

**İYONİK-NONİYONİK
SURFAKTANT KARIŞIMLARININ
ALKOLLERLE ETKİLEŞİMİ VE
FİZİKOKİMYASAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Gökhan ACAR
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman:
Yrd. Doç. Dr. Taliha SİDİM
2012. EDİRNE

**TRAKYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**İYONİK-NONİYONİK SURFAKTANT KARIŞIMLARININ
FARKLI ALKOLLERLE ETKİLEŞİMİ VE FİZİKOKİMYASAL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**GÖKHAN ACAR
YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez 08/02/20212 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Tarafından Kabul Edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Taliha SİDİM

Prof. Dr. Mehmet İŞCAN

Yrd. Doç. Dr. Fikret İŞİK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İyonik ve Noniyonik Surfaktant Karışımlarının Alkollerle Etkileşimi ve Fizikokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı

Bir katyonik surfaktant olan Setil trimetilamonyumbromür ile noniyonik surfaktant olan Tween 20 surfaktantlarının saf hallerinin ve bu surfaktant karışımlarının metanol, etanol, propanol ve bütanol ile oluşturulan sistemlerdeki etkileşimler tensiyometrik ve konduktometrik yöntemle araştırıldı. Ayrıca bu sistemlerin incelenen yüzey ve iletkenlik özellikleri üzerine sıcaklığın etkisi gözlemlendi.

Bu tezde % 10'luk metanol, etanol, propanol ve bütanol ile hazırlanmış olan Setil trimetilamonyumbromür ile Tween 20 surfaktantlarının saf halleri ve CTAB/Tween20 karışık katyonik noniyonik surfaktant sistemlerinin farklı konsantrasyonlarda sıcaklık değişimiyle yüzey gerilimleri ve iletkenlikleri ölçülerek kritik misel konsantrasyonu (kmk) değerleri bulundu. Yüzey özellikleri üzerine karışımdaki surfaktant miktarlarının değiştirilmesi ile meydana gelen değişiklikler gözlemlendi. Bu sistemlerin kritik misel konsantrasyonu üzerine sıcaklığın ve alkollerin etkisi araştırıldı.

Bu tez 2012 yılında 106 sayfa olarak hazırlanmıştır.

ANAHTAR KELİMELELER: Yüzey gerilimi, katyonik surfaktant, noniyonik surfaktant, iletkenlik ve alkol.

SUMMARY

Master thesis

Investigation of the Physicochemical Properties of the Ionic and Nonionic Surfactant Mixtures with different alcohols solutions.

Trakya University, Institute of Natural and Applied Sciences, Chemistry Department

Interactions in the systems obtained by mixing of pure forms of the surfactant Tween 20 and this surfactant with CTAB, a cationic surfactant studies by the tensiometric and conductometric properties for these systems was observed.

In this thesis, pure states of nonionic surfactant Tween 20 with cationic surfactant CTAB and with concentration and alcohols change at different temperatures of CTAB/Tween 20 mixing cationic nonionic surfactant systems by measuring surface tension and conductivity were found critical micelle concentration. Changes composed with changed surfactant amount in mixing of surface properties were determined.

This thesis was submitted as 106 pages in 2012

KEY WORDS : Surface tension, cationic surfactant, nonionic surfactant, conductivity and alcohol.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimimi tamamlamamda hiçbir yardımını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Taliha SİDİM, Prof. Dr. Mehmet İŞCAN, Prof. Dr. Hüseyin Topallar, Doç. Dr. Halide AKBAŞ, Doç. Dr. Yüksel BAYRAK, Yrd. Doç. Dr. Ünal GEÇGEL ve Kimya Bölümündeki tüm Öğretim Üyesi hocalarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Gökhan ACAR

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
SUMMARY	ii
ÖNSÖZ	iii
1. BÖLÜM/GİRİŞ	1
2. BÖLÜM/KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Surfaktantlar ve Sınıflandırılması	3
2.1.1. Sentetik surfaktantla	4
2.1.2. Doğal surfaktantlar	8
2.2. Surfaktantların Fonksiyonel Özellikleri	10
2.2.1. Islatma	10
2.2.2. Köpük verme	11
2.2.3. Temizleme	12
2.2.4. Misel oluşturma	14
2.2.5. Flotasyon	15
2.2.6. Hipofilik-lipofilik denge	16
2.3. Yüzey ve Ara Yüzey Gerilimlerinin Ölçülmesi	16
2.3.1. Faz ara yüzeyleri	16
2.3.2. Yüzey aktivitesi	18
2.4. Yüzey Gerilimi Ölçme Metodları	19
2.4.1. Kapiler yükselme metodu	19

2.4.2. Wilhemly levha metodları	21
2.4.3. Halka metodu	22
2.4.4. Damla hacmi ve damla ağırlığı metodu	23
2.5. Kritik Misel Konsantrasyonu	25
2.6. Karışık Misel Oluşumu ve Etkileşimi	31
3. BÖLÜM/MATERYAL VE METOD	35
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	35
3.2. Kullanılan Cihazlar	36
3.2.1. Bidestile su cihazı	36
3.2.2. Analitik terazi	36
3.2.3. Çalkalamalı su banyosu	36
3.2.4. Isıtıcı ve magnetik karıştırıcı	37
3.2.5. Konduktometre	37
3.2.6. Etüv	37
3.2.7. Yüzey gerilimi ölçüm cihazı (Tensiyometri)	37
3.3. Kullanılan Yöntemler	38
3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması	38
3.3.2. Yüzey gerilimi ölçümleri	38
3.3.3. İletkenlik ölçümleri	39
3.3.4. Çözeltilerin kritik misel konsantrasyon (kmk) değerlerinin bulunması	39
4. BÖLÜM/DENEYSEL KISIM	40

4.1. Sürfaktant İçeren Alkol Çözeltilerinin Kritik Misel Konsantrasyonlarının Bulunması ve Sıcaklıkla Değişimi	40
4.1.1. Noniyok ve katyonik surfaktant karışımlarının yüzey gerilimlerinin ölçülmesi ve kritik misel konsantrasyonlarının bulunması	46
4.1.2. Sürfaktant çözeltilerinin iletkenlik değerlerinin ölçülmesi	66
4.1.3. Sürfaktant çözeltilerinin iletkenlik değerlerin ölçülmesi ve farklı alkol çözeltileri ile sıcaklığın etkisi	76
5. BÖLÜM/SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR	92
KAYNAKLAR	95
ÖZGEÇMİŞ	98

BÖLÜM-1- GİRİŞ

Surfaktantlar bir sıvının yüzey gerilimini değiştiren genelde azaltan maddelerdir. Eklendikleri likidin yüzey, ara yüzey özelliklerini değiştirirler. Yüzey aktif maddeler olan surfaktantlar yağ/su ara yüzeyinde adsorplanırlar. Surfaktantlar hidrofilik bir baş (su seven) ve hidrofobik bir kuyruk (suyu sevmeyen veya yağ seven) kısmından oluşurlar. Su ile bu iki kısmın farklı etkileşimi, surfaktantların miselleri bir araya getirmesinin önemli bir sebebidir (Dawey vd.; 2000). Bir sulu çözeltide hidrofilik baş kısmı suyun içinde yer alır. Hidrofobik kuyruk ise sudan kaçmaya çalışır.

Surfaktantlar hidrofobik kısma bitişik olan hidrofilik kısmın yapısına bağlı olarak dört sınıfta incelenebilir (Shinoda, 1963). Eğer baş grup negatif olarak yüklenmiş ise anyonik surfaktant olarak adlandırılır. Katyonik surfaktantlar pozitif yüklenmiş bir baş grup içerirler. Baş kısmı yüksüz olan surfaktantlar noniyonik (iyonik olmayan) surfaktant olarak adlandırılır. Baş grubu hem negatif hemde pozitif olarak yüklenmiş olan surfaktantlara ise zwitter iyonik surfaktant denir.

