Şekil 3.7. Düşük sıcaklıkta sulu çözeltideki κ-carrageenan molekülündeki katyon ile oluşan köprülerin olası durumları : (…..) iyonik bağ ve (-----) çekici elektrostatik kuvvet.

Daha iyonik olan iota carrageenanda ise jelleşme mekanizması daha farklıdır. Ca^{2+} iyonları K^{+} iyonlarından daha etkilidir. Molekül içindeki Ca^{2+} köprü oluşumu D-galactose ile en yakındaki anhydro-D-galactose'un sülfat grubu ile gerçekleşebilir. (şekil 3.2.). Tek değerlikli katyonlar ile molekül içindeki köprü oluşumu D-galactose'un C-4 te bağlı sülfat grubu ile anhydro-köprülü oksijen atomu arasında gerçekleşebilir. Soğutma sırasında, molekül içindeki Ca^{2+} köprü oluşumları değişik moleküller arasında gerçekleşebilir. Anhydro-D-galactose'un C-2 deki sülfat grubunun oksijen grubu molekül içinde Ca^{2+} köprüleri oluşmasına neden olabilir. (şekil 3.7.) Molekül içindeki Ca^{2+} köprüleri geçiş sıcaklığına doğru (45 veya 50°C) yavaş yavaş ayrılabilirler ve bu sıcaklığın üzerinde hızlı bir şekilde ayrılmaya başlayabilirler.

Iota carrageenan moleküllerinin K-tuzuyla moleküller içinde köprüler oluşmasına rağmen Ca-tuzundakinden daha az kuvvetli bir yapıdadır. İota carrageenan molekülleri Na ve K varlığında ve oda sıcaklığında bir çubuk gibi (rod-like) yapı oluşturabilirler. Iota carrageenanın kendi içerisinde ki iyonların karşı iyonların (counter ions) $CaCl_2$ eklenmesiyle Ca^{2+} iyonları ile yer değiştirdiklerinde çok sayıda molekülün molekül içindeki Ca köprü oluşumu iyonik kuvvetler sayesinde gerçekleşebilir.

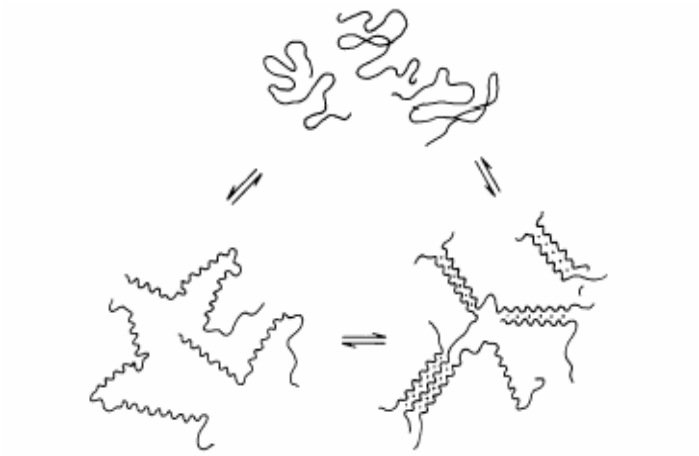


Şekil 3.8 Iota carrageenan molekülündeki Ca^{2+} köprülerinin olası durumları. (-----) iyonik bağlar . Iota carrageenan zincirinde ki değişimler ϕ ve ψ açılarının terimleri ile gösterilmektedir (Te Nijenhuis, 1997).

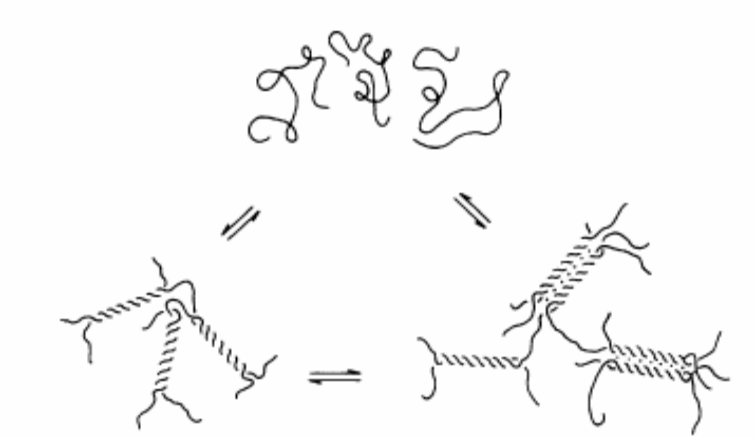


Şekil 3.9. Ca tuzlu iota carrageenan molekülünde ki Ca^{2+} köprülerinin olası durumları. (----) iyonik bağlar ve (≡) çekici elektrostatik kuvvetler . Oklar zincirlerin olası yönlenmelerini belirtmektedir (Te Nijenhuis, 1997)

Kappa ve iota carrageenanlar, sulu çözeltilerde sıcaklıkla dönüşebilen bir sol-jel ya da jel-sol geçişi yaparlar. Ancak daha fazla elektrolit grubu bulunan λ-carrageenan jel oluşturamaz (Yuguchi vd. , 2002). Carrageenan'ın jelleşmesi ilk defa Anderson vd. tarafından öne sürülen ve geniş kabul gören çift-sarmal yapısının oluşmasına dayanmaktadır (Anderson vd. , 1969).



Şekil 3.10 κ-carrageenan'da ki jel oluşumu için bir model (Grasdalen ve Smidsrod, 1981) K^+ iyonları (•) ile gösterilmiştir.



Şekil 3.11 κ-carrageenan'da ki jel oluşumu için diğer bir model (Morris vd. , 1980). K^+ iyonları (•) ile gösterilmiştir.

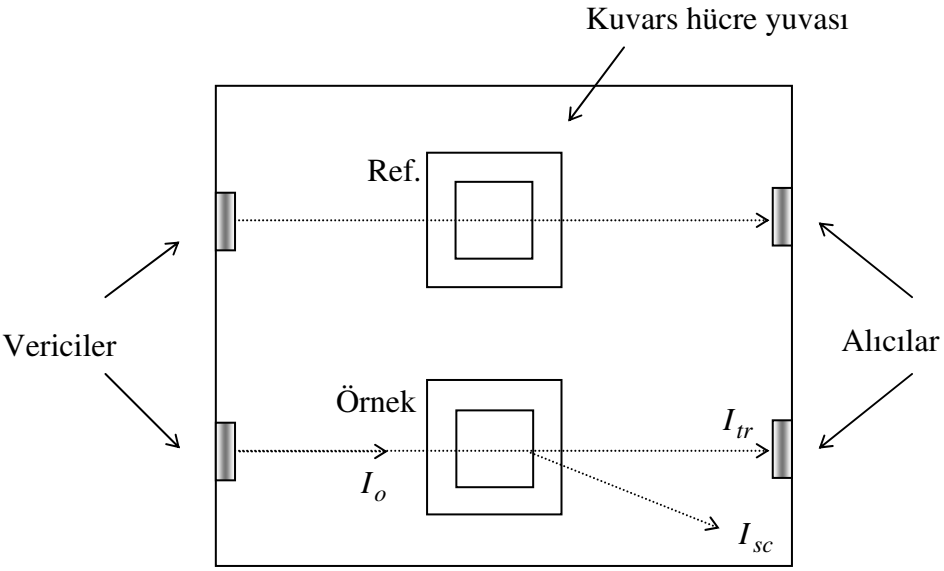
BÖLÜM 4

KULLANILAN ALETLER, MALZEME VE YÖNTEM

Tüm deneylerde Foton Geçirme ölçüm tekniği kullanılarak örnek içinden geçen ışık şiddetini, dalgaboyu ve zamana göre ölçebilen bilgisayar kontrollü olarak çalışan Perkin Elmer Lambda 2S UV-Visible spektrometresi kullanılmıştır. Sıcaklık parametresinin ölçülebilmesi için deneylerde ±0.2 °C hassasiyetli bilgisayar kontrollü bir sıcaklık ölçüm ve kontrol sistemine ait bir elektronik devre kullanılmıştır. Spektrometre içindeki sıcaklıkla ilgili deneylerde kullanılmak üzere görünür bölgedeki ışığı soğurmadan geçirebilecek bir malzeme olan camdan yapılmış, ısıtma hazneli bir ölçüm hücresi tercih edilmiştir. İstenilen sıcaklık değeri, sıcaklık artış hızı gibi bilgi ve komutları paralel-port üzerinden bağlı olduğu bilgisayardan almaktadır. Bilgisayardaki yazılım, algılayıcı olarak termoçift kullanan elektronik devreden gelen sıcaklık ve zaman bilgilerini kaydetmektedir.

4.1. UV-Visible Spektrometre

Foton geçirme deneyleri için Perkin-Elmer Lambda 2S UV-Visible spektrometresi kullanıldı. Şekil 4.1 ‘de spektrometrenin ölçüm bölmesi görülmektedir. Aletin ölçüm bölmesi içerisinde iki adet kuvars ölçüm hücresi yuvası bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi referans diğeri ise örnek yuvasıdır. Işık kaynağından çıkan 1 cm yüksekliğinde ve 1 mm genişliğindeki I_o, şiddetli ışık demeti örnek ve referans üzerinden geçerek diğer taraftaki fotodiyodlara ulaşır. Sonuçta bu alet yardımıyla örnek üzerinden geçen ışık şiddeti (I_{tr}) zamanın yada dalga boyunun fonksiyonu olarak takip edilebilir. Sonuçlar ölçümle eşzamanlı olarak alete bağlı bilgisayara aktarılır. Alet 190–1100 nm dalga boyu aralığında çalışabilmektedir.

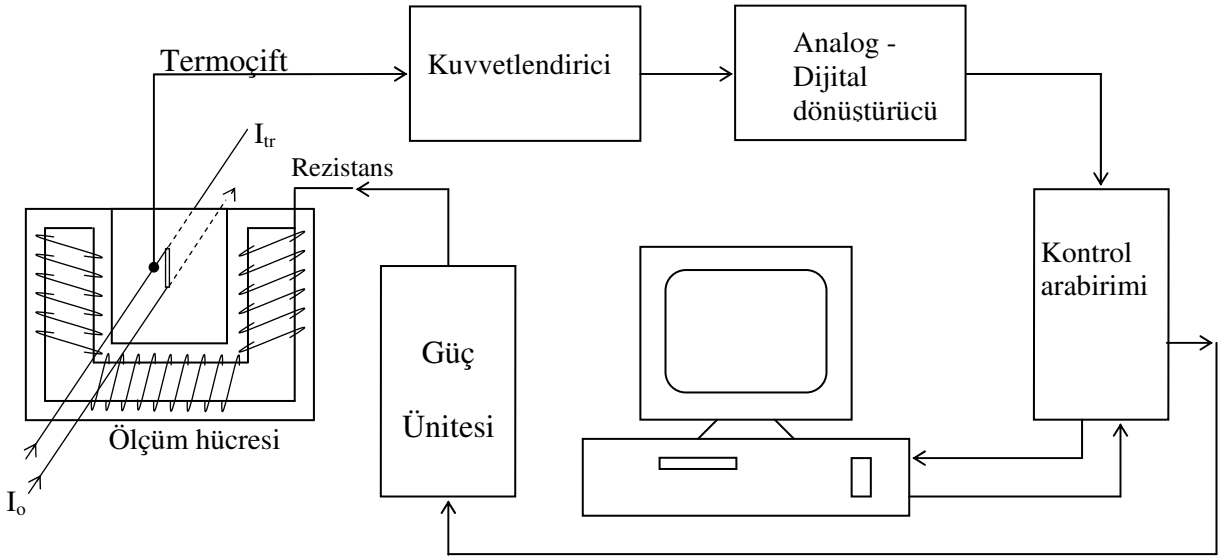


Şekil 4.1. Spektrometrenin ölçüm kabininin üstten görünüşü .

