

## Iota karagenan jellerinde şişme kinetiği: Floresans çalışma

Özlem TARI İLGİN\*, Önder PEKCAN

İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı, 34469, Ayazağa, İstanbul

### Özet

Fiziksel jeller, sıcaklık ve iyon etkisi gibi faktörlerin değiştirilmesi ile sol ve jel durumları arasında tersinir bir dönüşüm meydana getirirler. Gıda sektöründe katkı maddesi olarak, tıp ve ilaç sektöründe yapay organ uygulamalarında ve ilaç denetim sistemlerinde, tekstil sanayinde boyama ve giyim eşyalarında dayanıklılık arttırıcı olarak kullanılmaktadırlar. Birçok uygulama alanına sahip olan fiziksel jellerin yapısında bulunan başlıca biyopolimerlere örnek olarak hayvansal dokulardan elde edilen jelatin, deniz yosunu ve alglerden elde edilen karagenan ve agarose gösterilebilir. Karagenan, kırmızı deniz yosunundan elde edilen sülfatlı polisakkarittir. İçerdikleri 3.6 anhidro-D-galaktoz miktarı ve ester sülfat gruplarının sayısı ve konumunun farklı olması farklı tipte karagenanlar oluşmasına neden olur. Kappa, iota ve lambda olmak üzere üç temel çeşit karagenan vardır ve hepsi farklı jel özelliklerine sahiptir. Bu çalışmada fiziksel jeller sınıfından iota karagenan jelleri kullanılmıştır. Disk şeklinde hazırlanan iota karagenan jellerin şişme kinetiğine sıcaklık etkisini incelemek için floresans teknik kullanılmıştır. Floresans molekül olarak suda çözünebilen piranin kullanılmıştır. Floresans şiddet,  $I$  ve saçılan ışık şiddeti,  $I_{sc}$  şişme zamanının fonksiyonu olarak izlenmiştir. Floresans şiddet zamanla artarken saçılan ışık ise zamanla azalmıştır. Su buharı altında şişen jellerde bu sonuçları açıklayabilmek için jellerde şişme kinetiğini tasvir eden Li-Tanaka denklemi kullanılmıştır. Sıcaklığın artması şişme zaman sabitinin azalmasına neden olurken kooperatif difüzyon katsayısı buna bağlı olarak artmıştır. Difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişiminden Arrhenius bağıntısı kullanılarak şişme enerjileri bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Şişme, floresans, karagenan.

\*Yazışmaların yapılacağı yazar: Özlem TARI İLGİN. otari@itu.edu.tr; Tel: (212) 285 63 36.

Bu makale, birinci yazar tarafından İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Mühendisliği Programı'nda tamamlanmış olan "Karagenan jellerinde termal ve hacimsel faz geçişleri" adlı doktora tezinden hazırlanmıştır. Makale metni 17.04.2009 tarihinde dergiye ulaştı, 14.05.2009 tarihinde basım kararı alınmıştır. Makale ile ilgili tartışmalar 30.04.2011 tarihine kadar dergiye gönderilmelidir.

## Swelling kinetics of iota carrageenan gels: Fluorescence study

### Extended abstract

Carrageenans are water soluble polysaccharides extracted from red algae. Their basic structure consists of a repeating unit of 3,6-anhydro- $\alpha$ -D-galactose and  $\beta$ -D-galactose. They are differentiated by the number and the position of ester sulphate groups and the amount of 3,6-anhydro-D-galactose which they contain. They come in three major types designated by means of Greek letters as kappa ( $\kappa$ -), iota ( $\iota$ -) and lambda ( $\lambda$ -). They are well known for their gel forming properties and are used extensively in food and pharmaceutical industry as gelling or thickening agents. Kappa carrageenan and iota-carrageenan undergo a temperature dependent coil (disordered state) to helix (ordered state) transition in aqueous solution.  $\kappa$ -carrageenan usually forms firm, brittle gels and it is sensitive to potassium ions.  $\iota$ -carrageenan usually generates soft, elastic gels and it is sensitive to calcium ions.