Anyonik surfaktantlarda polar baş grup olarak, karboksilat, sülfat, sülfonat ve fosfat bulunmaktadır. Anyonik surfaktantlar, surfaktantların büyük bir kısmını meydana getirir ve anyonik surfaktantlar diğer surfaktant sınıflarına göre daha büyük miktarda kullanılmaktadır. Bunların daha çok kullanılmasının nedeni imalatının daha kolay ve ucuz olmasıdır. Anyonik surfaktantlar birçok deterjan formülasyonunda kullanılmaktadır. En iyi bilinen yüzey aktif maddeler sabunlardır. Sodyum dodesil sülfat, sodyum dodesil sülfonat örnek verilebilir. Karşıt iyon olarak çoğunlukla sodyum, potasyum, amonyum, kalsiyum ve değişik protonlanmış alkil aminler kullanılmaktadır.

İyonik olmayan surfaktantlar, ikinci büyük surfaktant sınıfını oluşturmaktadır. Bunlar diğer bütün surfaktant türleri ile uyumludur. Sert sulara karşı hassasiyetleri yoktur. İyonik surfaktantların tersine fizikokimyasal özellikleri, elektrolitler tarafından belirgin bir şekilde etkilenmez. Etoksilatlanmış bileşiklerinin fizikokimyasal özellikleri sıcaklığa çok bağlıdır. İyonik bileşiklerin tersine bunlar yüksek sıcaklıklarda suda daha az çözünür ve daha hidrofobik hale gelirler. İyonik olmayan surfaktantlar, polar grup olarak ya bir polietere ya da polihidroksil birimlerine sahiptir. İyonik olmayanların büyük bir kısmında polar grup, oksietilen birimlerinden oluşan bir polieterdir.

Katyonik surfaktantlar kullanım miktarlarına göre en çok kullanılan 3. Surfaktant çeşididir. Bir çok yüzeyde güçlü olarak adsorplandığı için yüzey modifikasyonlarında kullanılmaktadır. Katyonik surfaktantların büyük bir çoğunluğu, katyonik yük taşıyan azot atomundan ileri gelmektedir. Amin ve kuarterner amonyuma dayalı ürünler oldukça fazladır. Aminler sadece protonlanmış durumlarında surfaktant özelliği gösterirler, bu nedenle yüksek pH değerlerinde kullanılamazlar. Kuarterner amonyum bileşiklerinde pH duyarlılığı yoktur. Katyonik surfaktantlar yüzeyde kuvvetli bir şekilde adsorplandıkları için ve su ile temasta olan hemen hemen bütün yüzeyler negatif yüklü olduğu için katyonik surfaktant diğer surfaktant türlerine göre sulu çözeltilerden daha kolay çekilebilir.

Zwitter iyonik surfaktantlar en az kullanılan surfaktant çeşididir. Genelde asit ve bazda kararlıdır. Deri ve gözde az derecede tahribat gösterdiği için şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılır. Zwitteriyonik surfaktantlar, farklı işaretle iki yüklü grup içerirler. Pozitif yük, genellikle amonyumken, negatif yük kaynağı en yaygın olarak karboksilatlar olmasına rağmen değişebilir.

Hidrofilik ve hidrofobik özellikleri bir molekülde birleştiren amfifilik moleküller yada surfaktantlar sudaki çözeltilerinde kritik misel konsantrasyonu (KMK) denilen bir konsantrasyonda miseli oluşturmak üzere kendiliğinden bir agregasyona uğrarlar. Bu şekilde oluşan miseller büyüklük ve şekil bakımından değişebilen, sürekli hareket halinde dinamik bir sistemdir (Anianson vd, 1976).

Surfaktantların karışımları endüstriyel ve teknolojik formülasyonlarda sıklıkla kullanılırlar. Bu karışık surfaktantların çözelti davranışları tamamlayıcı olabildiği için, oluşan sinerjizm, bireysel self-agregatlarındakinden daha iyidir (Leoni vd.; 1990; Palous vd. 1998). Karışık surfaktantlarla uzun zamandır çalışmalar yapılmasına rağmen, birbiriyle karışmış surfaktant moleküllerinin yapı analizi ve boyutu daha fazla inceleme gerektirmektedir.

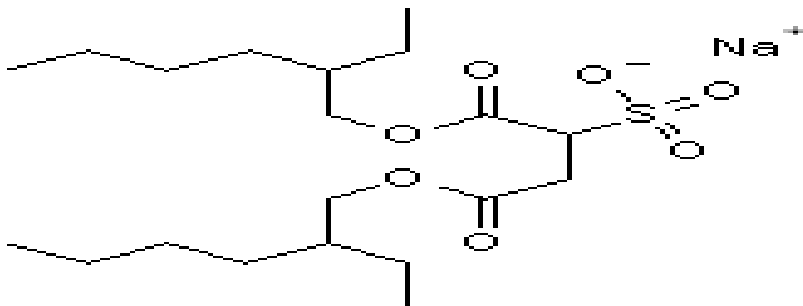
2.1.1. Sentetik surfaktantlar

Surfaktantlar amfifilik, organik veya organometalik bileşiklerdir. Amfifilik maddeler, hidrofobik ve hidrofilik karakterli farklı bölgelere sahip moleküllerdir (Winsor, 1948). Surfaktantlar hidrofobik kısma bitişik olan hidrofilik kısmın kimyasal yapısına bağlı olarak dört sınıfta incelenebilmektedir (Shinoda, 1963).

a)Anyonik surfaktantlar

Hidrofilik baş kısmı negatif olan surfaktant çeşididir. Asidik bir gruba bağlıdır.Çözelti içinde bir negatif iyon bir de pozitif yüklü iyon verecek tarzda disosiyasyona uğrarlar.Anyonik kısım yüzey aktif özellik gösterir. Bu polar grup sülfonat, sülfat, fosfat veya karboksilatdır. Bu dört anyonik grubunda sodyum tuzlarının, yumuşak sudaki ve seyreltik alkali çözeltideki çözünbilme dereceleri yaklaşık olarak aynıdır. En eski bilinen anyonik yüzey aktif maddeler sabunlardır.

Üretilen anyonik surfaktantların %96'sını sülfonatlar ve karboksilatlar oluşturur.



Şekil 2.1.1. SülfosüksinatDiester

b)Noniyonik surfaktantlar

İyonik olmayan, bu moleküllerin iyon olmayan grubunda çoğunlukla çok sayıda oksijen, azot veya kükürt atomları vardır.Bu tipteki moleküllerinin suda çözünen kısmında hidroksil grupları veya bir polioksietilen zinciri bulunabilir.

Çözelti içinde iyonlarına ayrılmazlar.

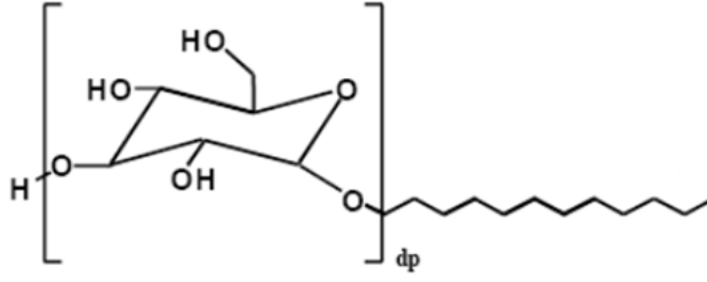
Noniyonik surfaktantlar, ikinci büyük surfaktant sınıfını oluşturmaktadır.Bunlar diğer bütün surfaktant türleri ile uyumludur. Sert sulara karşı hassasiyetleriyoktur. İyonik surfaktantların tersine fizikokimyasal özellikleri, elektrolitler tarafındanbelirgin bir şekilde etkilenmez.

Etoksilatlanmış bileşiklerin fizikokimyasal özellikleri sıcaklığa çok bağlıdır. İyonik bileşiklerin tersine bunlar yüksek sıcaklıklarda suda daha az çözünür ve daha hidrofobik hale gelirler.

Noniyonik surfaktantlar katı veya sıvı vaks'lardır (Sanayide bal mumunun mat yüzeyleri parlatma ve kaygan hale getirme için kullanılan türüdür). Yüklü surfaktantların bazı önemli özelliklerini değiştirme özellikleri vardır. Yüklü surfaktantla aynı derişime sahip olduklarında yüzey gerilimini dahada düşürürler ve daha düşük KMK değeri verirler. Bunun sebebi arayüzeyde veya miselde yerleşmiş olan yüklü surfaktantların polar grupları arasında oluşan elektriksel itmenin, ara yüzeyde daha kolay adsorplanan ve daha kolay kümelenen noniyonik surfaktanttan dolayı oluşmamasıdır. Bu yüzey aktif maddelerdeki polioksietilen grupları herhangi bir reaktif hidrojene sahip organik bir birleşige aktarılırsa bu organik madde çözünürleştirilebilir.