4.2. Sıcaklık Ölçüm ve Kontrol Sistemi

Dışarıdan uygulanan sıcaklıkla faz geçişi yapabilen jellerde deney sırasında ölçüm hücresi içerisindeki malzemenin sıcaklığın ölçülüp kaydedilebilmesi için bilgisayar kontrollü bir sıcaklık ölçüm ve kontrol sistemi kullanılmaktadır. Kullanılan spektrometrenin kendi içinde böyle bir sıcaklık sistemi olmadığından Şekil 4.2 'de görülen cam ölçüm hücresi kullanıldı. Cam UV bölgesindeki ışığı absorbladığından 450 nm dalga boylu ışık tercih edilmiştir. Ölçüm hücresinde, ölçüm yuvasını çevreleyen ısı haznesinin içinde bir rezistans ve aynı hazne içinde soğutma veya ısıtma amacıyla dolaştırılabilecek suya ait giriş ve çıkış kanalları mevcuttur. Spektrometreye yerleştirilen ölçüm hücresinin ölçüm yuvası içine, üzerinden ışık geçirilecek malzeme konulmakta ve bunun sıcaklığını ölçecek olan ince bir termoçift (thermocouple), malzemenin içine ışığı kesmeyecek şekilde daldırılmaktadır. Termoçiftin sıcaklığa bağlı olarak ürettiği bilgiler kontrol arabirimi tarafından bilgisayara aktarılmaktadır. Bilgisayar içindeki yazılım bu bilgileri, yazılım içine kaydedilmiş olan deneysel bir dönüşüm tablosundan yararlanarak sıcaklık değerine dönüştürmekte ve zamanla birlikte kaydetmektedir. Aynı esnada spektrometrede örnek içinden geçen ışık şiddeti, I_{tr} değeri ve zaman bilgisi de, spektrometreyi kontrol eden bilgisayarda toplanmaktadır.

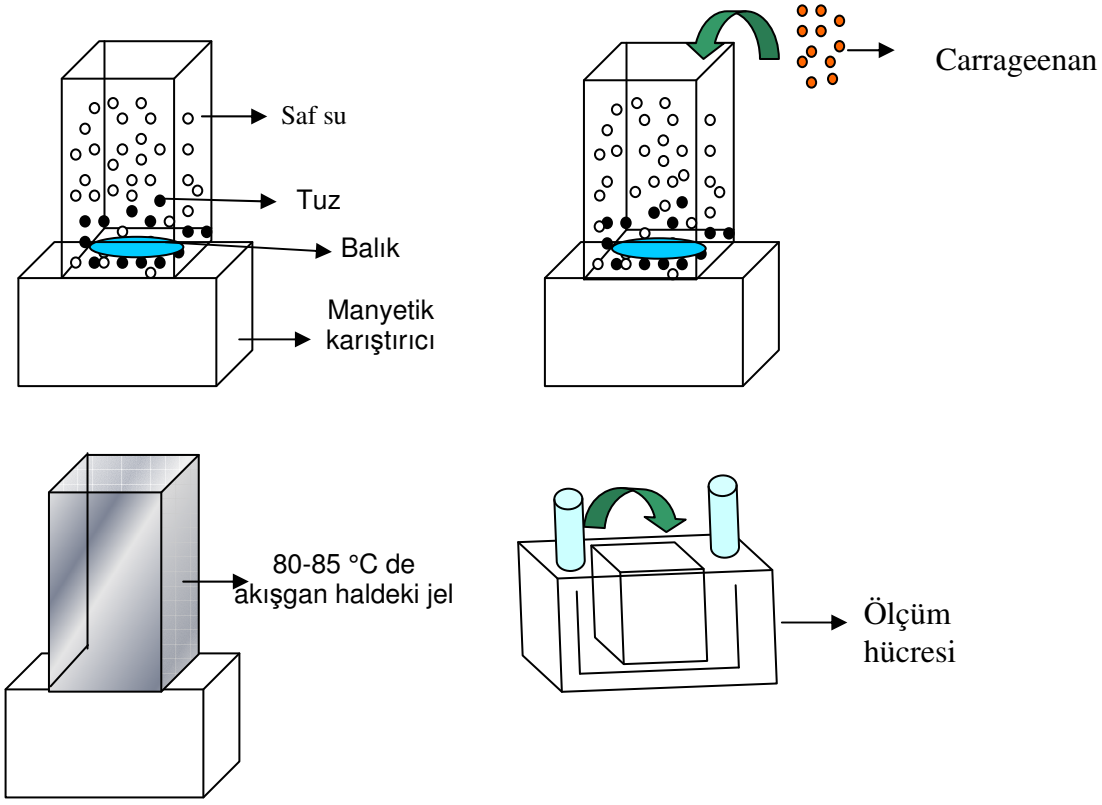
Daha sonra, her iki bilgisayardaki verilerde zamanlar eşleştirilerek I_{tr} -sıcaklık değişimleri elde edilmektedir.



Şekil 4.2. Sıcaklık deneylerinde kullanılan düzeneğin blok yapısı.

4.2. Carrageenan Jel Örneklerinin Hazırlanışı

Deneylerde kullanılan toz halindeki κ-carrageenan (C-1013 Sigma) malzemesi oldukça açık sarı bir renkte olup, malzemenin genel yapısında yaklaşık olarak %11 K, %2.5 Ca ve %1 Na bulunmaktadır. κ-carrageenan konsantrasyonuna bağlı ilk tür deneyde toz halindeki κ-carrageenan, manyetik karıştırıcı ile döndürülen beher içinde ki saf suya belirtilen oranlarda yavaşça eklendi. Daha sonra sistemi homojen bir şekilde dağılmasını sağlamak için karıştırma işlemine 80-85 °C civarına kadar devam edildi. Hazırlanan 80-85 °C civarında ki örnek çözelti akışkan halde iken ölçüm hücresi içine aktarılarak soğumaya bırakıldı. Örnek hazırlamanın şematik gösterimi Şekil 4.3 de verilmektedir.



Şekil 4.3. Carrageenan jel örneklerinin hazırlanması.

İyonik tuzların katkısının incelendiği ikinci tür deneyde ilk olarak beher içerisinde ki saf suya belirlenen oranlarda ki iyonik tuz eklendi. Daha sonra manyetik karıştırıcı yardımıyla homojen bir sistem elde edebilmek için bu iyonik katkının saf su içerisinde çözünmesi sağlandı. Belirlenen oranlarda ki κ-carrageenan su-tuz çözeltisi içerisine yavaşça eklenerek karıştırma işlemi 80-85 °C civarına kadar devam edildi. Yüksek sıcaklıkta sol durumunda ki çözelti ölçüm hücresine aktarılarak yeniden jel durumuna gelebilmesi için soğutuldu.

BÖLÜM 5

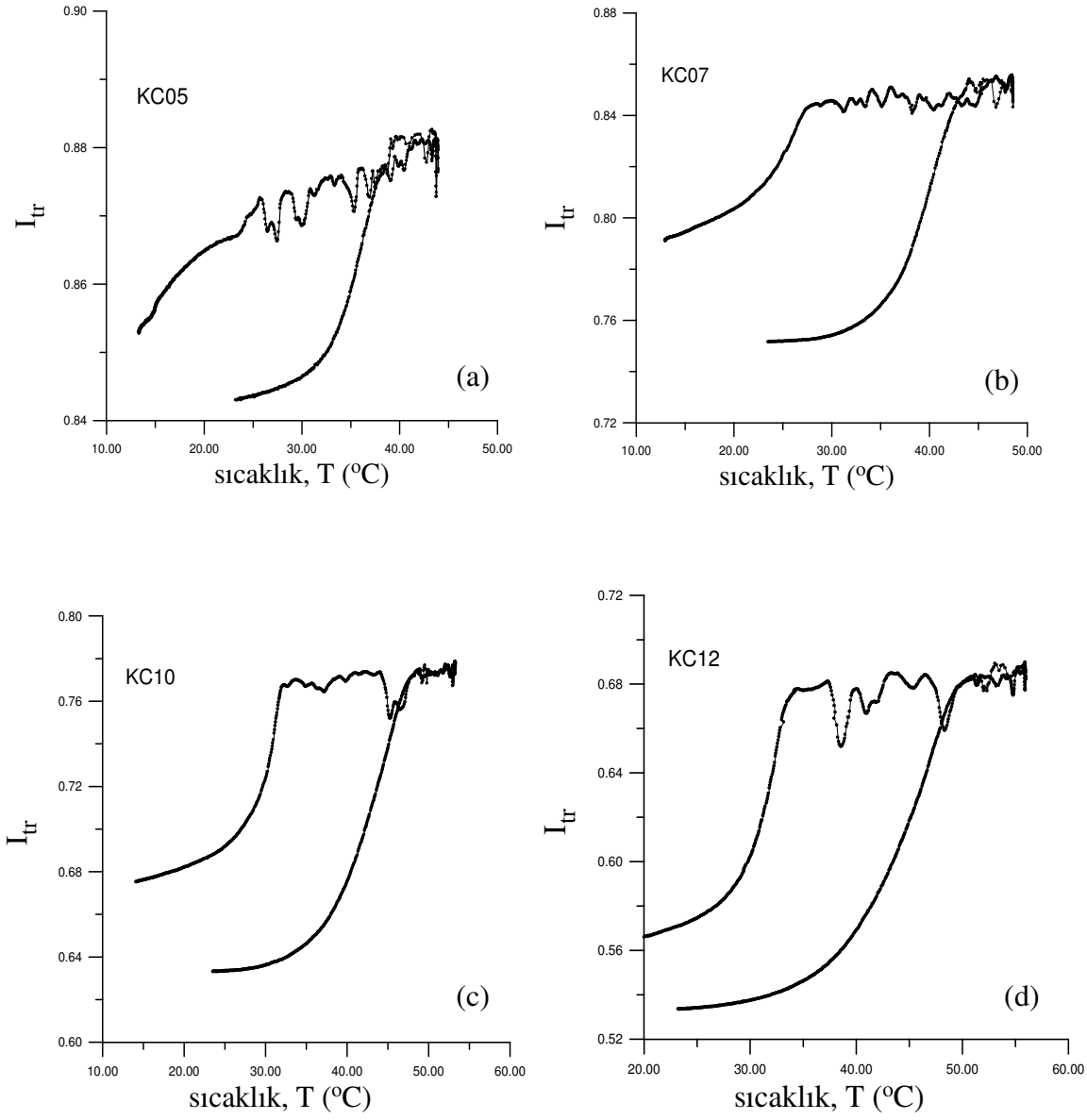
DENEYLER

κ-carrageenan jellerin sıcaklık etkisiyle zayıf iyonik bağlarının ve sarmal yapısının bozularak bir hal değişimi geçirdiği bilinmektedir. Oda sıcaklığında jel halinde bulunan örneğin, ısıtıldığında eriyerek sol durumuna geçtiği bilinmektedir. Yaşanan bu faz geçişi tersinir özelliktedir. İki farklı tür deney yapıldı. Bu deneylerin ilkinde carrageenan konsantrasyonunun ve ikinci tür deneyde ise iyonik katkı konsantrasyonunun jelleşmeye etkisi incelenmiştir. Ayrıca κ-carrageenan – su sistemi için uygun tuzlar olarak tek değerlikli LiCl, NaCl, KCl, ve çift değerlikli $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ seçilmiştir.