Iota carrageenan is the most highly sulphated of the helix-forming polysaccharides and is also the most fully characterized in the solid state and in solution (Morris *etal.*, 1980). It is well known that iota carrageenan forms a three dimensional network constituted of polysaccharide chains structured as double helices. This gelation is induced by cooling heated suspensions of the polysaccharide in water under appropriate salt conditions resulting in a coil-helix conformational transition (Morris *etal.*, 1980; Tako *etal.*, 1987). It has been known that in solution, iota carrageenan can reversibly transform from an ordered to a disordered conformation. Naturally at high ionic strength and low temperature iota carrageenan forms an ordered state. On heating, the helices dissolve and the  $\iota$ -carrageenan forms a random coil conformation (Rees *etal.*, 1982). Intermolecular double helix formation should result in a doubling in the observed molecular weight of the  $\iota$ -carrageenan, which has been observed in many groups (Austen *etal.*, 1985; Morris *etal.*, 1980). However some authors have proposed monomolecular single-helix formations (Norton *etal.*, 1983).

The swelling shrinking and drying kinetics of physical gels are important in many technological applications. Especially in pharmaceutical industries, in designing controlled release of drugs and in using cosmetic ingredients, understanding the kinetics of

gels is highly desirable. The knowledge of the gel kinetics is an important requirement for producing storable foods in agricultural industry and developing artificial organs in medical applications.

Many different experimental techniques have been used to study the kinetics of swelling and shrinking of chemical and physical gels such as neutron scattering (Bastide *etal.*, 1984), quasielastic light-scattering (Peters and Candau, 1988), macroscopic experiments (Zrinyi *etal.*, 1993), in situ interferometric measurements (Wu and Yan, 1987) and photon transmission techniques (Kara and Pekcan, 2000). A different method was employed namely the steady state fluorescence technique, to study the swelling of iota carrageenan gels. The fluorescence technique is efficiently used for analyzing the structural properties of gels. This technique ensures the fluorescence molecules added in a structure to be considerably sensitive to the structural properties of a system and provide information about the medium in which they are located.

In this work, we studied the swelling process of  $\iota$ -carrageenan gels at various temperatures by using steady state fluorescence technique. The fluorescence intensity measurements were carried out with Perkin-Elmer LS-50 model spectrometer equipped with a temperature controller. Pyranine was embedded in  $\iota$ -carrageenan and used as a fluorescence probe.  $\iota$ -carrageenan gels were completely dried and then swelled in water vapor. The swelling experiments were performed at 30, 40, 50 and 60°C. At each temperature, the disc-shaped gel samples were placed in the wall of a 1x1x4.5cm<sup>3</sup> quartz cell saturated with vapor for the swelling experiments. Scattered light intensities,  $I_{sc}$  and fluorescence intensities,  $I$  were monitored during the swelling of  $\iota$ -carrageenan gels. The scattered light intensity,  $I_{sc}$  decreased, however the fluorescence intensity increased exponentially as swelling time is increased. The increase in  $I$  was modeled using Li-Tanaka equation from which swelling time constants,  $\tau_c$  and cooperative diffusion coefficients,  $D_c$  were determined. It was observed that swelling time constants,  $\tau_c$  decreased and cooperative diffusion coefficients,  $D_c$  increased as the swelling temperature was increased from 30 to 60°C. The swelling energies,  $\Delta E$  were obtained by using Arrhenius relation and found to be 63.1kJmol<sup>-1</sup>.

**Keywords:** Swelling, fluorescence, carrageenan.

## Giriş

Endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılan fiziksel jellerin yapısında bulunan başlıca biyopolimerlere, hayvansal dokulardan elde edilen jelatin, deniz yosunu ve alglerden elde edilen bir polisakkarit olan karagenan, agar örnek olarak gösterilebilir. Karagenan kırmızı deniz yosunundan elde edilen lineer sülfatlı bir polisakkarittir. Kimyasal yapılarına, özelliklerine ve kullanım alanlarındaki farklılıklarına bağlı kappa, iota ve lambda olmak üzere üç tip karagenan vardır.