Su ve etoksilatın içindeki oksijen atomları arasındaki hidrojen bağları suda çözünmeye neden olur.Daha çok etoksilat ilavesi suda çözünmeyi arttırır.

Bir noniyonik surfaktantın suda daha az çözünen iki faz oluşturduğu sıcaklık bulanma noktası olarak adlandırılır. Noniyonik surfaktantlar için ayırt edici bir özelliktir.

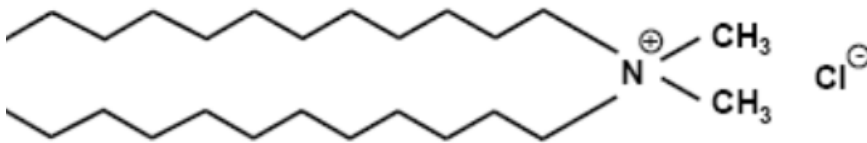


Şekil 2.1.2. Alkil poliglikosid

c) Katyonik surfaktantlar

Katyonik surfaktantlar bir hidrofobik alkil grubu ile pozitif yüklü hidrofilik grup içerir. Bu grubun endüstriyel önemi olan tüm bileşikler kuarter azot veya amin bileşikleridir. Bir amino azotunun hidrofilik eğilimi seyreltik asit çözeltisinde bulunan surfaktantın molekül ağırlığındaki lipofilin grubu çözebilecek kuvvettedir. Sudaki çözünürlük primer, sekonder veya tersiyer amino grupları ilave etmekle veya amino grubu CH_3 - veya HOCH_2 - gibi düşük molekül ağırlıklı alkil grupları ile kuvarternize etmekle yükseltebilir. Kuvarter azot bileşikler HCl ve H_2SO_4 ile nötral tuz oluşturan kuvvetli bazdırlar. Sulu alkali çözeltide bile çözünürler.

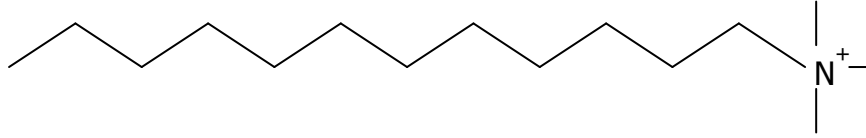
Asidik çözeltide ve noniyonik sistemlerde katyonik surfaktantlar, ıslatma reaktifi dispers edici, tekstil yumuşatıcı, tekstil kaydırıcı, korozyon inhibitörü ve köpük kararlılığı olarak oldukça geniş bir şekilde kullanılırlar. Anyonik surfaktantların kullanımını nötral ve alkali çözeltide daha elverişli hale getirir. Kuvarter katyonikler küf öldürücü mikrop öldürücü ve algidical aktivitelidir. Katyonik surfaktantlar noniyonik surfaktantlarla beraber deterjanlarda kullanılırlar. Etoksilenmiş katyonik surfaktantlar anyonik surfaktantlarla pek kullanılmazlar, çünkü iki değerli zıt yüklü ağır iyonlarla suda çözünmeyen tuz oluştururlar.



Şekil 2.1.3. Dialkil Esterler

d) Amfoterik surfaktantlar

Yapılarında hem asidik hemde hidrofilik parçacık bulundurlar. . Uzun zincirli amino asitler bunlara örnek gösterilir. Amfoterik bir surfaktant, düşük pH' dan yükseğe gidildikçe katyonikten zwitteriyonikler yolu ile anyoniğe değişir. Ne asit ne de baz merkezi, sürekli olarak yüklüdür. Amfoterik surfaktantın pH değişimi ile yükünde meydana gelen değişim, doğal olarak köpük oluşturma, ıslatma ve temizleme gibi bazı özelliklerini etkiler. Bunlar tamamen çözeltinin pH değerine oldukça bağlıdır. İzoelektrik noktada fizikokimyasal davranışları genellikle iyonik olmayanlar ile benzerdir. İzoelektrik noktanın altında ve üstünde, katyonik ve anyonik karaktere doğru yavaş yavaş bir kayma olur.



Şekil 2.3.4. Kokobetain

2.1.2. Doğal surfaktantlar

Doğal olarak oluşan amfifiler, basit lipidleri (karboksilik asit esterleri), kompleks lipidleri (fosfor, azot veya şeker içeren yağ asitleri) ve kolik asit gibi asitlerini kapsar.

Tabiatta ise çürümüş bitki artıklarının parçalanma ürünleri olarak bir çok doğal surfaktant suya salınır. Bu surfaktantlara en iyi örnek humik asittir. Bir şelalede gördüğümüz köpüklenme bu doğal surfaktantlar sayesinde. Ayrıca denizlerde

meydana gelen köpüklenmede plakton adı verilen mikroskopik alglerin yıkımı ile oluşan surfaktantlar sayesinde oluşmaktadır.

Tür	İsim
Anyonik	Sodyum dodesil sülfat (SDS)
	Sodyum laurat
	Sodyum dodesil benzen sülfonat
	Sodyum di-2-etilhegzil sülfonat
	Potasyum n-oksalat
Katyonik	Setil trimetil amonyum bromür (CTAB)
İyonik olmayan	Triton X-100
	Triton X-114
	Triton X-405
	Penta etilenglikol monodesil eter (C10E5)
	n-dodesil penta oksietilenglikol eter (C12E5)
Zwitteriyonik	Zwittergent3-14
	(3-[3-solamido propil) dimetilamonyum]-2-hioksi-1-propansülfonat) (CHAPS)

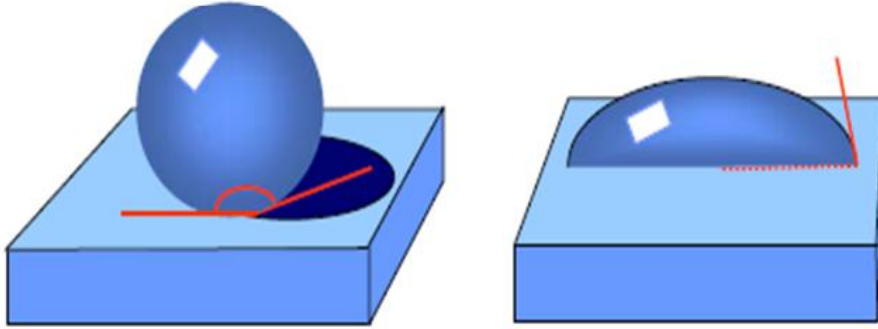
Tablo 2.1. Surfaktant türlerine örnekler

2.2. Surfaktantların Fonksiyonel Özellikleri

2.2.1. Islatma

Bir sıvı damlası, onunla karışmayan sıvı ile yada çözülmeyen bir katı yüzeyde bulunuyorsa; ya ince bir flim olarak yayılabilir yada yayılmadan mercek şeklinde bir leke olarak kalabilir.

Yetersiz ıslatma	İyi ıslatma
Yüksek yüzey gerilimi	Düşük yüzey gerilimi
Yüksek yüzey gerilimi	Küçük temas açısı



(Şekil 2.2.1 Temas açısı ile ıslatma.)

Islatma bir sıvı ve katı arasında temas açısının sıfır veya sıfıra yakın olması ve böylece sıvının katı üzerinde kolayca yayılmasıdır. Temas açısının azaltılması temel noktadır.

Islatmama ise açının 90° 'den daha büyük olması ve sıvının toparlanmaya yönelip yüzeyden kolayca ayrılması anlamına gelir.

Yayılma, film tabakası dubleks olana kadar ve yüzeyde tek düze olarak dağılana kadar devam eder. Dubleks film sıvı-film ve film-hava ara yüzeylere yetecek kalınlıkta

olup bağımsız ve karakteristik yüzey gerilimi etkilerine sahip olan bir filmi oluşturabilir (Harkins).