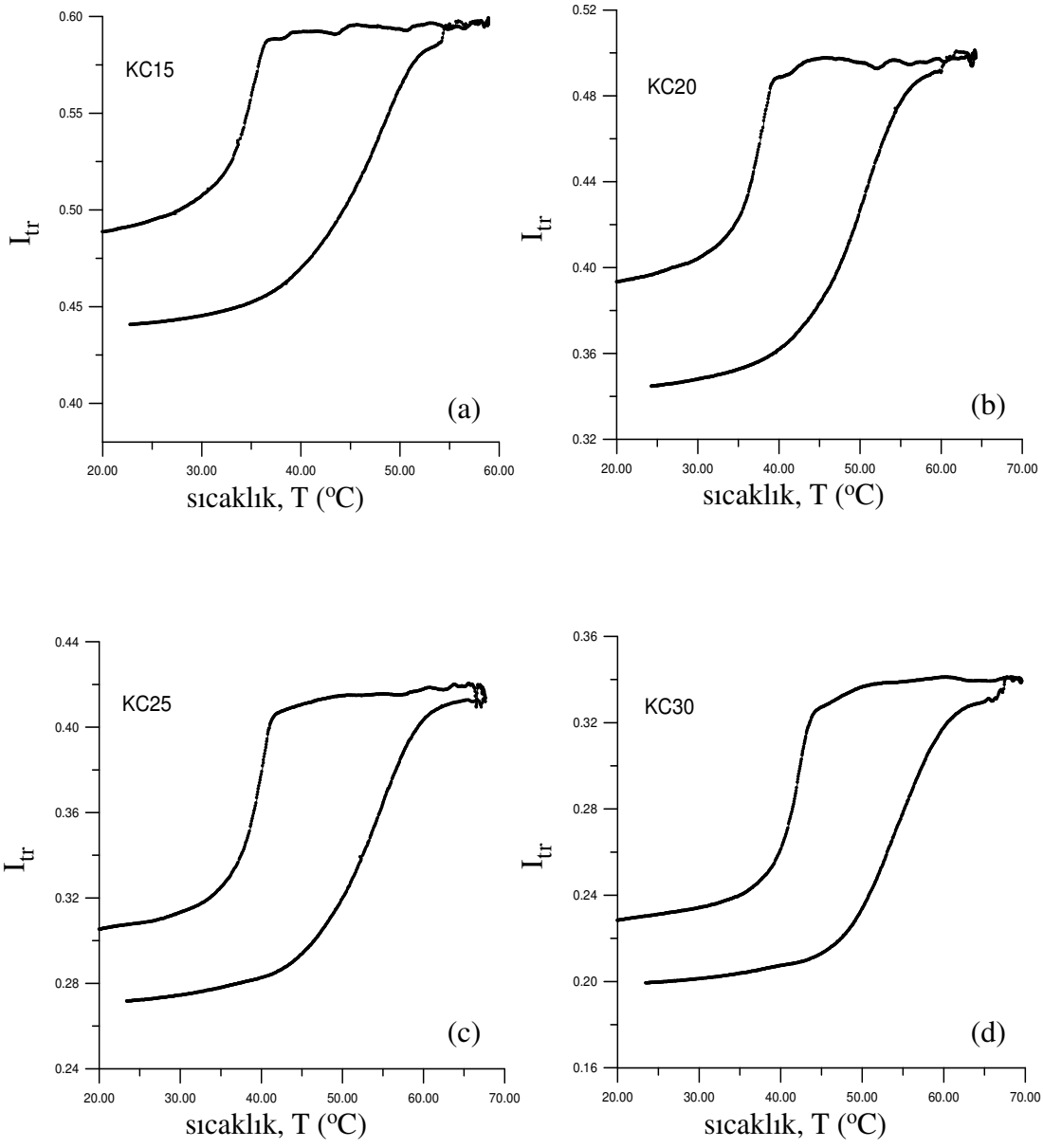
5.1. κ-carrageenan Jellerde Konsantrasyon Etkisi

Bu deneyde bir dış iyonik katkı ilavesi olmadan %0.5, %0.75, %1, %1,25, %1,5, %2, %2,5 ve %3 oranında κ-carrageenan içeren örnekler hazırlandı ve sırasıyla KC05, KC07, KC10, KC12, KC15, KC20, KC25 ve KC30 olarak isimlendirildi. Spektrometre içine yerleştirilen örnek, 20 ila 80 °C arasında 0.7 °C/dakika hızıyla önce ısıtılıp sonra soğutularak eşzamanlı olarak, 450 nm dalga-boylu geçen ışık şiddeti, I_{tr} ve sıcaklık değerleri kaydedildi**.** Şekil 5.1. ve 5.2. 'de örnekler için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen I_{tr}-sıcaklık eğrileri görülmektedir. Jel halindeki malzeme ısıtıldığında belirli bir sıcaklıktan sonra çift-sarmal kümeleri parçalanmakta ve soğutulduğunda ise çift sarmal kümeleri yeniden oluşmaktadır. Ancak iki süreç arasında bir histerezis ortaya çıkmaktadır. Şekil 5.3 te tüm eğriler aynı grafik üzerinde verilmektedir. Şekilden carrageenan miktarı arttıkça sol-jel ve jel-sol geçiş sıcaklıklarının da (T_{sg} ve T_{gs}) daha yüksek derecelere doğru ötelendiği görülmektedir. Konsantrasyonun artması jeli oluşturan küme sayısının artmasına neden olmakta ve jel mekanik olarak daha kuvvetli hale gelirken ışık saçıcı merkezlerin de artmasıyla I_{tr} azalmaktadır. Yine şekilden sol-

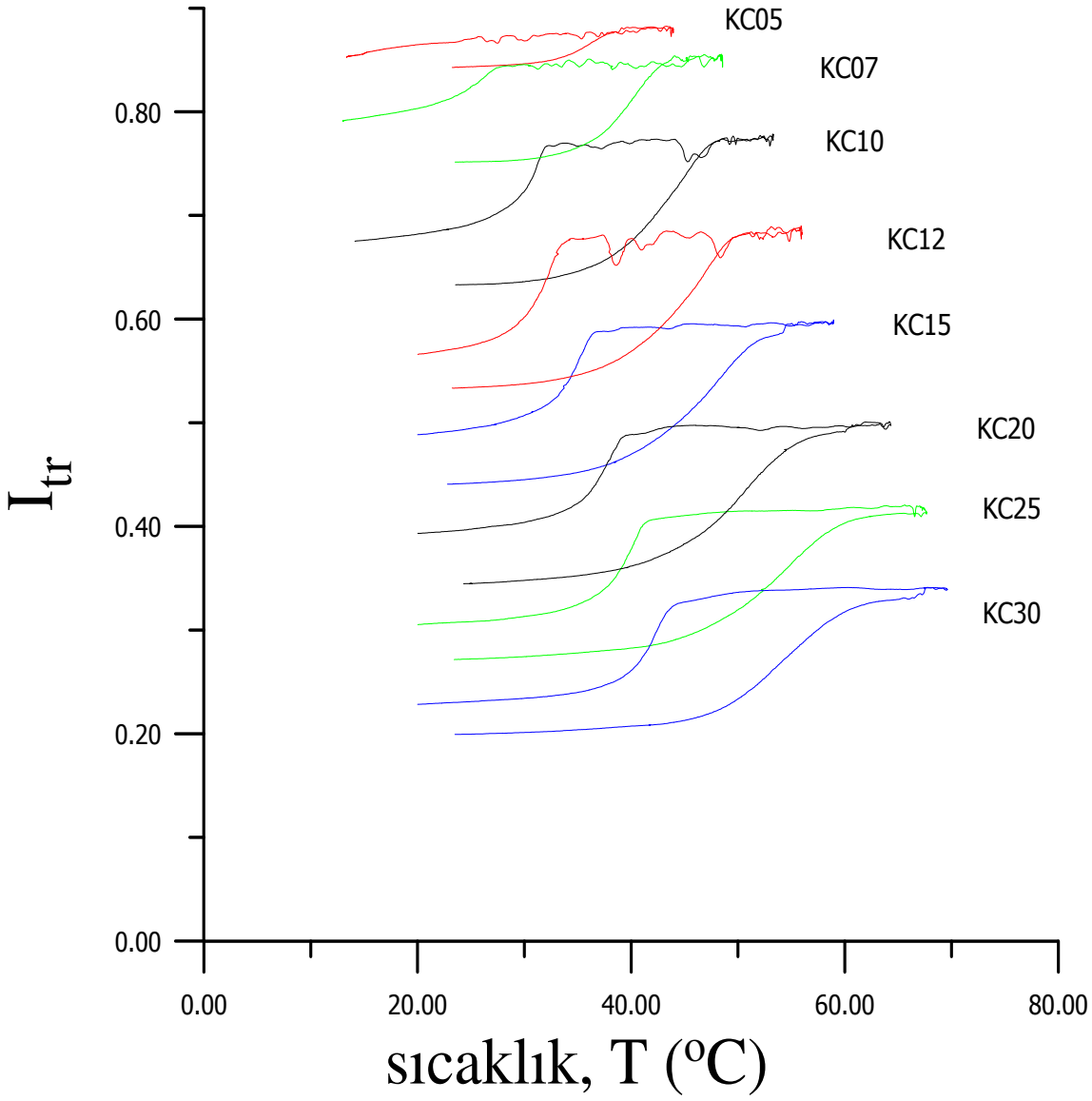
jel geçiş sıcaklıklarının histerezis nedeniyle jel-sol geçiş sıcaklıklarından daha düşük olduğu da görülmektedir.



Şekil 5.1. (a) % 0.5, (b) % 0.75, (c) % 1, (d) % 1,25 konsantrasyonlu κ-carrageenan örnekleri için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen sıcaklığa göre I_{tr} değişimleri.