Uygun bir çözücü içine konulan kuru bir jel, zamanla çözücünün içine girmesiyle hacimsel faz geçişine uğrar ya da bir başka deyişle şişer. Şişme işlemi iki zıt etkinin ele alınmasıyla anlaşılabilir: ozmotik basınç ve geri çağırıcı kuvvet. Kimyasal jellerde toplam serbest enerji külçe (bulk) ve kesme (shear) enerjilerinden oluşmaktadır. Gerçekte şişme enerjisi osmotik külçe modülü, Kos ile karakterize edilirken jelin şeklini koruyan kesme enerjisi, kesme modülü  $G$  ile karakterize edilmektedir. Burada, kesme enerjisi jel içerisinde eşyönlü olmayan deformasyonları minimize etmektedir. Küresel şekle sahip kimyasal jellerde şişme kinetiği, ilk olarak kesme modülü  $G$ 'nin külçe modülüne göre ihmal edilmesi ile Tanaka ve Fillmore (1979) tarafından geliştirilmiştir. Daha sonra Peters ve Candau (1988) kesme modülünü ihmal etmeden silindirik ve küresel jellerin şişme kinetiği için bir model geliştirdiler. Li ve Tanaka (1990) jelin şeklini koruyan kesme modülünün çok önemli bir rol oynadığını vurgulayan bir model üreterek şişme işleminde jelin geometrisinin önemli bir faktör olduğunu ve şişme işleminin yalnızca difüzyon işleminden ibaret olmadığını göstermişlerdir.

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

Pekcan ve Erdoğan, 2003) kinetikleri incelenmiştir.

Bu çalışmada floresans teknik kullanılarak iota karagenan jellerinin şişme süreçlerine sıcaklık etkisi incelenmiştir. Floresans molekül olarak piranin kullanılmıştır. Floresans şiddet,  $I$  ve saçılan ışık şiddeti,  $I_{sc}$  şişme zamanının fonksiyonu olarak takip edilmiştir. Şişme süresince floresans şiddetindeki artış Li-Tanaka modeli kullanılarak yorumlanmıştır. Şişme zamanı,  $\tau_c$  ve kooperatif difüzyon katsayısı,  $D_c$  hesaplanmış ve sıcaklık arttıkça  $\tau_c$ 'nin azaldığı,  $D_c$ 'nin ise arttığı görülmüştür. Ayrıca şişme enerjileri Arrhenius bağıntısı kullanılarak hesaplanmıştır.

## Şişme kinetiği

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

$$\frac{u(r,t)}{u(r,0)} = \sum_n B_n \exp(-t/\tau_n) \quad (1)$$

şeklinde verilmektedir. Bu eşitlik aynı zamanda jel içine giren çözücü miktarları cinsinden ifade edilebilir.

$$\frac{W(t)}{W_\infty} = 1 - \sum_n B_n \exp(-t/\tau_n) \quad (2)$$

Burada  $W(t)$  ve  $W_\infty$  herhangi bir  $t$  anında ve denge durumunda jelin içine giren çözücü miktarlarıdır. Jel tamamen şiştikten sonra, ağ içindeki herhangi bir noktanın yerdeğiştirme vektörünün her bir bileşeni denge durumunda  $\tau_n$  ile üstel olarak azalır. Şişme zaman sabiti,  $\tau_n$  zamandan bağımsızdır.

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

$B_n$  sadece jelin geometrisine ve kesme modülü,  $\mu$  ile boyuna osmotik modül  $M$  nin birbirine oranı olan  $R$ 'ye bağlı bir parametredir ve  $R = \mu/M$  ile gösterilmektedir.

Boyuna osmotik modülü,  $M$  kesme modülü  $\mu$  ve ozmotik bulk modülü,  $K$ 'nin bir karışımıdır ve ışık saçılması deneyleriyle elde edilebilmektedir (Geissler vd., 1988).

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

$\alpha_n$  ise  $R$ 'nin bir fonksiyonu olarak verilmektedir.

$$R = \frac{1}{4} \left[ 1 + \frac{\alpha_n J_0(\alpha_n)}{J_1(\alpha_n)} \right] \quad (5)$$

$J_0$  ve  $J_1$  Bessel fonksiyonlarıdır. Eşitlikteki  $\tau_n$  ile disk şeklindeki bir jelin yüzeyindeki kolektif difüzyon katsayısı,  $D_c$  ters orantılıdır (Li ve Tanaka, 1990, Zirinyi vd., 1993).

$$\tau_n = \frac{3a_\infty^2}{D_c \alpha_n^2} \quad (6)$$

Burada difüzyon katsayısı  $D_c$ ,  $D_c = M / f = (K + 4\mu/3)$  ile verilir ve  $f$  polimer ve çözücü arasındaki viskoz etkileşmeyi tanımlayan sürtünme katsayısıdır.  $a_\infty$  ise şişme dengesine ulaşmış jelin kalınlığının yarısı olup deneysel olarak saptanan bir büyüklüktür.