Islatma maddesi olarak en iyi maddelerin, en iyi deterjanlar olduğu mantığı yanlıştır. Daha uzun zincirli türler her ne kadar yüzey aktif ise de, sabunlar ve alkali sülfatlar gibi deterjanların en uygun ıslatma etkisini sekiz kadar karbon içeren yüzey aktif madde sağlar.

Yer çekimi kuvvetlerinin yüzey kuvvetleri yanında gözönüne alınmayacak kadar ince fakat yüzey etkileri iki taraftan bağımsız olacak kadar kalın bir likid tabakasını tanımlamak için kullanılır.

Bir sıvı başka bir sıvı içinde çok hızlı bir şekilde yayılabilir. Eğer yeterince geniş hacme sahipse yayılma denge haline kadar sürer ve tek moleküllü bir film tabakası oluşturur. Yayılma yüzeyinin sınırlı olduğu durumda ise denge halinde tek moleküllü bir film ve bir veya daha fazla mercek biçiminde lekeler oluşur.

2.2.2.Köpük verme

Köpük, ince sıvı dolu tabakayla kaplı gazdan oluşur. Surfaktantlar sıvı ve gazın arasındaki yüzeyde absorbe olmuştur. Gaz kabarcıklarının sıvı kabarcıklarına oranı oldukça büyüktür.

Ara yüzeydeki yüzey gerilimini düşürerek köpüğün dayanıklılığını arttırarak patlamasını önlemeye çalışır. Yüzey aktif maddenin derişimi köpük kararlılığına etki eder. Ayrıca çözeltiyi gliserin gibi ikinci bir madde ekleyerek çözelti viskozitesi arttırılırsa o kadar dayanıklılığında artar.

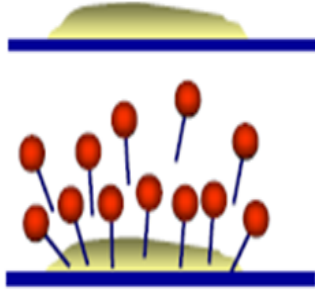
2.2.3. Temizleme

Temizleme işlemi, yabancı maddelerin yüzey aktif maddeler ile yüzeyden ayrılmasıdır. En eski bilinen temizleyici sabunlardır ve deterjan davranışının en iyi örneğidirler. Ancak sabunların başlıca iki dezavantajı vardır;

1. Sabunlar, asit çözeltilerinde çözünmeyen yağ asiti oluşturdıkları için görevlerini çok iyi yapamazlar.
2. Sert sularda kalsiyum ve magnezyum iyonları ile birleşerek çözünmeyen çökelti oluştururlar.

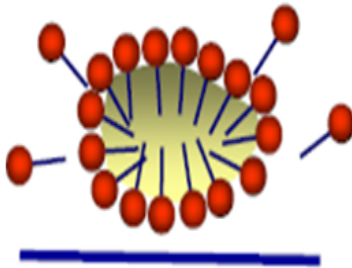
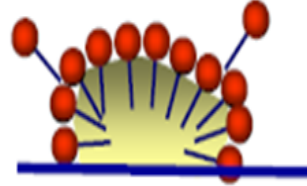
Temizleme çözeltisinin her bir molü uzun bir zincir gibi düşünülebilir. Zincirin bir ucu suyu seven, diğer ucu ise sudan kaçan yarı kiri seven iki kısımdan meydana gelir.

Kiri seven (hidrofobik) kısım kire yönelir ve onu çepeçevre sarar aynı anda suyu seven (hidrofilik) kısım ise molekülleri ve kir parçacığını suyun içerisine taşır. Temizleme işlemi meydana gelir.



Hidrofobik zincir kir tarafından çekilir ve kire nüfuz eder.

Surfaktantlar kire açılması ve parçalanması için kuvvet uygularlar.



Kir yüzeyden kopar ve temizleme işlemi gerçekleşir.

Şekil 2.2.3. Temizleme işleminin gerçekleşme aşamaları

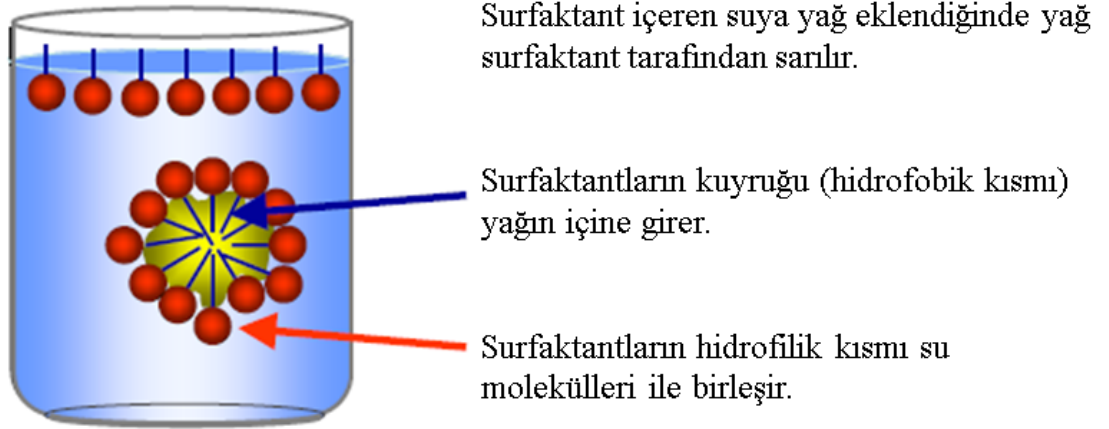
2.2.3.1. Temizleme için gerekli etkenler

- Islatma

Amaç temizleyici ve kir arasında ilişki kurmaktır. Surfaktantlar temas açısını düşürerek kirin temizleme çözeltisi tarafından ıslatılması temas ettirilmesi sağlanır.

- Emülsifikasyon

Temizleme çözeltisi ile kire nüfuz eder. Hidrofobik yada hidrofilik kısmı kirin ve çözeltinin yapısına göre kirin içine girer, kırı parçalar, kirin çözelti ile emülsiyon oluşturmasını sağlar.



Şekil 2.2.3.1.1. Emülsiyon oluşumu

- Dispersiyon

Tozların yok edilmesi, katı partiküllerin atılmasından kaçınma aşamasıdır.

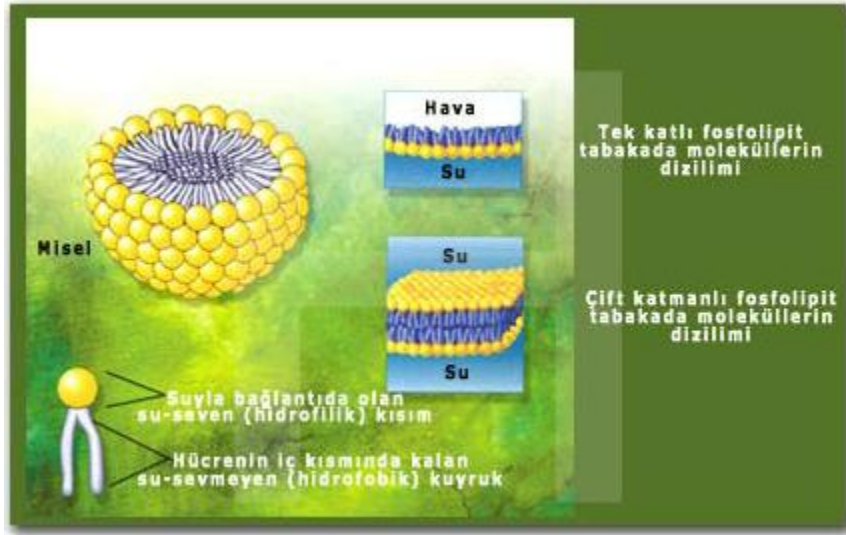
2.2.4. Misel oluşturma

Yüzey aktif maddelerin çözeltileri kolloidal özellik gösterir. Kolloidal parçacıklar molekül ve iyonların kümeleşmesi ile kendiliğinden oluşurlar.