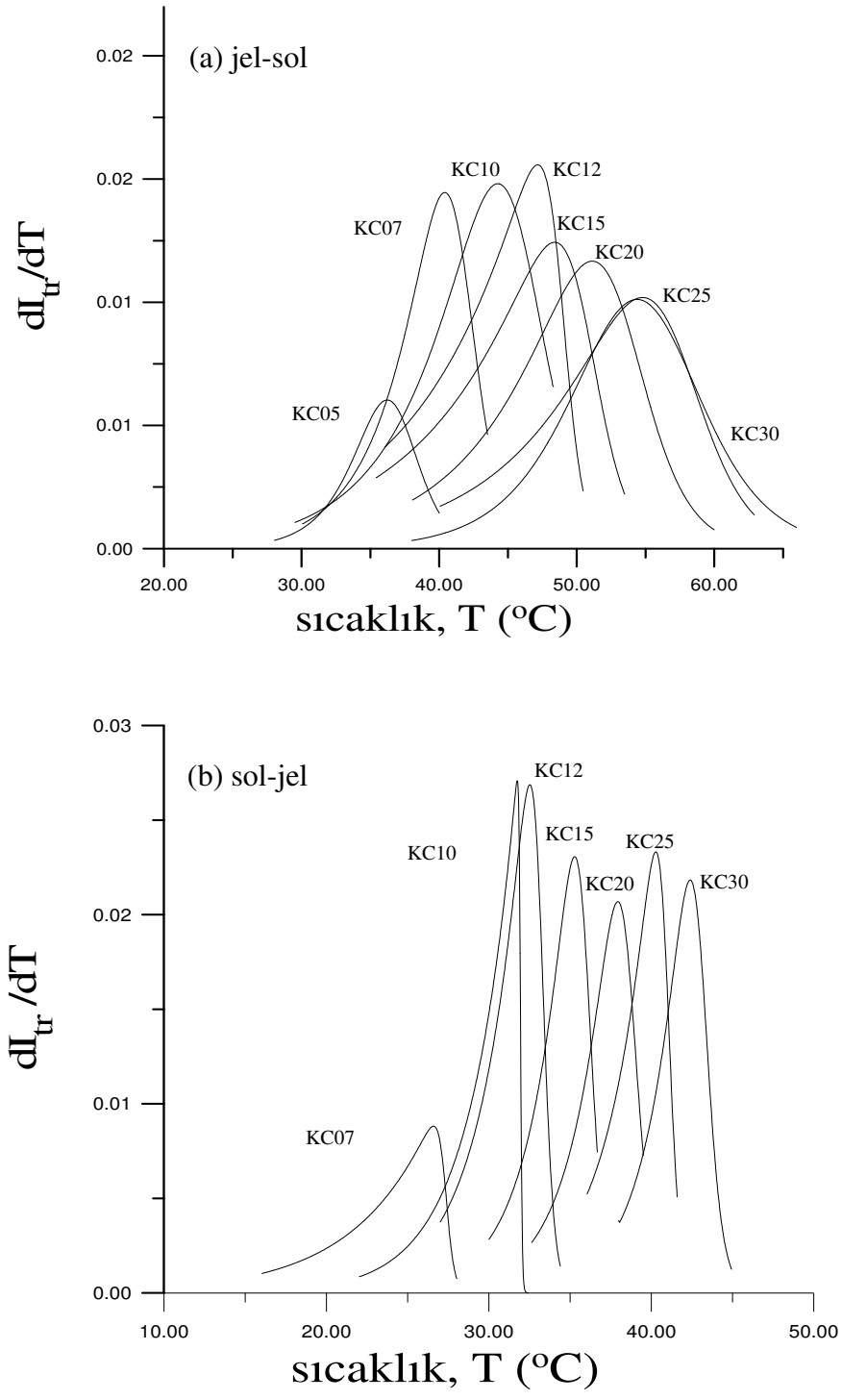


Şekil 5.2. (a) % 1.5, (b) % 2, (c) % 2.5, (d) % 3 konsantrasyonlu κ-carrageenan örnekleri için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen sıcaklığa göre I_{tr} değişimleri.



Şekil 5.3 Bütün κ-carrageenan örneklerinin I_{tr} - sıcaklık eğrileri.

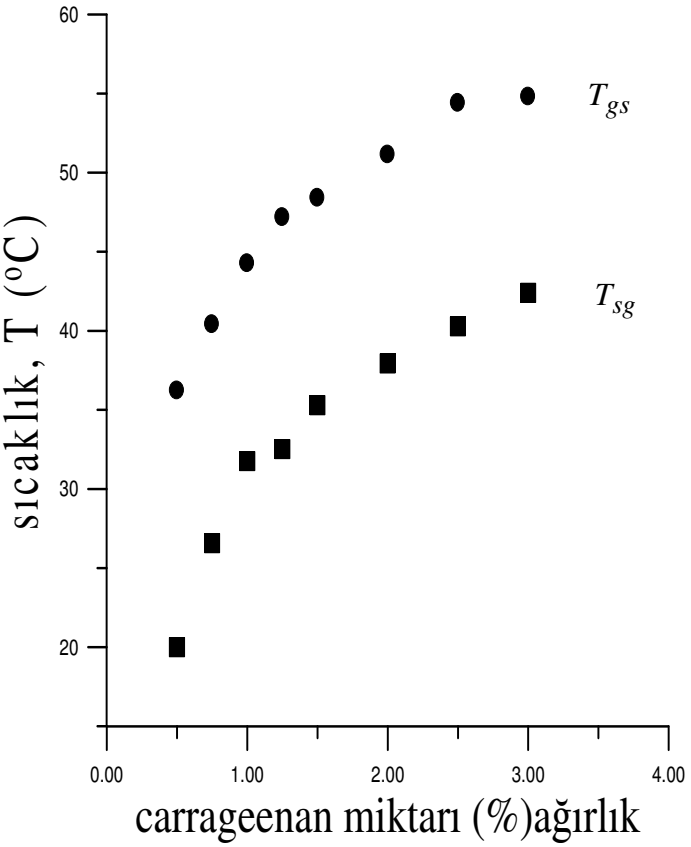
Sistemin jel durumundan sol durumuna yada sol durumundan jel durumuna faz geçişi süreçlerinde örnekten geçen ışık şiddetinin (I_{tr}) artış hızındaki değişimin meydana geldiği nokta kritik geçiş sıcaklığı (T_{sg} ve T_{gs}) olarak yorumlanabilir. Şekil 5.1. ve 5.2. deki I_{tr} eğrilerinin sıcaklığa göre türevleri alınarak Şekil 5.4'de ki grafikler elde edildi. Şekil 5.4 teki eğrilerin tepe noktaları sıcaklıklarının T_{sg} ve T_{gs} değerlerini vermektedir. Elde edilen T_{sg} ve T_{gs} değerleri Tablo 5.1. de verilmektedir.



Şekil 5.4. % 0.5 – 3 konsantrasyon oranında κ-carrageenan içeren KC05-30 örneklerine ait (a) ısıtma, (b) soğutma sırasında hesaplanan dI_{tr}/dT değerlerinin sıcaklığa göre değişimleri.

Tablo 5.1. I_{tr} değerlerinin sıcaklığa göre türev eğrilerinin tepe noktalarından elde edilen faz geçişinin yaşandığı jel-sol (T_{gs}) ve sol-jel (T_{sg}) geçiş sıcaklıkları.

Örnekler	KC05	KC07	KC10	KC12	KC15	KC20	KC25	KC30
T_{gs} (°C)	36.22	40.41	42.26	47.18	48.4	51.13	54.4	54.8
T_{sg} (°C)	-	26,58	31.76	32.52	35.3	37.94	40.28	42.4



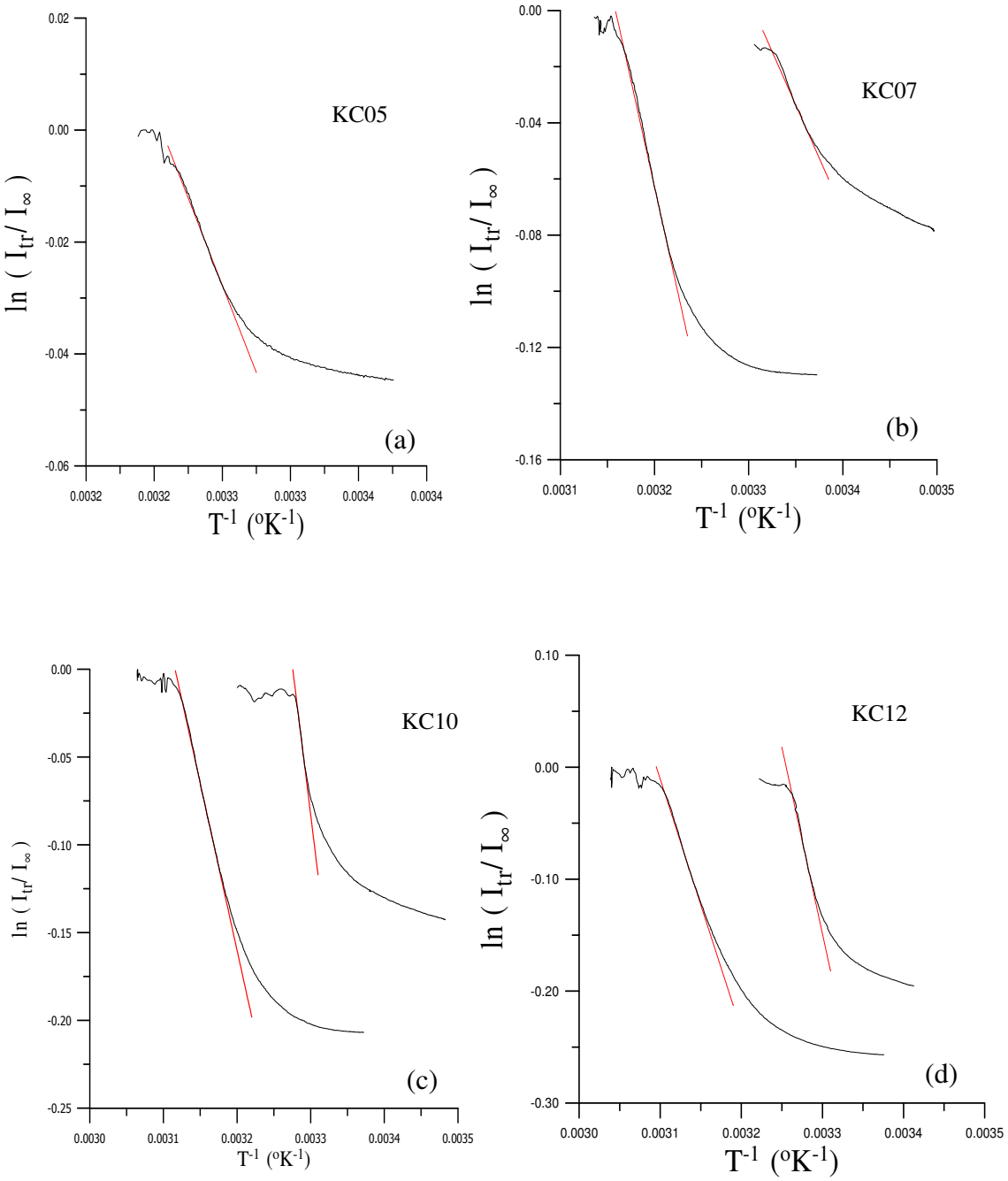
Şekil 5.5 Geçiş sıcaklıklarının κ-carrageenan konsantrasyonuna bağlı değişimi.

Şekil 5.5 te sol-jel ve jel-sol geçiş sıcaklıklarının (T_{sg} ve T_{gs}) carrageenan konsantrasyonuna bağlı olarak arttığı görülmektedir. Dikkat edilirse carrageenan konsantrasyonunun artmasıyla her iki geçiş sıcaklığı da artmakta ve yüksek konsantrasyonlar için bir doyum değerine yaklaşmaktadır. Örnek hazırlanması esnasında daha yüksek konsantrasyonlu örnekler hemen jel haline geçtiğinden yüksek konsantrasyonlu deneyler yapılamadı.