Şişme ve büzülme kinetiğini tanımlayan Li-Tanaka denklemindeki seri yakınsak bir seri olup şişme işleminin son aşamasına denk gelen büyük  $t$  zamanlarında serinin ilk terimi baskın olmaktadır. Eğer  $n \gg 1$  ise,  $\alpha_n$  artacak ve  $\tau_n$  hızlı bir şekilde azalacaktır. Bu nedenle, çok büyük  $t$  değerlerinde veya  $\tau_n$ 'nin ilk terimi diğer  $\tau_n$  terimlerinden çok büyük ise, seri içerisindeki  $n \geq 2$  olan tüm terimler ihmal edilebilir. Böylece şişme ve büzülme kinetiği birinci dereceden kinetik olarak ifade edilir. Bu durumda Li-Tanaka denklemi tekrar yazılırsa elde edilen ifade eşitlik (7) ile verilmektedir.

$$\frac{W(t)}{W_\infty} = 1 - B_1 e^{-t/\tau_c} \quad (7)$$

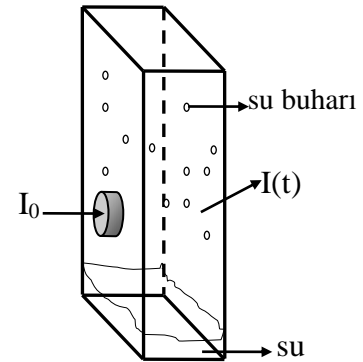
Bu eşitlik bize  $B_1$  ve şişme zaman sabiti  $\tau_c$ 'nin bulunmasını sağlarken aynı zamanda jellerde

şişme ve büzülme kinetiğinin birinci dereceden bir kinetik ile tasvir edileceğini göstermektedir.

### Deneysel çalışma

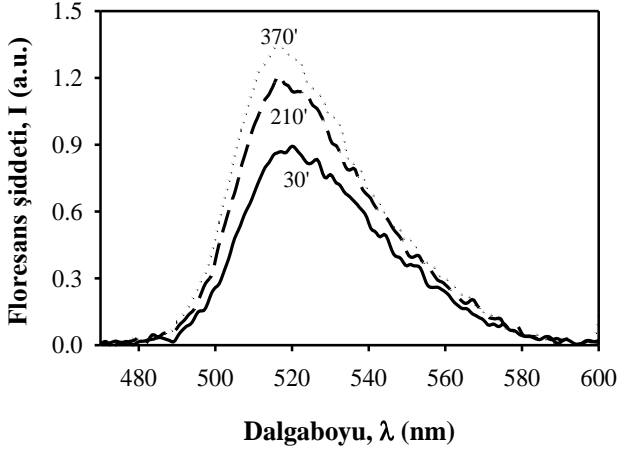
80°C'ye kadar ısıtılmış saf suyun içerisine ağırlıkça %1.2 CaCl<sub>2</sub> tuzu ve floresans molekül olarak 10<sup>-4</sup>M piranin eklendi ve manyetik karıştırıcıyla sürekli karıştırıldı. Ardından bu tuz çözeltisine toz halindeki iota karagenanın (%2 ağırlıkça) yavaşça ilave edilmesiyle iota karagenan jeli hazırlandı. Elde edilen sol durumundaki karagenan çözeltisi kuruma ve şişme deneyleri için şırıngalara döküldü ve soğumaya bırakıldı. Şırıngadan çıkarılan jel örnekleri kuruma işlemi için disk şeklinde kesildi. Disk şeklindeki bu örnekler 1x1x4.5 cm<sup>3</sup> kuartz tüp içerisine konulmuştur.

Spektrometreye yerleştirilen kuartz tüp içerisindeki iota karagenan jelinin ve suyun konumu Şekil 1'de gösterilmektedir. Uyarılma ışığı,  $I_0$  jel üzerine doğrudan düşürülmüş ve jelin yapmış olduğu floresans şiddeti,  $I(t)$  kararlı durum floresans spektrometresinden 515nm dalgaboyunda gözlenmiştir. Floresans ölçümleri Perkin-Elmer LS-50 spektrometresinden alınmıştır. Örnekler kurutulduktan sonra kurutuldukları sıcaklık değerlerinde şişme ölçümleri alındı.