Çözücü ve çözünen madde molekülleri arasında termodinamik açıdan tersinir bir denge vardır. Normal olarak belli bir ortamda çözünmeyen bir maddenin, seyreltik yüzey aktif madde ile çözünmesine miselar çözünme denir.

İyonik surfaktantlarda misel oluşması, misel oluşmasına karşı bir etki olan benzer yüklü polar baş gruplar arasındaki elektrostatik itmeye karşı iş yapmak demektir.

İyonik olmayan yüzey aktif maddelerde ise, misel oluşumuna karşı beklenen itme kuvveti olmadığından, miseller iyonik olanlara göre daha düşük konsantrasyonda meydana gelir.



Şekil 2.2.4.1. Misel yapısının Gösterilmesi

2.2.5. Flotasyon

Çeşitli tiplerdeki parçacıkların birbirinden yüzdürülerek ayrılması, yüzey kimyasının çok önemli fakat oldukça karmaşık uygulamasına flotasyon işlemi denir. Flotasyon, genel madencilik endüstrisinde çok önemlidir. Flotasyonla istenilen, minerali

diğer minerallerden ayırarak parçalanmış karışık filizlerin ekonomik işlemlerine büyük ölçüde olanak sağlanmasıdır.

2.2.6.Hipofilik-lipofilik denge

Yüzey aktif madde yağ/su arayüzeyine konulduğunda, o arayüzey gerilimini azaltır ve iki sıvı fazdan çok tek bir faz veya emülsiyon oluşturur. Yüzey aktif maddelerin hidrofilik özelliği kuvvetli ise, bunlar yağ kolloidlerini absorbe eden su oluşturabilirler.

Yüzey aktif maddelerin iyonik olmayan sınıfının önemi gittikçe artmaktadır. Özellikle susuz sistemler için çok önemlidirler. İyonik olmayan yüzey aktif maddeler iyonlaşmayan ve çok ilgi çeken bir grup içermektedir.

İyonik olmayan maddeler, sulu sistemlerde hem emülsiyon yapıcı hemde doğrudan surfaktant olarak çok miktarda ve başarıyla kullanılmıştır.

2.3. Yüzey ve AraYüzey Gerilimlerinin Ölçülmesi

2.3.1. Faz ara yüzeyleri

Bir yüzey veya bir arayüzey iki faz arasındaki sınırdır. Herhangi bir heterojen sistemde sınırlar, sistemin bütünü gibi hareket ettiği için bunların incelenmesi her iki faz arasında bilgi vermesi sebebi ile önemlidir. Özellikle bunların önemi teknolojiye kendini gösterir. Mesela, adezyon olayı yüzeyde veya iki solid fazın ara yüzeyinde olan bir etkidir, bazı hallerde bu, bir likid ve bir solid faz arasında olur. Benzer şekilde emülsifikasyon ıslatma, yayılma, köpüklenme, deterjan etkisi, adsorbsiyon etkileri vebunların olası kombinasyonları iki fazın ara yüzeyinde meydana gelen şartlara uygun olarak ortaya çıkar.

Basit bir geometrik düşünce tek bir yüzeyin yalnız iki faz arasında mevcut olabileceğini göstermiştir. Üç veya daha fazla fazlar, yalnız basit bir çizgiye sahiptir, bir yüzey göstermezler.

Yüzeyler arası faz beş tipte mümkündür.

- | | |
|---------------|---------------|
| 1.Solid-gaz | 2.Solid-likid |
| 3.Solid-solid | 4.Likid-gaz |
| 5.Likid-likid | |

Solid-gaz ve Solid-solid arayüzeyleri, yüzey aktif maddeleri incelerken bizi fazla ilgilendirmez.

Birer likid fazı içeren diğer üç tip ise yüzey aktif maddelerin etkilerine karşı önemlidirler. Fazlar arası yüzeyleri incelerken üç esaslı olay göz önünde tutulmalıdır.

Birincisi: Bir fazdan diğerine geçiştir ve bu gayet açıktır. Düşük sıcaklıkta faz sınırı arasında çok fazla moleküller kinetik hareket olduğu halde, sınır durgun olarak bir veya iki molekül kalınlığından fazla olmaz.

İkinci esas olay, herhangi iki faz sınırındaki arayüzeyde, fazlar arası arayüzeyin her ünitesi ile birlikte olan belirli miktarda serbest bir enerji varlığıdır. Arayüzey enerjisi erg/cm olarak ifade edilir ve matematik olarak ve boyut balonundan:

$$\frac{1 \text{ dyn} \times 1 \text{ cm}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

olarak ifade edilen arayüzey gerilimine ekivalandır. Bunun sonucu olarak arayüzey enerjisi ve arayüzey gerilimi terimi birbirinin yerini alabilir. Böyle kullanıldığında bu ifade kesin olarak bir likidin hava veya diğer yabancı bir gaz ihtiva eden gaz fazından farklı kendi buharıyla dengede olduğu zamanki yüzeyini gösterir. Yüzey gerilim, arayüzeyde geometrik olarak, moleküller üzerine etki eden denkleşmemiş kuvvet sahalarından ileri gelir.

Böylece suyun yüzey enerjisi yani havaya karşı arayüzey enerjisi standart şartlar altında 72,7 erg/cm dir.

2.3.2. Yüzey aktivitesi

Çözünen bazı maddeler, hatta çok düşük konsantrasyonda olsalar bile bunların çözücülerinin yüzey enerjisini ani olarak değiştirirler. Bu etki yüzey enerjisinin artmasından çok düşmesiyle kendini gösterir. Böyle özelliklere sahip olan çözünen maddeler, yüzey aktif maddeler olarak bilinir ve bunların bu yüzey etkisi de yüzey aktivitesi olarak tanınır.

Sabun en eski yüzey aktif maddesi olarak bilinir. Yüzey aktivitesi en fazla sulu sistemlerde uygulanmıştır. Böylece en çok tanınan yüzey ajanları suda çözünen maddelerdir. Bununla birlikte, yüzey aktivitesi sulu olmayan çözeltilerde de gösterilebilir. Örneğin oleik asit, hidrokarbon yağlarında çözüldüğü zaman gayet açık olarak yüzey aktiftir. Yağda çözünen diğer maddelerin büyük bir kısmı suda çözünmeyen maddeler olarak tanınır ve teknik olarak yağlarda yüzey aktif etkiler için kullanılır.

Yüzey aktif ajanların önemli bir özelliği olarak çözünürlüğü söyleyebiliriz. Bununla birlikte su yüzeyinde yayılarak monomoleküller film bulundurmasının yanı sıra, çözünmeyen maddelerin geniş bir sınıfı da vardır. Bu maddelerin bulundurduğu filmler yalnız su yüzeyinde değil diğer uygun likidler yüzeyinde olabilir. Bu filmler herhangi makroskopik anlamda üçüncü bir faz bulundurmazlar. Bunların varlığı enerji ölçüleriyle ve uygulanan yüzeyin elektriksel özellikleri ile geniş ölçüde ilgilidirler.

Bu anlamda bunlar gerçekten yüzey aktiftirler ve önemli durumlarda hiç olmazsa alt likid yüzeyinde, monomoleküler bir tabakanın çöktüğü yerde yüzey aktiftirler.

Gerçek çözünen yüzey aktif maddeler, çözeltileri üzerinde yüzey filmlere çok benzer filmler bulundurması ile aktiftirler. Bu filmler, çözelti bünyesi içinden yüzeye doğru taşınan veya orada yönelen moleküller tarafından bulundurulurlar. Gerçekte yüzey aktif olan birçok bileşik sınıfı vardır. Fakat yüzey gerilimi düşürme etkileri bakımından sanayide kullanılmazlar.

Yüzey ve arayüzey gerilimlerinin ölçümü için kullanılabilen birçok metod; statik, koparma (detachment) ve dinamik olarak sınıflandırılabilir. Bunların sonuncusu,

kısmen kısa süreli etkileri incelemek için kullanılır. Statik metodlar genellikle koparma metodlarından (özellikle yüzey aktif maddeler içerdiğinde) daha büyük bir potansiyel sunar, fakat koparma metodları uygulamada daha uygundur.