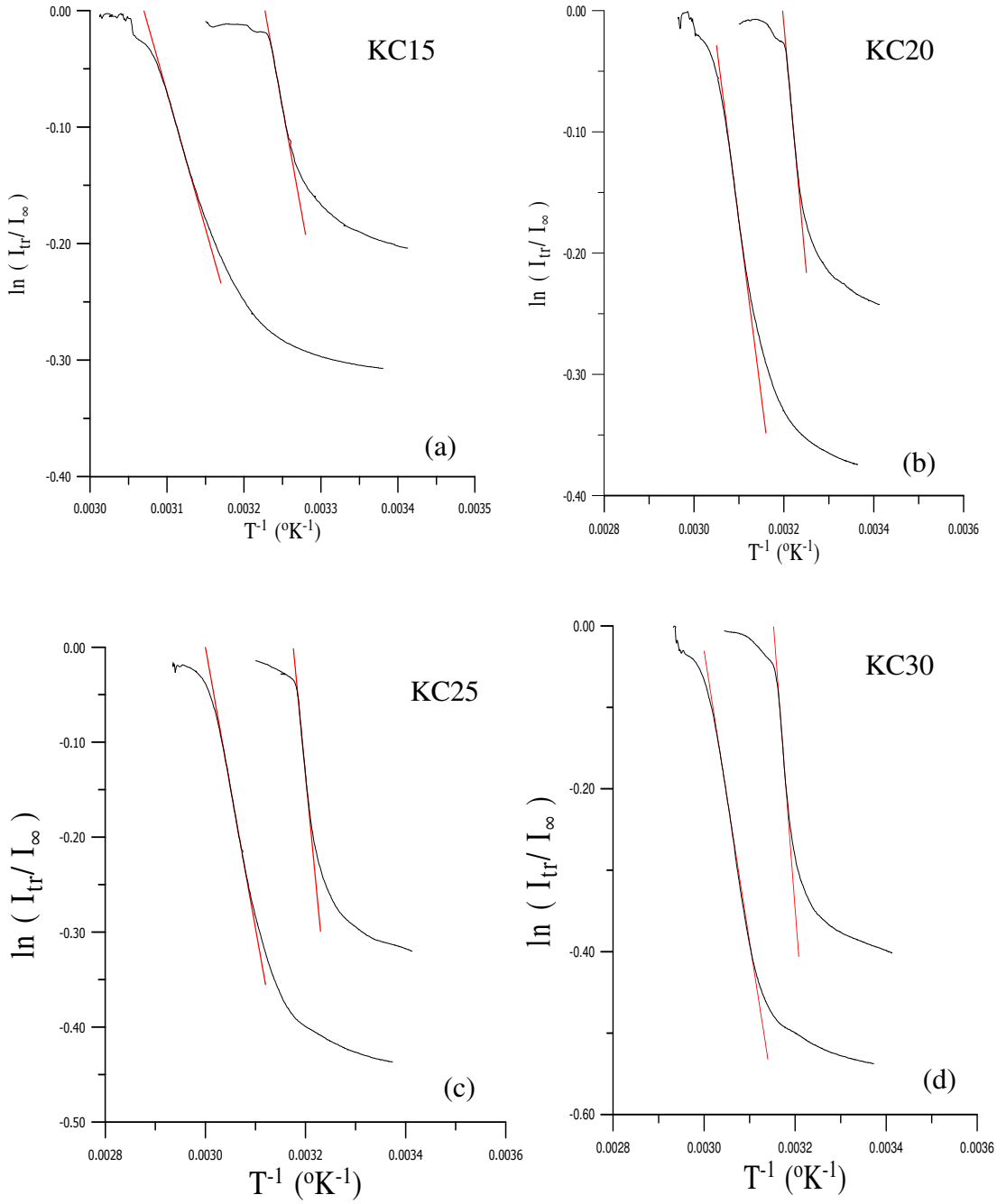
Jel-sol ve sol-jel dönüşümlerinin aktivasyon enerjilerini hesaplamak için,

$$I_{tr} / I_{\infty} = \exp(-\Delta E / kT) \qquad (5.1)$$

Arrhenius ifadesi, ölçümlerden elde edilen $I_{tr} - T$ değerlerine uygulandı. Elde edilen grafikler Şekil 5.6. ve 5.7.'de gösterilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda (80°C) sol fazında κ-carrageenan moleküllerinin serbest olduğu durumda ki geçen ışık şiddeti I_{∞} olarak kullanılmaktadır. Fitlerin eğimlerinden elde edilen enerji değerleri, farklı κ-carrageenan miktarlı örnekler için Tablo 5.2 'de verilmiştir. Grafiklerden, jel-sol geçişi için gereken enerjinin (ΔE_{gs}), sol-jel geçişi için gerekenden (ΔE_{sg}) daha az olduğu görülmektedir. Bunun sebebi jel-sol geçişinde dışarıdan uygulanan ısı enerjisiyle kolayca dağılarak yumak haline geçen sarmalların, yumak durumundan sarmal durumuna geçerken zincirlerin uygun pozisyon bulmaları için daha fazla enerjiye gereksinim duymalarından dolayı olarak açıklanabilir.



Şekil 5.6. (a) KC05, (b) KC07, (c) KC10, (d)KC12 örnekleri için denklem (5.1) 'e göre çizilen grafikler. Fitlerin eğimleri jel-sol ve sol-jel geçişlerine ait aktivasyon enerjisi değerlerini vermektedir.



Şekil 5.7. (a) KC15, (b) KC20, (c) KC25, (d)KC30 örnekleri için denklem (5.1) 'e göre çizilen grafikler. Fitlerin eğimleri jel-sol ve sol-jel geçişlerine ait aktivasyon enerjisi değerlerini vermektedir.

Tablo 5.2. Fitlerin eğimlerinden elde edilen jel-sol ve sol-jel geçişlerine ait aktivasyon enerjisi değerleri.

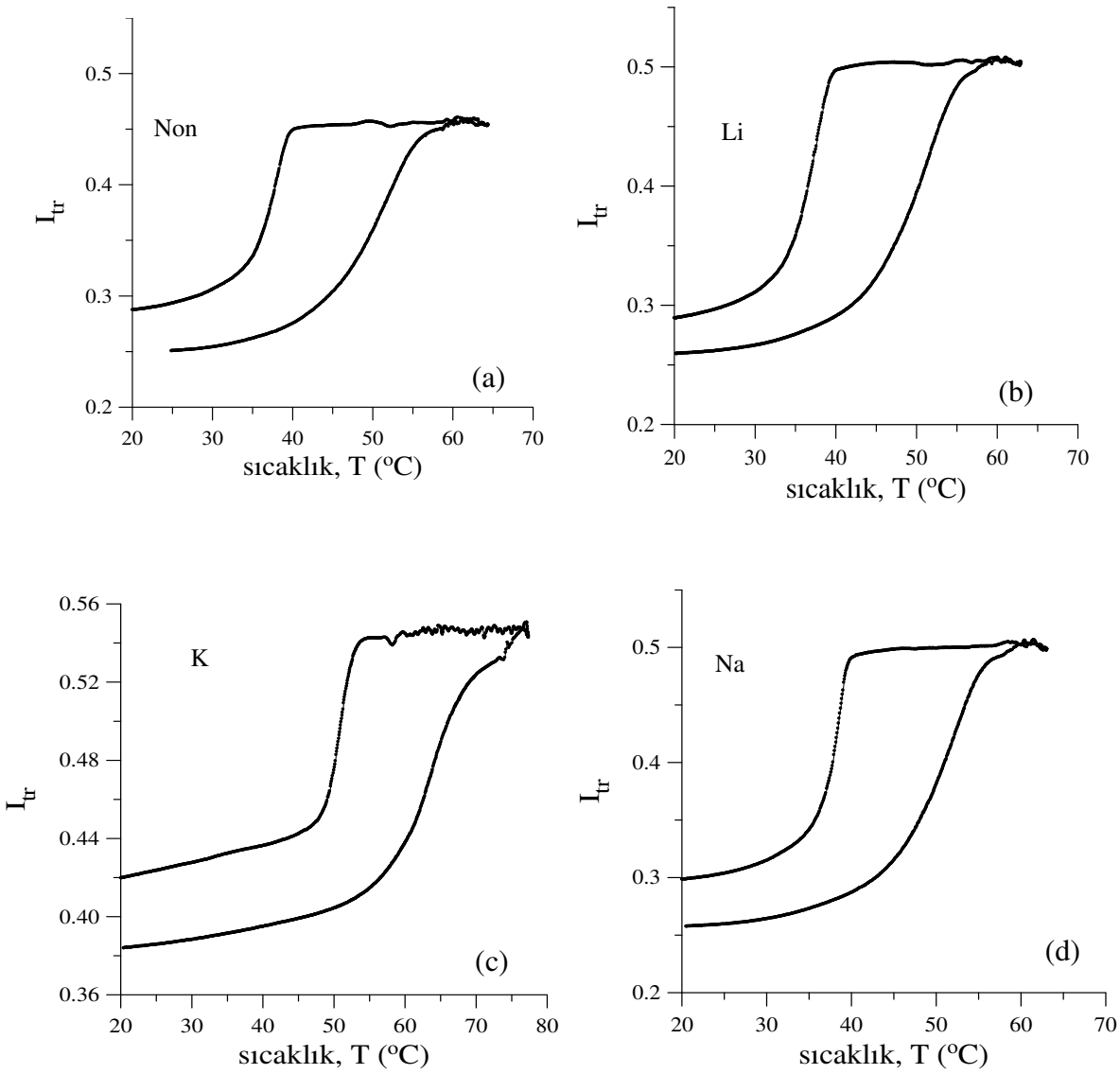
Örnekler	KC05	KC07	KC10	KC12	KC15	KC20	KC25	KC30
ΔE_{gs} (kJ/mol)	5.2	12.6	15.8	18.7	19.4	24.1	24.6	29.7
ΔE_{sg} (kJ/mol)	-	6.3	28.4	28.7	30.3	34.0	45.6	60.9

5.2. κ-carrageenan Jellerde İyonik Tuz Etkisi

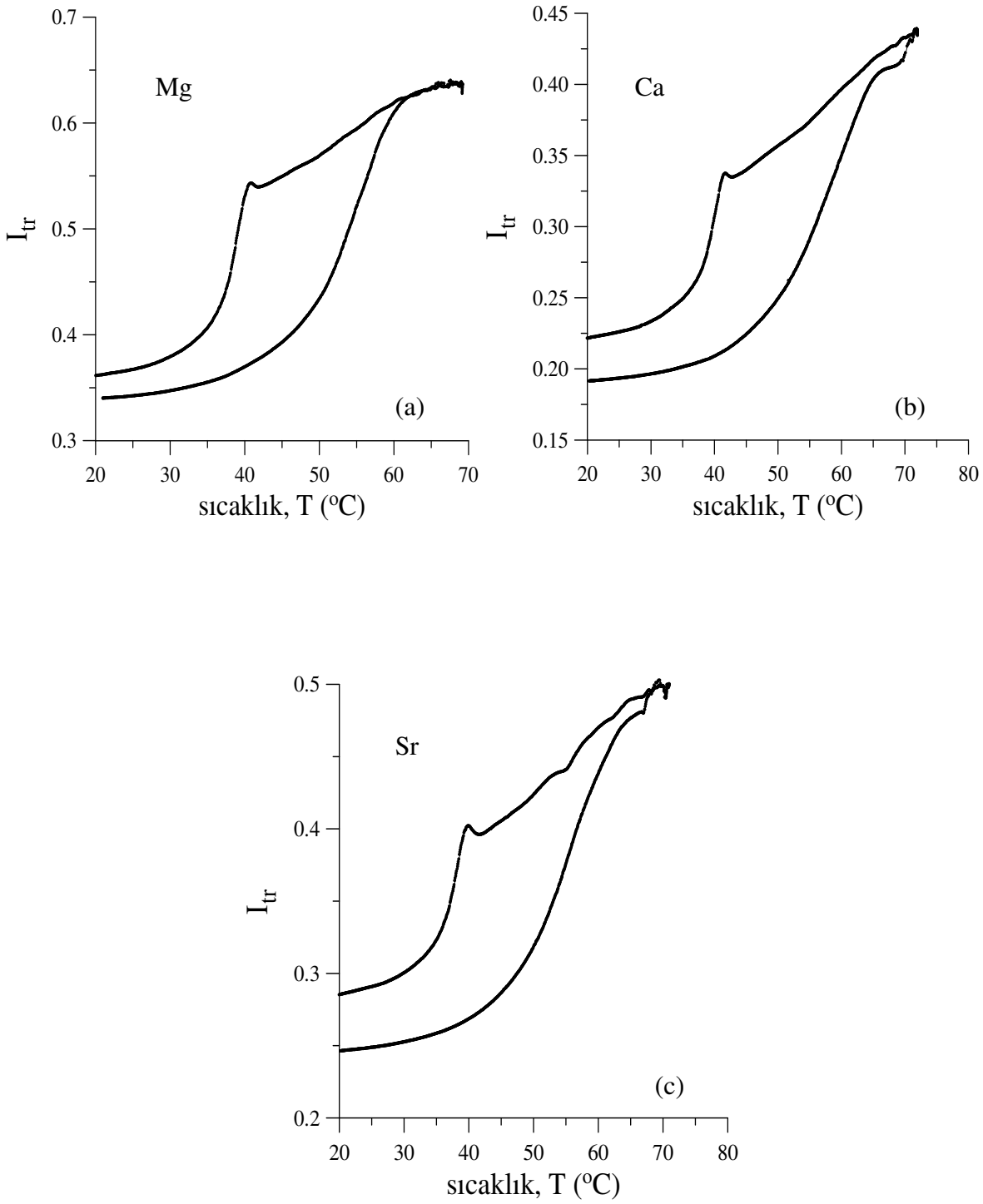
Bu deney için tek değerlikli LiCl, NaCl, KCl, ve çift değerlikli $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ tuzları seçilmiştir. Kappa carrageenanın kendi bünyesinde üretiminden dolayı %11 K, %2.5 Ca ve %1 Na oranlarında iyonik tuzlar bulunmaktadır. % 2 κ-carrageenan ve 0.5 mmol oranında değişik tuzlar, saf su içerisine katılarak oda sıcaklığında örnekler hazırlanmıştır. Hazırlanan örnekler Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, κ-carrageenan ve saf sudan oluşan örnek ise Non olarak adlandırılmıştır. Manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlanan örnekler 90°C'ye kadar ısıtılmıştır. Bu ısıtılan örnekler ölçüm hücresine konularak ışık şiddeti ölçümleri başlamadan önce oda sıcaklığında soğutulmuştur. Sıcaklığa bağlı olarak foton geçirme şiddeti, I_{tr}'yi gözlemleyebilmek için 450 nm dalga boylu ışık kullanılmıştır. Jel-sol geçişlerini elde edebilmek için örnekler 2±0.2 °C/dk hızında 80°C' ye kadar ısıtıldı ve sonra sol-jel geçişleri içinde aynı hızda 20°C'ye kadar soğultuldu. Isıtma ve soğutma sırasında elde edilen sıcaklığa göre I_{tr} değişimleri Şekil 5.8. ve 5.9. de gösterilmektedir. Şekil 5.8 ve 5.9. da sıcaklığın artmasıyla birlikte tüm örneklerin daha önceki deneyde de açıklandığı gibi sarmal yapıdan yumak haline geçişle birlikte ışık geçirgenliği artmakta ve soğutma içinde süreç tersine çalışmaktadır. Yine bütün eğrilerde histerezis gözlenmektedir. Burada dikkat çeken en önemli nokta