Şekil 1. Şişme sırasında iota karagenan jelinin ve suyun konumları

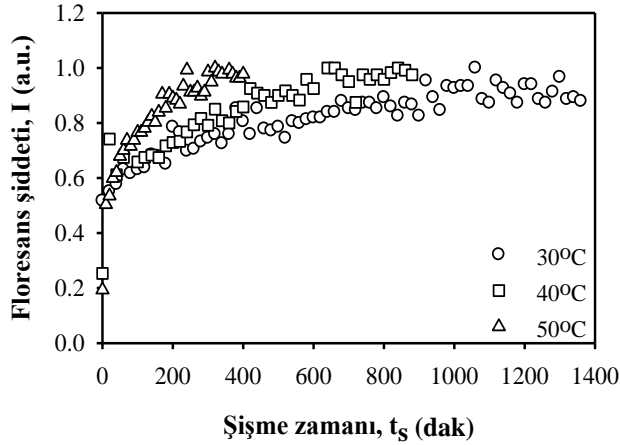
Şekil 2'de iota karagenan jeli içerisindeki piranin molekülünün şişme sırasında farklı zamanlarda alınmış spektrumu görülmektedir. Spektrum üzerindeki sayılar şişme zamanlarını dakika cinsinden göstermektedir.



Şekil 2. Şişme sırasında farklı zamanlarda alınan spektrum

### Sonuçlar ve tartışma

Iota karagenan jelinin içerisine su buharının girmesiyle floresans şiddetinde meydana gelen değişim Şekil 3'te gösterilmiştir.

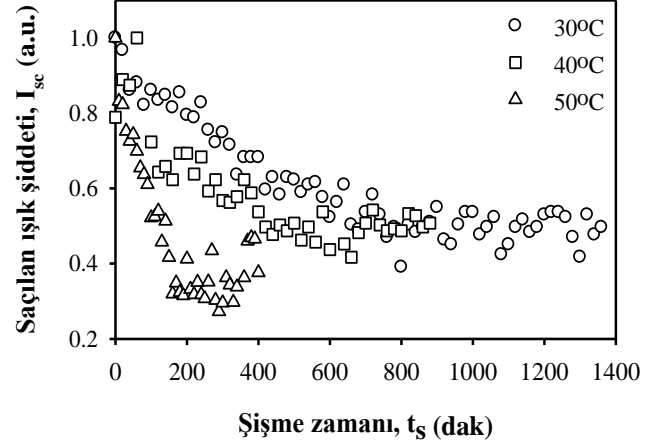


Şekil 3. Floresans şiddetinin şişme zamanına göre değişimi

Şişme zamanı ilerledikçe floresans şiddetinde bir artış görülmüştür. Aynı zamanda saçılan ışığın değerleri de kaydedilmiş ve Şekil 4'te görüldüğü gibi şişme işlemi süresince saçılan ışık azalmıştır. Su buharının jel içerisine girmesiyle çift helislerin veya dimerlerin genişlemesi sonucu opaklık azalır ve jel içinde foton daha uzun mesafe gider, böylece daha fazla ışık geçer.

Şişme sıcaklığının artmasıyla şişme işleminin daha kısa zamanlarda gerçekleştiği görülmekte-

dir. Bu süreç sıcaklığın artmasıyla su moleküllerinin daha hızlı buharlaşmasıyla jel içerisine daha hızlı difüzyon olmaları ile açıklanabilir. Bir başka deyişle sıcaklığın artması ile jel daha esnek yapıya sahip olacak ve çözücü moleküllerinin difüzyonu daha kolay olacaktır.