2.4. Yüzey Gerilimi Ölçme Metodları

2.4.1. Kapiler yükselme metodu

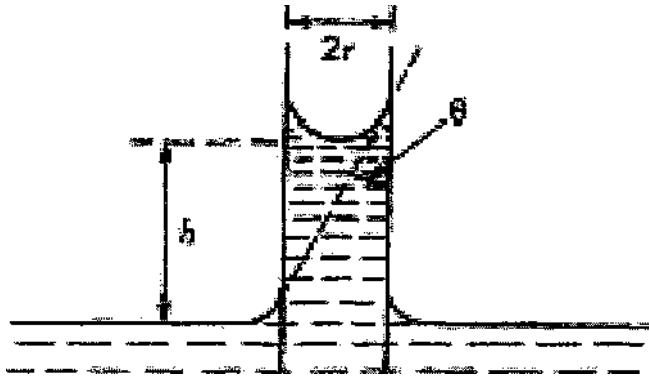
Bu metod uygun bir şekilde yürütüldüğünde, yüzey gerilimlerini belirlemek için kullanılabilecek çok doğru bir metottur. Ölçümler yüzeyin distürbansını içermediği için, zamanla ortaya çıkan etkiler izlenebilir.

Sıvının dar kapilerde yükselmesi için,

$$y = \frac{r \cdot L \cdot A \cdot g}{2 \cdot \cos \theta} \quad \theta = 0 \text{ için,}$$

$$y = \frac{1}{2} \cdot r \cdot h \cdot A \cdot g \text{ olur.}$$

$$A_d = d_{sm} - d_{buhar}$$



Şekil 2.4.1. Kapiler yükselme

Doğru bir çalışma için menisküs düzeltilmesi yapmak gereklidir. Dar kapilerde menisküs yaklaşık olarak yan küreseldir, bu nedenle

i

$$J = Y_i \cdot r \cdot (h + r/3) \cdot \Delta \rho \cdot g \text{ olur.}$$

Pratikte, kapiler yükselme metodu değme açıların ölçmedeki belirsizlik nedeniyle sadece temas açısı sıfır olduğunda kullanılır. Sıra ile yukarıdan aşağıya denge pozisyonuna ulaşmak için menisküs gözönüne alınarak, sıfır değme açısı kontrol edilebilir. İlerleyen ve geri çekilen temas açılardaki farklılıklar nedeniyle, ölçülebilir bir temas açısıyla farklı denge durumları belirlenir. Sulu karışımlar ve diğer çoğu sıvı için sıfır temas açısı, genellikle iyi temizlenmiş cam kapilerin kullanılmasıyla kolayca elde edilebilir.

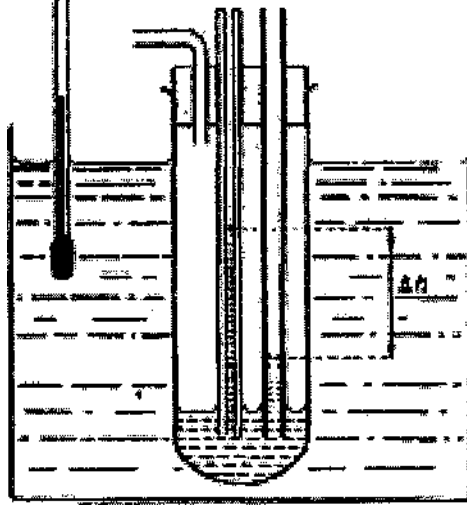
Bu metod ile ilgili zorluk belli çapta kapiler tüp elde etmedir (Elipsliğin az olması önemli değil). Termometre tüpleri bu anlamda kullanışlıdır. Alternatif olarak kesit alanı tam olarak bilinen kapilerde, belirli bir düzeyde menisküs elde etmek için sıvı haznesi yüksekliği ayarlanabilir.

Farklı yarıçaplardaki kapilerler için kapiler yükselmedeki farklılığı ölçmek, böylece sıvı haznesinin düz yüzeyi ile referansı yok saymak, kullanışlıdır.

Çünkü:

$$\gamma = \frac{1}{2} \cdot r_1 \cdot h_1 \cdot \Delta \rho \cdot g = \frac{1}{2} \cdot r_2 \cdot h_2 \cdot \Delta \rho \cdot g$$

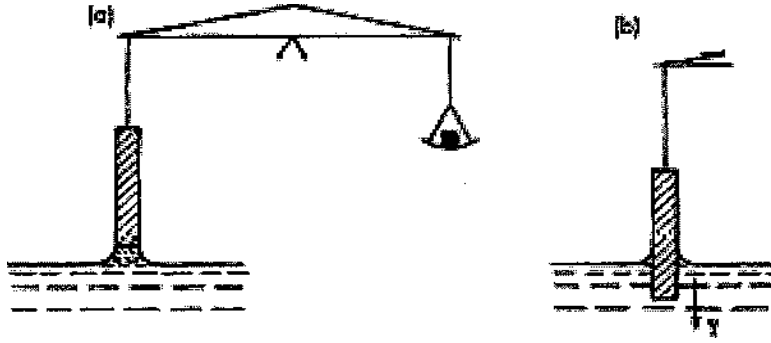
$$\gamma = \Delta \rho \cdot g \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot \Delta h / 2(r_1 - r_2) \text{ olur.}$$



Şekil 2.4.2. Diferansiyel kapiler yükselme aygıtı

2.4.2. Wilhemly levha metodlan

İnce mika levha ya da mikroskop camı Şekil 2.4.3' te gösterildiği gibi, terazinin kolundan asılır ve sıvı içerisine daldırılır.



Şekil 2.4.3. Wilhelmy levha metodlan a) koparma b) statik

Koparma metodu olarak kullanıldığında, sıvıyı tutan kap derece derece düşürülür ve ayırma noktasında dengedeki çekme belirlenir. x plak için uzunluğu; y , genişliği; W ağırlığı gösterir ve değme açısı sıfır kabul edilerek

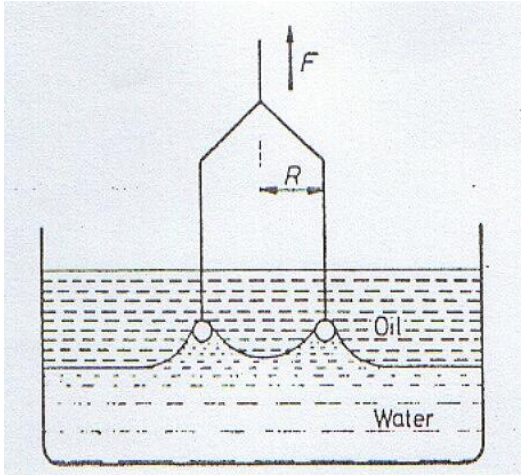
$$W_{\text{koparma}} - W = 2(x+y) \gamma \text{ yazılır.}$$

Levha metodu, yüzey gerilimindeki değişiklikleri ölçmek için statik metod olarak kullanılabilir. Yüzey gerilimi değiştiğinde, plakayı sabit dalmada (immersion) tutmak için kuvvetteki değişiklik ölçülür.

2.4.3. Halka metodu

Bu metodda yüzey veya arayüzeyden halkayı koparmak için gerekli olan kuvvet iki şekilde ölçülür.

- a) Terazinin kolundan halkayı asma
- b) Bükülme-tel düzeneği (du Nouy Tensiyometresi) kullanma



Şekil 2.3.3.3. Halka metodu ile ara yüzey geriliminin ölçülmesi

Ayırma kuvveti, yüzey ve arayüzey gerilimi ile şu ifade ile ilişkilidir:

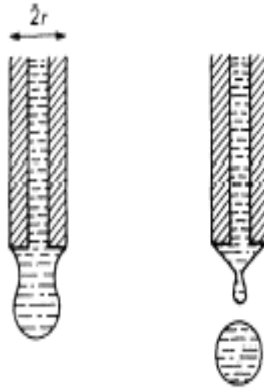
$$\gamma = \beta F / 4\pi R$$

β :Düzeltilme faktörü, F: Halkayı çekme kuvveti, R: Halkanın ortalama çapı

Sıfır sabit temas açışım elde etmek için, kuvvetli asitle ya da aleve tutularak temizlenmiş platin halkalar kullanılır. Halkanın durgun yüzeyde düz bir şekilde uzanması gereklidir. Arayüzey çalışması için, tercihen halkayı daha düşük sıvı ıslatmalı. CCl_4 üzerinde su için halkanın hidrofobik olması gerekirken, su üzerinde benzen için, temiz platin halkanın kullanılması uygun olur.