tek ve çift değerlikli iyonların ilavesi faz geçişi davranış karakterlerini değiştirmemektedir.

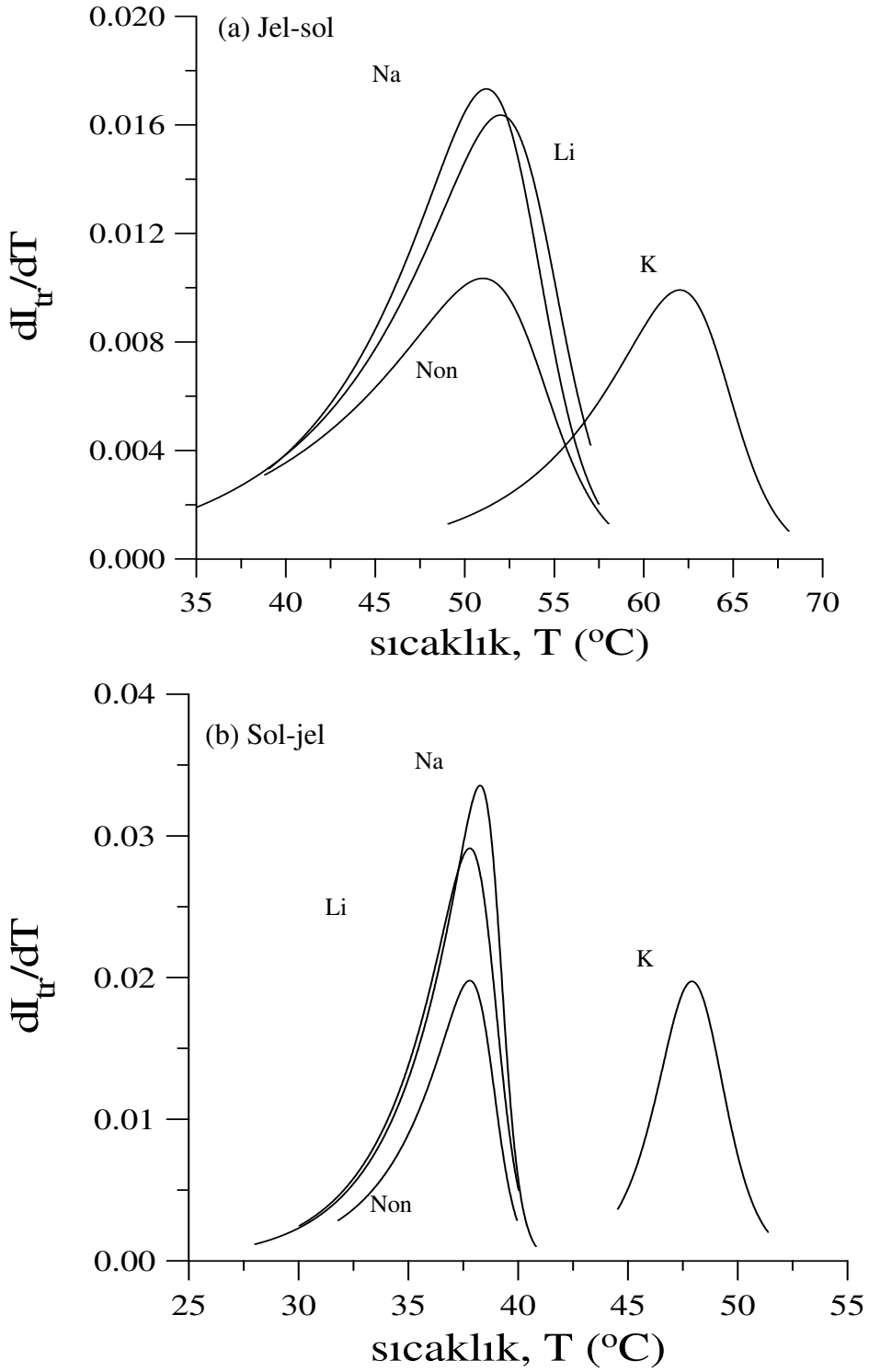
Şekil 5.8 ve 5.9 da ki I_{tr} eğrilerinin sıcaklığa göre türevleri alınarak dI_{tr}/dT değerlerinin sıcaklığa göre değişimleri şekil 5.10. da gösterilmektedir. Şekil 5.10 da ki eğrilerin tepe noktalarından jel-sol (T_{gs}) ve sol-jel (T_{sg}) geçiş sıcaklıkları hesaplandı ve Tablo 5.3 de verildi.



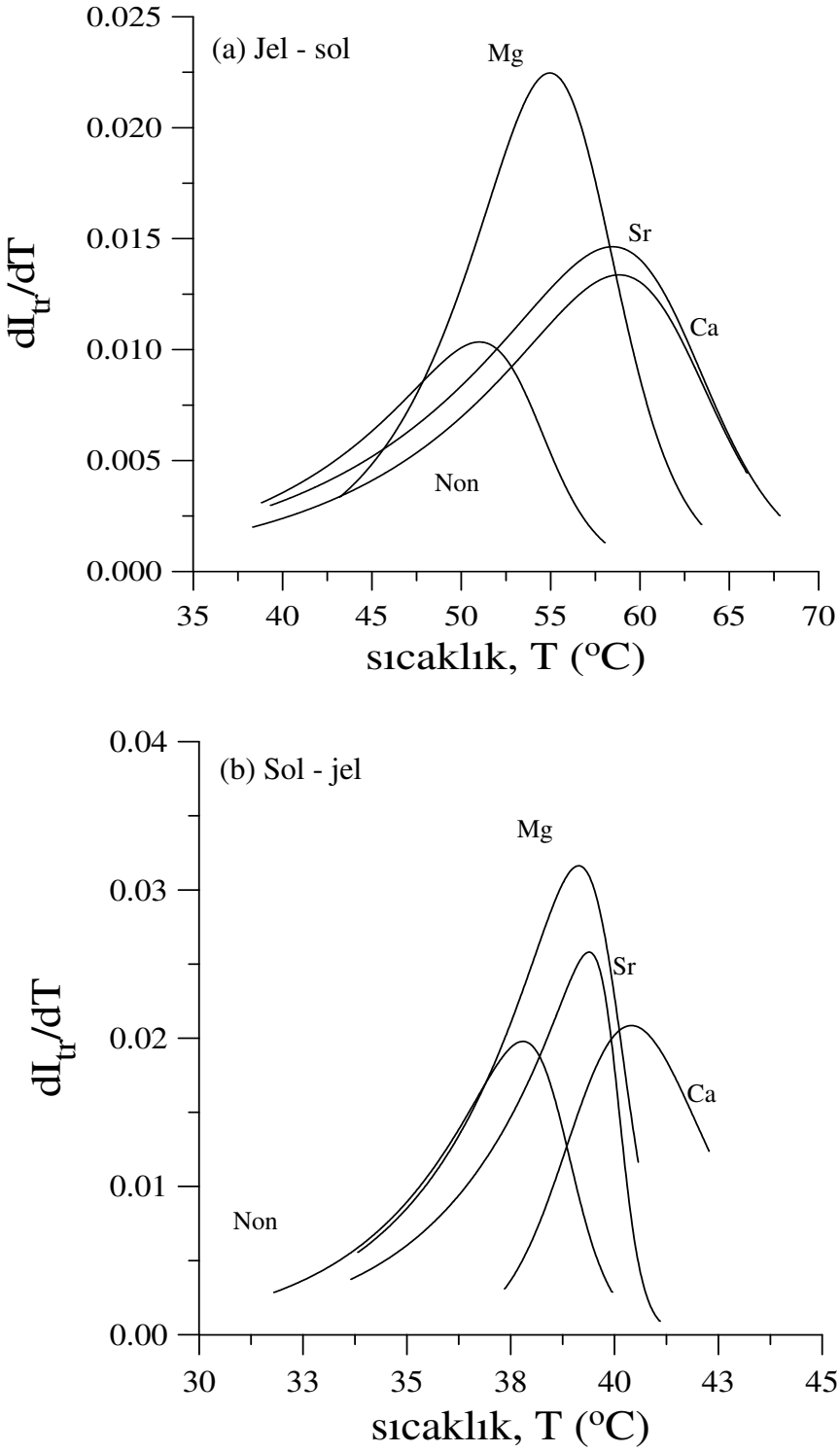
Şekil 5.8. (a) Non, (b) Li, (c) K, (d) Na örnekleri için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen sıcaklığa göre I_{tr} değişimleri.



Şekil 5.9. (a) Mg, (b) Na, (c) Sr örnekleri için ısıtma ve soğutma sırasında elde edilen sıcaklığa göre I_{tr} değişimleri.



Şekil 5.10. Tek değerlikli Li, Na, K, tuzlarını içeren κ-carrageenan – su sistemine ait (a) ısıtma, (b) soğutma sırasında hesaplanan dI_{tr}/dT değerlerinin sıcaklığa göre değişimleri.