Şekil 4. Saçılan ışık şiddetinin şişme zamanına göre değişimi

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

Disk şeklindeki bir jelin Li-Tanaka modeline göre şişme kinetiği (7) numaralı eşitlik ile ifade edilmiştir. Büyük  $t$  değerlerinde, gevşeme süresi  $\tau_1$  diğer  $\tau_n$  terimlerinden çok daha büyük olduğundan  $n \geq 2$  olan terimler ihmal edilir. Böylece eşitlik (7),

$$\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right) = B_1 \exp(-t/\tau_1) \quad (8)$$

biçimini alır. Herhangi bir  $t$  anında jel tarafından soğurulup jelin şişmesine neden olan su buharının miktarı,  $W_t$ 'nin floresans şiddetle doğru orantılı olduğu kabul edilir. Denge durumunda, şişme işlemi bittikten sonraki su buharı miktarı  $W_\infty$  ve bu sıradaki floresans şiddet de  $I_\infty$  ile gösterilirse, floresans şiddetini jelin içine giren çözücü miktarına bağlayan ifade,

$$\frac{W}{W_\infty} = \frac{I_o - I}{I_o - I_\infty} \quad (9)$$

olarak yazılabilir.  $I_\infty \gg I_o$  olduğundan (9) no'lu eşitlik

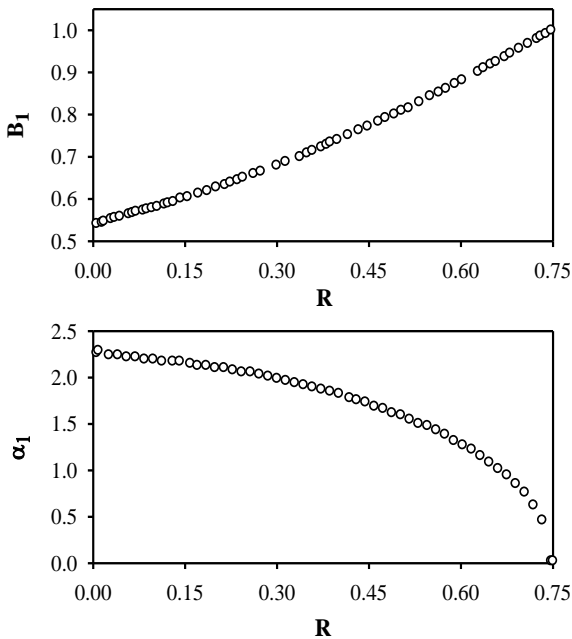
$$\frac{W}{W_\infty} = \frac{I}{I_\infty} \quad (10)$$

şeklinde yazılabilir. (8) ve (10) no'lu eşitlikler kullanarak her iki tarafın logaritmasını alırsak

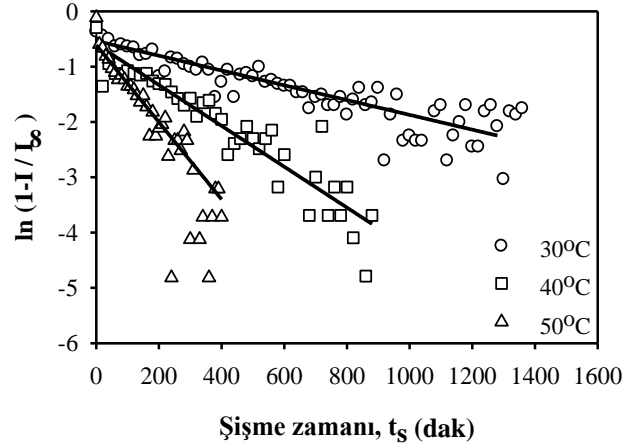
$$\ln\left(1 - \frac{W}{W_\infty}\right) = \ln B_1 - \frac{t_s}{\tau_1} \quad (11)$$

elde edilir.

Bu ifade iota karagenan jellerinin şişme deneylerinde elde edilen  $I-t_s$  değerlerine uygulanarak  $B_1$  ve  $\tau_c$  katsayıları bulunabilir (Li ve Tanaka, 1990). Disk şeklindeki jeller için  $B_1-R$  ve  $R-\alpha_1$  bağımlılığı Şekil 5'te verilmektedir. Şekil 3 ile verilen deneysel verilerle farklı sıcaklıklarda şişen jeller için Li-Tanaka denkleminin logaritmik formu Şekil 6'da sunulmuştur. Eğrilerin fit eğimlerinden  $\tau_c$  ve bu fitlerin kesim noktalarından da  $B_1$  değerleri bulunmaktadır.



Şekil 5.  $B_1-R$  ve  $R-\alpha_1$  grafiği



Şekil 6. Li Tanaka denkleminin logaritmik formuna göre iota karagenan jellerine ait şişme değerlerinin şişme zamanına göre değişimleri

Iota karagenan jelleri için hesaplanan  $D_c$  değerleri diğer deneysel parametrelerle birlikte Tablo 1'de verilmiştir. Burada  $a_i$ , jelin başlangıç kalınlığı,  $a_\infty$ , jelin son kalınlığı (şişme tamamlandıktan sonraki kalınlık)'dır.