2.4.4. Damla hacmi ve damla ağırlığı metodu

Sıvı damlalarının, düşey olarak yükselen dar tüpün ucundan yavaşça kendi başlarına kopmaları beklenir. Damlalar ya tartılır, ya sayılır ya da hacmi ölçülür.



Şekil 2.4.5. Dar bir tüpün ucundan damlanın kopması

Kopma noktasında,

$$\gamma = \Phi \cdot m \cdot g / 2\pi r = \Phi \cdot V \cdot d \cdot g / 2\pi r$$

m: damlanın kütlesi, V: damlanın hacmi

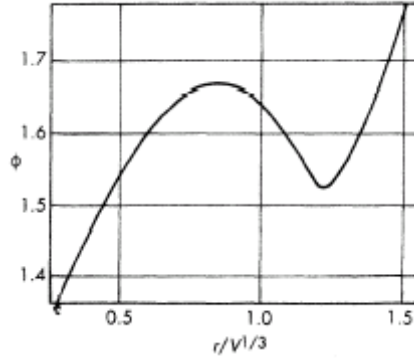
d: sıvının yoğunluğu, r: tüpün yarı çapı

Φ : düzeltme faktörü

Φ düzeltme faktörü aşağıdaki nedenlerden dolayı gereklidir:

- a) Damla tamamen ucu terk etmez.
- b) Yüzey gerilim kuvvetleri nadiren tamamen düşeydir.
- c) Kavisli sıvı yüzeyinin ortasında basınç farkı vardır.

Φ , $r / V^{1/3}$ oranına bağlıdır. Φ 'nin değeri Harkins ve Brown tarafından belirlenmiştir ve 0.6 ve 1.2 arasında olan $r / V^{1/3}$ değerlerinin daha iyi olduğu belirtilmiştir.



Şekil 2.4.6. Damla hacmi ve damla ağırlığı yönteminde düzeltme faktörünün değişme eğrisi $\Phi = f(r / V^{1/3})$

Mikrometre şırıngalı büretle birlikte kullanılan uç, yüzey ve arayüzey gerilimlerini belirlemede çok uygun damla-hacim aracıdır. Tüpün ucunun tamamen ıslatılması gerekmektedir (r: dış yarıçap); alternatif olarak keskin ağızlı uç kullanılabilir. Doğru ölçümler için düzeneğin titreşimden uzak olması ve damlanın son % 10'unun çok yavaş oluşması gerekmektedir.

2.5. Kritik Misel Konsantrasyonu

Kritik misel konsantrasyonu, muhtemelen en yaygın şekilde bilinen ve sulu çözeltide misel oluşumunun en geniş bir şekilde incelenen özelliğidir. Kmk değerinin bazı tanımları ileri sürülmüştür, ancak Philips tarafından sunulan tanım en çok kullanılandır (Phlips, 1955). Kmk, surfaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir çözelti özelliğinin eğimindeki, maksimum değişime karşılık gelen surfaktant konsantrasyonu olarak tanımlanır (**Şekil 5.1**). Buna göre;

$$\left(\frac{d^3 \emptyset}{dC_t^3} \right)_{C_t = C_{MC}} = 0 \quad (1)$$

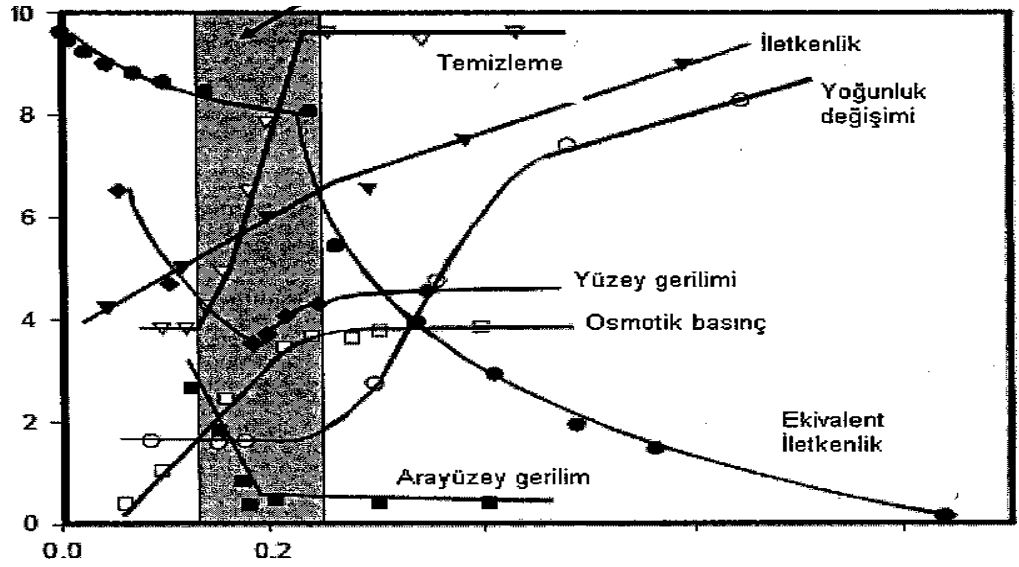
şeklinde yazılabilir. Burada $\emptyset$, ilgili çözeltinin özelliğidir ve aşağıdaki eşitliğe göre çözeltideki monomerik surfaktant ve misellerden dolayı katkılara ayrılabilir.

$$\emptyset = \alpha[S] + \beta[M] \quad (2)$$

α ve β orantı sabitleri ve $[S]$ ile $[M]$ sırası ile, surfaktant monomeri ve misellerin konsantrasyonunu gösterir. Eşitlik (1) ve (2)'den elde edilen kmk değerinin, α ve β katkı faktörlerinin bir fonksiyonu olacağına ve bu yüzden tayinde kullanılan çözeltinin özelliğine bağlı olduğuna dikkat edilmelidir. Bu, verilen bir surfaktant için kmk değerinin belirli bir konsantrasyon olamayacağı, fakat daha doğrusu sınırlı bir konsantrasyon aralığında olacağı anlamına gelir. Bu gerçeğe rağmen kmk değerleri, literatürde sık sık sınırlı bir konsantrasyon olarak verilmektedir. Deneysel olarak kmk değerleri, genellikle surfaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak fiziksel bir

çözelti özelliği grafiğinde, bir konsantrasyon aralığı üzerindeki geçiş veya kırılma noktası olarak tayin edilir.

K_{mc} değeri, hidrofilik ve hidrofobik grupların doğası, çözeltide katkı maddelerinin bulunması ve sıcaklık gibi dış etkileri içeren farklı parametrelere bağlıdır.



Şekil 5.1. Kritik misel konsantrasyonundan sonra meydana gelen fiziksel özelliklerdeki belirgin değişikliklerin gösterilmesi.

İyonik surfaktantların k_{mc} değerlerinin aşağıdaki ilişkiye uyduğu gösterilmiştir (Attwood ve Florence, 1983).

$$\log \text{CMC} = A - Bn_c \quad (3)$$

Burada A ve B, bir homolog seri için sabitlerdir ve surfaktantın alkil zincirinin içerdiği karbon atomlarının sayısıdır. A değerinin, iyonik gruplara özgü olarak yaklaşık sabit olduğu gösterilmiştir. Baş grup değişikliğinin k_{mc} değeri üzerindeki küçük bir etkiye sahip olduğu gösterilmiştir.