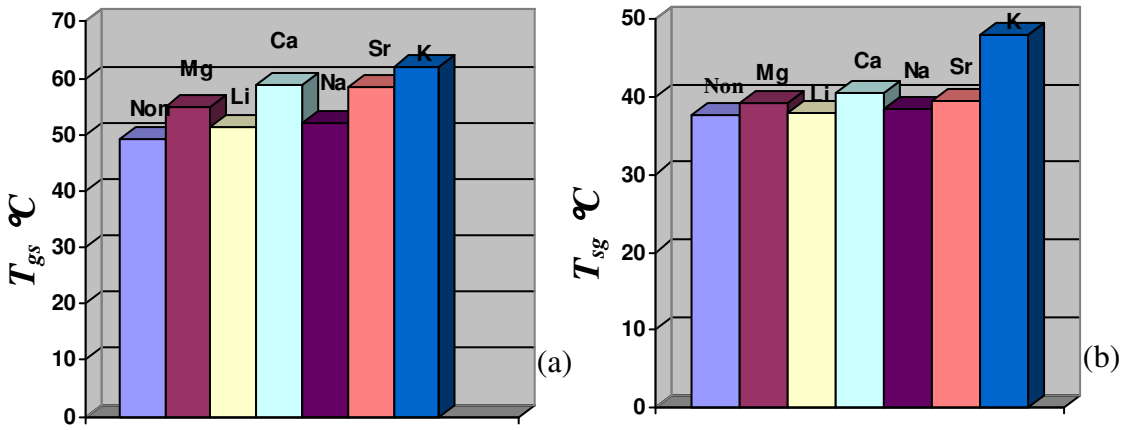


Şekil 5.11. Çift değerlikli Mg, Ca, Sr, tuzlarını içeren κ-carrageenan – su sistemine ait (a) ısıtma, (b) soğutma sırasında hesaplanan dI_{tr}/dT değerlerinin sıcaklığa göre değişimleri.

Tablo 5.3. Jel-sol (T_{gs}) ve sol-jel (T_{sg}) geçiş sıcaklıklarının iyon tipine göre değişimi. Geçiş sıcaklıkları Şekil 5.10. ve 5.11. de ki eğrilerin maksimum noktaları olarak belirlendi.

Örnekler	Non	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr
T_{gs} (°C)	49.3	51.2	52	62	55	58.8	58.5
T_{sg} (°C)	37.5	37.8	38.3	47.9	39.1	40.4	39.4

İyonik katkıların çift sarmal kümelerinin oluşumunda oldukça etkili olduğu görülmektedir. İyonik katkıların etkisiyle jel-sol (T_{gs}) ve sol-jel (T_{sg}) sıcaklıkları saf haldeki carrageenan örneklerinden daha yüksek değerlere çıkmaktadır. Buda bize yapı içindeki kümelerin sayısının arttığını yani ilave edilen iyonlarında sarmallar oluşturduğunu yada sarmal yapımına katkıda bulunduklarını göstermektedir. Elde edilen tüm iyon katkılı jeller mekanik olarak saf durumdaki jelden daha kuvvetlidir. Şekil 5.12 de geçiş sıcaklıkları grafiksel olarak gösterilmektedir. Şekil 5.12 de K tuzunun diğer tuzlardan açıkça ayrıldığı gözlenmektedir. Yani κ-carrageenan K ile diğer iyonlara nazaran daha kuvvetli jeller oluşturmaktadır. İki değerlikli iyonlara bakıldığında hemen hemen hepsinin sisteme aynı katkıyı yaptığı gözlenmekte ancak bu katkı tek değerlikli Li ve Na dan daha fazla olmaktadır. Ancak çift değerlikli iyonların sistem içerisinde ki birden fazla sülfat grupları ile bağ yapma isteklerinden dolayı sistem daha kararsız bir durumdadır. Her iki türde ki iyonik katkıların eklendiği sistemlerde histerezis görülmektedir. Sonuç olarak sistemin jel yapma karakterinde tek veya çift değerlikli tuz bağımlılığı tespit edilememiştir. Şekil 5.12 de atomik yarıçapa göre sıralanan grafiklerde atomik yarıçapın artmasıyla hem tek hem de çift değerlikli örneklerde jel-sol (T_{gs}) ve sol-jel (T_{sg}) geçiş sıcaklıklarının arttığı görülmektedir.

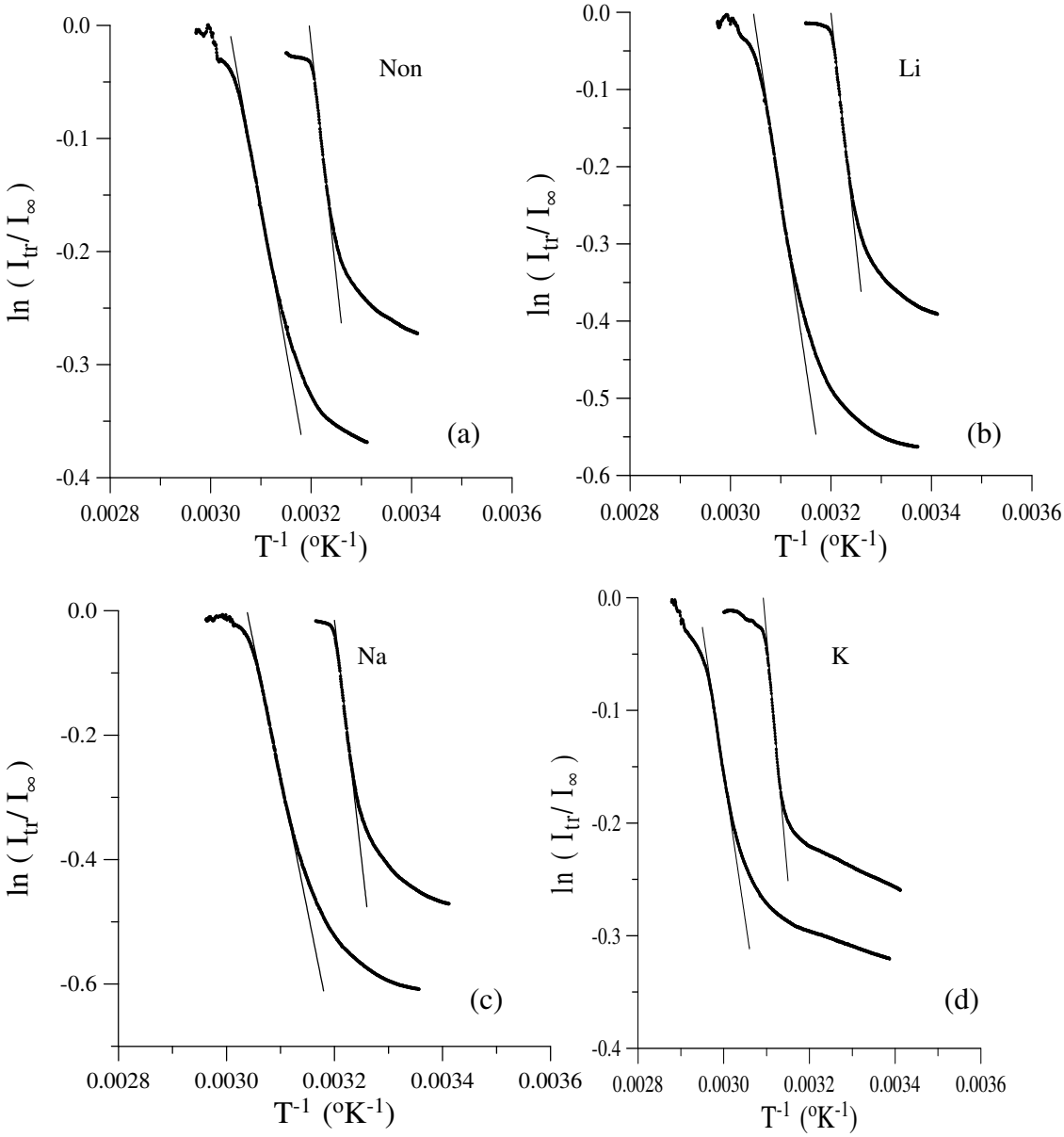


Şekil 5.12. İyonik katkılı sistemlerin (a) jel-sol (T_{gs}) ve (b) sol-jel (T_{sg}) geçiş sıcaklıkları.

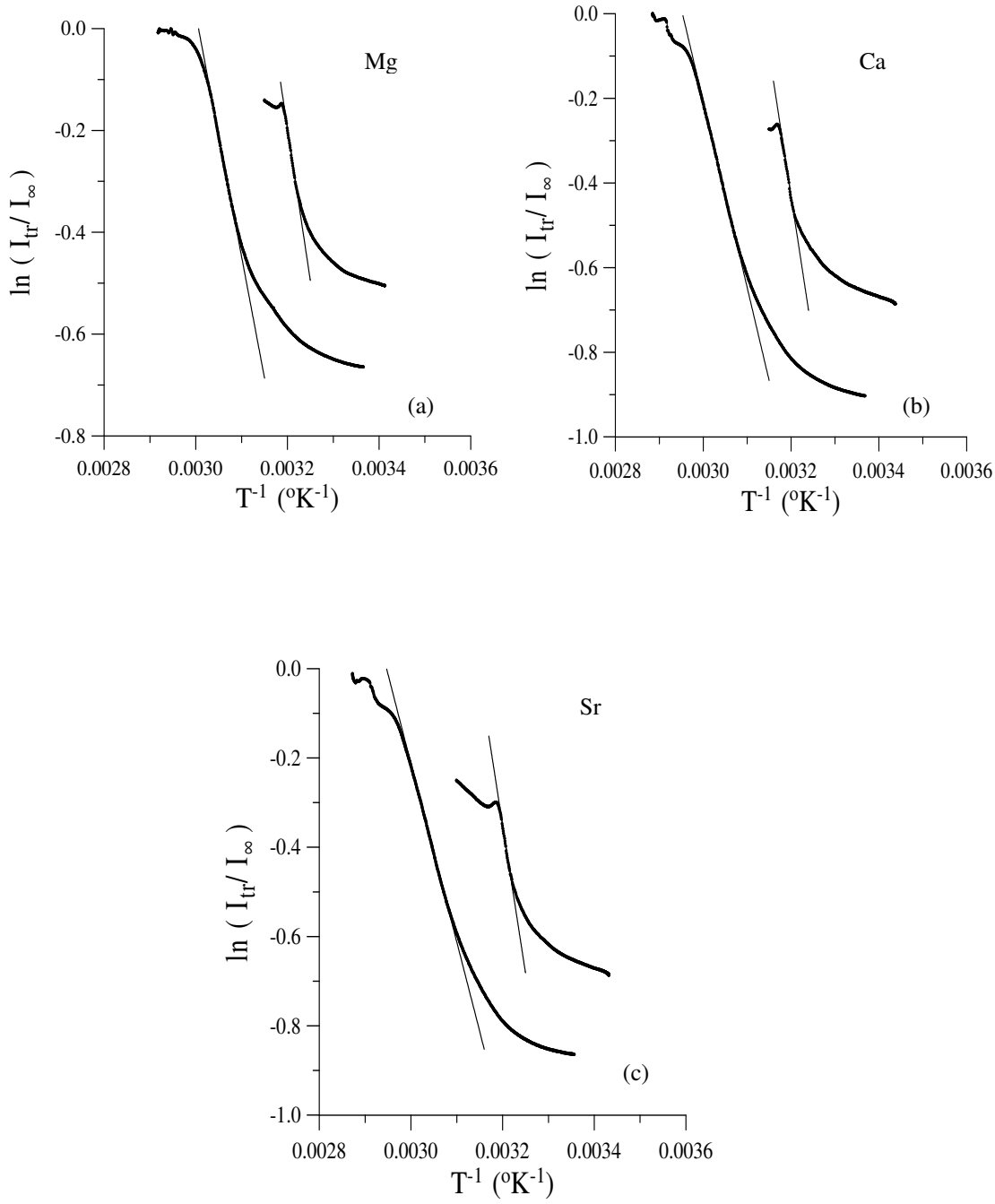
Denklem 5.1.'de verilen Arrhenius ifadesi, ölçümlerden elde edilen $I_{tr}-T$ değerlerine uygulandı. Elde edilen grafikler Şekil 5.13. ve 5.14.'te gösterilmiştir. Fitlerin eğimlerinden elde edilen enerji değerleri, farklı iyonik katkılı örnekler için Tablo 5.4 'de ve grafiksel değişimi Şekil 5.15 te verilmiştir. Tablodan, jel-sol geçişi için gereken enerjinin (ΔE_{gs}), sol-jel geçişi için (ΔE_{sg}) gerekenden daha az olduğu görülmektedir.