Tablo 1. Farklı sıcaklıklarda şişirilen iota karagenan jeline ait fiziksel parametreler

Sıcaklık (°C)	$B_1$	$a_i$ (mm)	$a_\infty$ (mm)	$\tau_c$ (dak)	$D_c \times 10^{-7}$ ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )
30	0.58	0.45	1.1	747	0.42
40	0.55	0.35	1.3	270	1.54
50	0.54	0.35	1.1	143	2.02
60	0.65	0.45	1.3	108	4.64

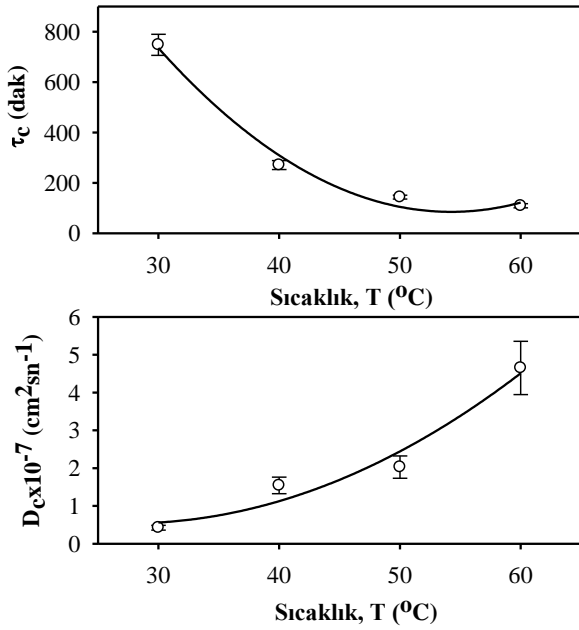
Şekil 7 ile verilen grafiklerden görüldüğü üzere su buharında şişen jelin, sıcaklığın artması ile şişme zaman sabiti,  $\tau_c$  azalmakta ve kooperatif difüzyon katsayısı,  $D_c$  değerleri ise sıcaklığın artmasıyla artmaktadır.

Sıcaklık arttıkça helislerin sahip oldukları ısı enerjisinin artması nedeniyle helis yapıların su tutma yetenekleri dolayısıyla difüzyon katsayıları artacaktır. Düşük sıcaklıklar jelin helis yapısını daha az aktive edeceğinden, tümüyle aktive olup şişme dengesini yakalayan jellerin gözlemlenmesi daha uzun sürede gerçekleşir.

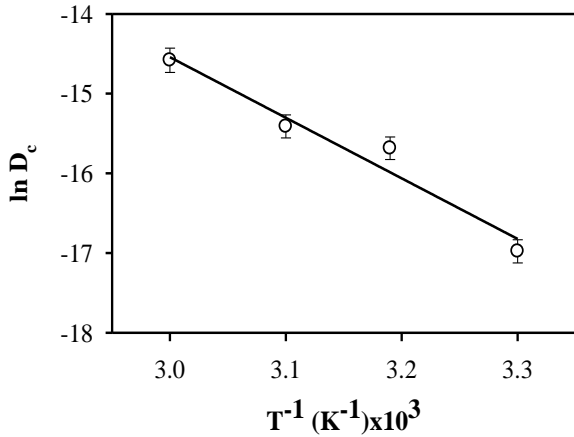
Iota karagenan jellerinin şişmesi sırasında elde edilen kooperatif difüzyon katsayısı,  $D_c$  değerleri

$$D_c = D_{co} e^{-\Delta E / kT} \quad (12)$$

şeklindeki Arrhenius bağıntısı ile sıcaklığa bağlıdır. Burada  $T$  sıcaklık,  $k$  Boltzman sabiti,  $D_{co}$  sıcaklığın sonsuz değeri için elde edilen parametre ve  $\Delta E$  şişme enerjisi olarak tanımlanır. Lineer regrasyon metodu ile farklı sıcaklıklarda su buharı altında şişen iota karagenan jellerinin şişme enerjisi hesaplanmış ve 63.1kJ/mol bulunmuştur (Şekil 8).



Şekil 7. Farklı sıcaklıklar için şişme zaman sabiti ve kooperatif difüzyon katsayısının sıcaklıkla değişimi



Şekil 8. Kooperatif difüzyon katsayısının Arrhenius bağıntısına göre sıcaklıkla değişimi

## Kaynaklar

- Austen, K.R.J., Goodall, D.M. ve Norton, I.T., (1985). Anion-independent conformational ordering in iota-carrageenan disorder-order equilibria and dynamics, *Carbohydrate Research*, **140**, 251-262.
- Bastide, J., Duplessix, R. ve Picot C., (1984). Small angle neutron scattering and light spectroscopy investigation of polystyrene gels under osmotic deswelling, *Macromolecules*, **17**, 83-93.
- Erdoğan, M. ve Pekcan, Ö., (2003). Swelling of heterogels in good solvents; a fast transient fluorescence study, *Polymer*, **44**, 2129-2136.
- Erdoğan, M. ve Pekcan, Ö., (2004). Fast transient fluorescence method for measuring swelling and drying activation energies of a polystyrene gel, *Polymer*, **45**, 2551-2558.
- Erdoğan, M. ve Pekcan, Ö., (2006). Reordering of polystyrene gel due to multiple swelling in organic vapor - Fast transient fluorescence technique study, *Journal of Photochemistry and Photobiology A-Chemistry*, **181**, 394-400.
- Geissler, E., Hecht, A.M., Horkay, F. ve Zrinyi, M., (1988). Compressional modulus on swollen polyacrylamide networks, *Macromolecules*, **21**, 2594-2599.
- Kara, S. ve Pekcan, Ö., (2000). Lattice heterogeneities at various crosslinker contents - a gel swelling study, *Polymer*, **41**, 8735-8739.
- Li, Y. ve Tanaka, T., (1990). Kinetics of swelling and shrinking of gels, *Journal of Chemical Physics*, **92**, 1365-1371.
- Morris, E.R., Rees, D.A. ve Robinson, G., (1980). Cation-specific aggregation of carrageenan helices: Domain model of polymer gel structure, *Journal of Molecular Biology*, **138**, 349-362.
- Norton, I.T., Goodall, D.M., Morris E.R. ve Rees, D.A., (1983). Dynamics of cation-induced conformational ordering in solutions of segmented iota carrageenan, *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, **79**, 2501-2515.
- Pekcan, Ö., Kaya, D. ve Erdoğan, M., (2000). Fast transient fluorescence technique for monitoring swelling of poly(methyl methacrylate) gels, *Polymer*, **41**, 4915-4921.
- Pekcan, Ö. ve Kara, S., (2001a). Drying of heterogeneous hydrogels formed with various water contents: A photon transmission study, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 1994-1951.
- Pekcan, Ö. ve Kara, S., (2001b). Photon transmission technique for monitoring swelling of acrylamide gels formed with various crosslinker contents, *Polymer*, **42**, 10045-10053.

- Pekcan, Ö. ve Erdoğan, M., (2003). Drying of heterogels swollen in organic vapor , *Composite Interfaces*, **10**, 547-566.
- Peters, A. ve Candau, S.J., (1988). Kinetics of swelling of spherical and cylindrical gels, *Macromolecules*, **21**, 2278-2282.
- Rees, D.A., Williamson, F.B., Frangou, S.A. ve Morris, E.R., (1982). Fragmentation and modification of L-carrageenan and characterization of the polysaccharide order-disorder transition in solution, *European Journal of Biochemistry*, **122**, 71-79.
- Tako, M., Nakamuro, S. ve Khoda, Y., (1987). Indicative evidence for a conformational transition in iota carrageenan, *Carbohydrate Research*, **161**, 247-255.
- Tanaka, T. ve Fillmore, D.J., (1979). Kinetics of swelling of gels, *The Journal of Chemical Physics*, **70**, 1214-1218.
- Wu, C. ve Yan, C-Y., (1994). Studies of the swelling and drying kinetics of thin gelatin gel films by in situ interferometry, *Macromolecules*, **27**, 4516-4520.
- Zrinyi, M., Rotsa, J. ve Horkay, F., (1993). Studies on the swelling and shrinking kinetics of chemically crosslinked disk-shaped poly(vinyl acetate) gels, *Macromolecules*, **26**, 3097-3102.