Örnekler	Non	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr
ΔE_{gs} (kJ/mol)	21.4	36.4	35.7	21.6	39.5	36.5	33.2
ΔE_{sg} (kJ/mol)	29.8	50	56.9	36.1	49.8	56.3	55.1

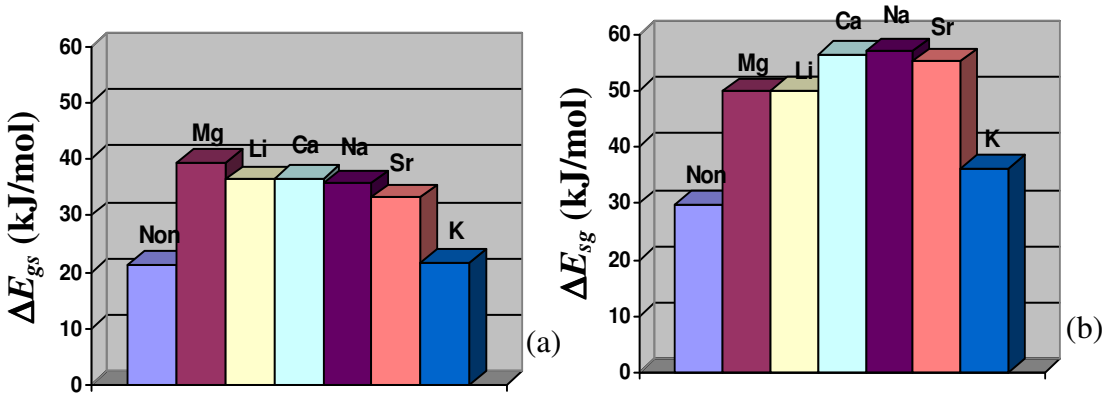
Tablo 5.4. Fitlerin eğimlerinden elde edilen jel-sol ve sol-jel geçişlerine ait aktivasyon enerjisi değerleri.



Şekil 5.13. (a) Non, (b) Li, (c) Na, (d)K örnekleri için denklem (5.1) 'e göre çizilen grafikler. Fitlerin eğimleri jel-sol ve sol-jel geçişlerine ait ΔE_{sg} ve ΔE_{gs} enerji değerlerini vermektedir.



Şekil 5.14. (a) Mg, (b) Ca, (c) Sr örnekleri için denklem (5.1) 'e göre çizilen grafikler. Fitlerin eğimleri jel-sol ve sol-jel geçişlerine ait ΔE_{sg} ve ΔE_{gs} enerji değerlerini vermektedir.



Şekil 5.15 İyonik katkılı sistemlerin (a) jel–sol (ΔE_{gs}) ve (b) sol–jel (ΔE_{sg}) geçişleri için gereken enerji değerleri.

Şekil 5.15 ten Potasyum iyonun (K^+) diğer iyonlarla kıyaslandığında daha farklı bir durumda olduğu görülmektedir. Sistemde potasyum katkısı olduğu durumlarda κ-carrageenan moleküllerinin, diğer iyonlardan daha kolay bir şekilde çift sarmal kümeleri oluşturdukları ifade edilebilir. Yani K^+ iyonunun eklendiği κ-carrageenan - su sistemi diğer tuzlarla oluşturulan sistemlerden daha kararlı ve daha düzenli bir yapıdadır. Bu durum ΔE_{gs} ve ΔE_{sg} enerjilerinin diğer tuzlardan oldukça farklı olmasını açıklamaktadır. Sisteme K^+ harici tuzların eklenmesi ile jelin sertliği çok az miktarda artmaktadır. Yani siteme katılan diğer tuzlar çift sarmal kümelerini oluşturmakta ancak bunların miktarı K^+ iyonun varlığında ki kümelerden daha azdır. Yada sistem içinde melez kümelenmeler meydana gelerek daha kararsız bir jel oluşturmaktadırlar. Şekil 5.15 de atomik yarıçapa göre sıralanan grafiklerde atomik yarıçapın artmasıyla hem tek hem de çift değerlikli örneklerde ΔE_{gs} enerjilerinin azaldığı ve sol-jel geçişinde ki ΔE_{sg} enerjilerinin arttığı görülmektedir. Fakat K^+ iyonu sol-jel geçişinde diğerlerinden daha farklı bir durumdadır. Ancak K^+ iyonun atomik yarıçapının diğerlerinden daha büyük olması sol-jel geçişi sırasında yumak halde ki κ-carrageenan zincirleri ile daha çabuk uygun pozisyonlara gelip sarmalları oluşturmasının sonucunda böyle bir farklılığı oluşturabilir.

BÖLÜM 6

SONUÇLAR VE GENEL DEĞERLENDİRME

Fiziksel bağlı carrageenan jellerin farklı κ-carrageenan konsantrasyonlarında ki ve tek ve çift değerlikli iyonik katkıların varlığında ki örneklerin sıcaklık artışıyla jel-sol durumu ve sıcaklığın düşürülmesiyle gözlenen sol-jel durumlarının geçiş sıcaklıkları (T_{gs} ve T_{sg}) ve enerjileri (ΔE_{gs} ve ΔE_{sg}) tespit edildi. Sistemin sarmal durumundan (jel) yumak durumuna (sol) yada sol durumundan jel durumuna faz geçişi süreçlerinde I_{tr} nin artış hızındaki değişimin meydana geldiği nokta kritik geçiş sıcaklığı olarak yorumlandı. Sabit hızla 20-80 °C arasında ısıtılan %0.5-3 arasında ki κ-carrageenan konsantrasyonlu örneklerde ki jel-sol faz geçiş sıcaklıkları (T_{gs}), 36-55 °C ve sol-jel faz geçiş sıcaklıkları (T_{sg}) ise 26-42 °C arasında bulundu. κ-carrageenan konsantrasyonun artması jeli oluşturan küme sayısının artmasına neden olmakta ve bu artışın jel-sol ve sol-jel geçiş sıcaklıklarını (T_{gs} ve T_{sg}) daha yüksek derecelere doğru ötelediği tespit edildi. Sol-jel geçiş sıcaklıkları ile jel-sol geçiş sıcaklıkları arasında ki fark açıkça histerezise işaret etmektedir. Arrhenius ifadesi kullanılarak $I_{tr} - T$ grafiklerinden elde edilen jel-sol geçişi için gereken enerji (ΔE_{gs}) 5-30 kJ/mol arasında ve sol-jel geçişi için gereken enerji (ΔE_{sg}) 6-60 kJ/mol değerleri arasında bulundu. Sol-jel geçişi için gereken enerji (ΔE_{sg}) miktarının jel-sol için gerekenden (ΔE_{gs}) daha yüksek olduğu görüldü. Bunun sebebi jel-sol geçişinde dışarıdan uygulanan ısı enerjisiyle kolayca dağılarak yumak haline(sol) geçen sarmalların, yumak durumundan sarmal durumuna (jel) geçerken zincirlerin uygun pozisyon bulmaları için daha fazla enerjiye gereksinim duymalarından dolayıdır. % 2 κ-carrageenan ve 0.5 mmol oranında ki tek değerlikli LiCl, NaCl, KCl, ve çift değerlikli $MgCl_2$, $CaCl_2$, $SrCl_2$ tuzlarının olduğu örnekler için jel-sol geçiş sıcaklıkları (T_{gs}), 49-62 °C ve sol-jel geçiş sıcaklıkları (T_{sg}) ise 37-48 °C arasında bulundu. İyonik katkıların etkisiyle jel-sol (T_{gs}) ve sol-jel (T_{sg}) sıcaklıkları saf haldeki carrageenan örneklerinden daha yüksek değerlere çıktığı görüldü. Bunun

nedeni yapı içindeki kümelerin sayısının artması yani ilave edilen iyonların sarmallar oluşturduğu yada sarmal yapımına katkıda bulunduklarını göstermektedir. İyonik katkıların varlığında ki jel-sol geçişi için gereken enerji (ΔE_{gs}) 21-40 kJ/mol arasında ve sol-jel geçişi için gereken enerji (ΔE_{sg}) 27-57 kJ/mol değerleri arasında bulundu. Tek ve çift değerlikli iyonların varlığın da jel-sol ve sol-jel faz geçişleri arasında saf κ-carrageenan örneklerde ki gibi histerezis gözlemlendi. Bu durum bize κ-carrageenan jel oluşumunda gözlemlenen histerezisin tek ve çift değerlikli iyonların varlığından değil de κ-carrageenanın kendi karakteristik yapısında bulunduğu göstermektedir.Atomik yarıçapa göre sıralanan iyonik tuz katkılı sistemlerde atomik yarıçapın artmasıyla hem tek hem de çift değerlikli iyonların kendi türlerine göre jel-sol (T_{gs}) ve sol-jel (T_{sg}) geçiş sıcaklıklarının arttığı gözlemlendi. Bununla birlikte atomik yarıçapın artmasıyla jel-sol (ΔE_{gs}) enerjilerinin azaldığı ve sol-jel (ΔE_{sg}) enerjilerinin arttığı gözlemlendi. Ayrıca sisteme ilave edilen iyonik tuzlar arasında KCl tuzunun diğer tuzlardan açıkça ayrıldığı görüldü.

KAYNAKLAR

Alger M.S.M., 1989, "Polymer Science Dictionary", Elsevier Applied Science, London

Anderson N.S., Campbell J.W., Harding M.M., Rees D.A., Samuel J.W.B., 1969, Journal of Molecular Biology, 45, 85.

Flory P.,1953, "Principles of Polymer Chemistry", Cornell University Press, New York, 495-594.

Funke W., Okay O., Müller B.J., 1998, "Microgels- Intramolecularly Crosslinked Macromolecules with a Globular Structure", Advances in Polymer Science, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 136, 139-234.

Grasdalen H., Smidsrod O., 1991, Macromolecules, 14, 1845.

Ikeda S., Morris V.J., Nishinari K., 2001, "Microstructure of Aggregated and Nonaggregated κ-carrageenan Helices Visualized by Atomic Force Microscopy", Biomacromolecules, 2, 1331-1337

Morris E.R., Rees D.A., Robinson C., 1980, J. Mol. Biol, 138, 349.

Nilsson S., Piculell L. 1991, Macromolecules, 24, 3804-3811.

Odian G., 1991, "Principles of Polymerization", Wiley.

Rees D.A., Williamson F.B., Frangou S.A., Morris E.R., 1982, European Journal of Biochemistry, 122, 71.

Te Nijenhuis K., 1997 "Thermoreversible Networks - Viscoelastic Properties and Structure of Gels" , Advances in Polymer Science, Springer 130 , 1-252

Yuguchi Y., Thuy T.T., Urakawa H., Kajiwara K., 2002, "Structural Characteristics of Carrageenan Gels: Temperature and Concentration Dependence", Food Hydrocolloids,16, 515-522.

Özgeçmiş

Burhan KAVZAK 21-09-1978 tarihinde İçel'in Tarsus ilçesinde doğdu. Ortaokul ve lise öğrenimini İçel Mersin Anadolu Lisesinde fen alanında tamamladı. 1996 yılında Trakya Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde lisans eğitimine başladı. 2002 yılında lisans eğitimini tamamlayarak aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen – Edebiyat Fakültesi Fizik bölümünde Polimer Fiziği dalında yüksek lisansa başladı. Temmuz 2005 'de yüksek lisans öğrenimini "Carrageenan Jellerin UVV Spektrometre İle İncelenmesi" isimli tezini savunarak tamamladı.