Bununla birlikte karşıt iyon, özellikle karşıt iyon değerliğindeki değişmelerin, belirgin etkilere sahip olduğu gözlenmiştir (Attwood ve Florence, 1983, Myers, 1988). Karşıt iyon bir değerlikten iki veya üç değerliğe değiştiğinde k_{mc} değerinin hızla düştüğü gözlenmiştir (Myers, 1988). Bunun sebebi, iyonik baş gruplar arasındaki elektrostatik itmelerde azalma meydana geldiği için karşıt iyon bağlanma derecesinin artmasından dolayıdır. Aynı zamanda karşıt iyonun büyüklüğü de k_{mc} değerini tayin eden faktörlerden birisidir, çünkü k_{mc} değerinin karşıt iyonun artan hidratlanmış yarıçapı ile arttığı gözlenmiştir. Bu, elektrostatik itmeyi minimize etmede, karşıt iyonun etkisini azaltarak iyon ayrılmasını arttırmayı sağlar. İyonik baş grup ve karşıt iyondaki değişimlere ilave olarak, k_{mc} değeri çözeltiliye güçlü bir elektrolit ilavesinde etkilenebilmektedir. Bu durum, iyonik baş gruplar arasındaki baş grup itmelerini azaltıcı etkiye sahip olup, karşıt iyon bağlanma derecesini artmasını sağlar ve bundan dolayı k_{mc} değeri azalır. Bu etki ampirik olarak;

$$\log \text{CMC} = -a \log C_c + b \quad (4)$$

eşitliği ile hesaplanabilir (Corrin ve Harkins, 1974). Burada a ve b, spesifik bir iyonik baş grup için sabittir ve Cc, toplam karşıt iyon konsantrasyonunu göstermektedir. İyonik olmayan surfaktantlar için, baş grup büyüklüğündeki bir artış (örneğin polietilen oksit uzunluğunda ki artma), kmc değerini;

$$\ln CMC = A' + B'y \quad (5)$$

eşitliğine göre arttırdığı gözlemlenir. Burada y, baş grubu içeren etilen oksit kısımlarının sayısıdır. A' ve B' de verilen hidrofobik gruba özel sabitlerdir. İyonik olmayan surfaktant çözeltilerine bir elektrolitin ilavesi, iyonik surfaktant durumu ile karşılaştırıldığında daha indirgeyici bir etkiye sahiptir ve aslında surfaktantın "salting-in" veya "salting-out" etkisinden dolayıdır (Myers, 1988).

Eşitlik(3)'de ki B' nin değerinin, yaklaşık olarak sabit olduğu gösterilmiştir (tüm alkil zincirli tuzlar için log 2'ye eşittir) (Myers, 1988). İyonik surfaktantlar için genel bir kural olarak kmc değeri, tek bir metilen biriminin, 16 karbon uzunluğundaki bir alkilzincirine eklenmesiyle yarıya düşer. İyonik olmayan surfaktantlar için bu düşüş daha fazla olur (bir metilen grubunun eklenmesiyle orijinal değerinin üçte birine düşer) (Attwood ve Florence, 1983). Surfaktanta ikinci bir alkil zincirinin ilavesi daha belirgin bir etkiye sahipken, alkil zincirinin dallanması kmc değeri üzerinde çok küçük bir etkiye sahiptir. Ana alkil zincirine bir metilen grubunun ilavesi, eşitlik (4) ile tanımlanan davranışı izler. İkinci alkil zincirine bir metilen grubunun ilavesinin aynı zamanda kmc değerini arttırdığı gözlemlenir, ancak ana alkil zinciri için gözlenenle aynı derecede değildir. Tanford, ana alkil zincirine ilavede gözlenenin yaklaşık %60' ı kadar olduğunu önerir (Tanford, 1991).

Surfaktantları tartışırken göz önünde tutulması gerekli önemli bir faktör, miselleşme prosesi üzerine katkı maddelerinin etkisidir. Birçok endüstriyel ve ticari formülasyon, surfaktantları çok sayıda çözünen veya katkı maddesi ile beraber kullanmaktadır. Bu çözünen veya katkı maddelerinden herhangi biri, çözeltideki surfaktant molekülleri ile belirli etkileşimler sayesinde veya çözücünün doğasını değiştirerek miselleşme işlemini, prosesin termodinamiklerini değiştirerek etkileyebilir. Su ile düşük karışabilirliğe sahip organik maddeler, çözeltide miseller içinde etkin olarak

çözündürülür. Bu genellikle, miselin şişmesi ile sonuçlanır ve sık sık agregat morfolojiindeki değişimlerde artış verir. Su ile önemli bir karışabilirliğe sahip organik maddeler (kısa zincirli alkoller, glikoller ve polar organik çözücüler), seyreltik şartlar altında bulunduğunda, yalnızca küçük bir etkiye sahiptir. Böyle katkı maddelerinin büyük etkileri, baş gruplar arasındaki elektrostatik etkileşimlerde azalma meydana getirerek, suyun dielektrik sabitinde bir indirgenme sağlar ve böylece kmc değerinde azalma meydana getirir. Yüksek konsantrasyonlarda bu katkılar, ko-solvent olarak değerlendirilebilir ve sonuçta sistemin çözücü özellikleride değişecektir. Bu, hidrofobik kuyrukların miselden bulk çözeltiye transferinin enerji gereksiniminde bir azalmaya ve böylece kmc değerinin artışına neden olabilir. Genellikle uzun zincirli alkollerin ilavesi, kmc değerinde bir azalmaya sebep olur ve bu, böyle moleküllerin yüzey aktivitesine bağlanır (ara yüzeylerde tercihli adsorpsiyonu ve kanşık misel oluşturmada ki güçlü isteği).

Sıcaklıktaki değişimlerin etkisi, iyonik olmayan surfaktantların tersine, iyonik olanlar ele alınırken oldukça farklıdır. İyonik surfaktantlarda, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kmc değeri bir minimum gösterir (0-70 °C gibi geniş bir aralıkta). Bu davranış, sıcaklıktaki bir artışın, molekülün hidrofilik ve hidrofobik kısımlarının sahip olduğu rekabetçi bir etkiyi yansıtır. Sıcaklık arttığında, baş grubun hidrasyonunda bir azalma meydana gelir. Bu da misel oluşumuna ters olarak, molekülün solvasyonuna izin veren enerji faktörlerinde bir azalma meydana getirir ve bundan dolayı misel oluşturma eğilimi artar. Buna karşın sıcaklık artışı ile beraber suyun yapısı zayıflayarak alkil kuyruğun, hidrofobik hidrasyonunda bir azalmayı arttırarak onun çözünürlüğünde artışı sağlar. Bu da misel oluşumunun engellenmesine neden olur ve bu iki etkinin bağlı büyüklüğü kmc değerinde ya bir artış ya da bir azalmanın belirleyicisi olacaktır.

Polioksietilenli iyonik olmayan surfaktantlar için kmc değerinin sıcaklığa bağlılığı, su ile etilen oksit kısımları arasında meydana gelen hidrojen bağı etkileşimleri ile belirlenir. Sulu çözeltilerde çözündürme için, hidrojen bağına dayanan tüm maddelerde olduğu gibi, surfaktantlar da ters bir sıcaklık/çözünürlük ilişkisi gösterir. Sonuç olarak kmc değerinin artan sıcaklıkla azaldığı gözlenir. Eğer sıcaklık yeteri kadar yükseğe

çıkartılırsa, surfaktantın "bulanma noktası" denilen yere ulaşılır. Faz ayrımı, sulu bir faz ve yüksek fraksiyonlu surfaktant içeren bir faz şeklinde meydana gelir. Benzer davranış, PEO-PPO-PPO triblok kopolimerler için gözlenmiştir. Ancak, bu durum polimer ile, PEO/PPO kütle oranına kmk değerinin güçlü bir bağlılığından dolayı çok daha karmaşıktır.

2.6. Karışık Misel Oluşumu ve Etkileşimi

İki surfaktant türü içeren sulu çözeltiler kontrasyonun fonksiyonu olarak saçılmış ışık şiddeti veya yüzey gerilimi gibi fiziksel özelliklerde göze çarpan değişim gösterirler. Bu değişimler bir tek surfaktant çözeltisindeki misellerin oluşumu ile birleştirilir. İkili çözeltilerde oluşan miseller her iki surfaktant'tan ibaret bulunabilir ve sulu fazda monomerik türler ile dengededir (Rubingh, 1979).

Karışık kritik misel konsantrasyonu (KMK) üzerine ikili surfaktant karışımlarının fiziksel davranışlarının tanımı, sulu faz ve miseller arasındaki surfaktant bileşenlerinin dağılımı ve KMK'nın değerine bağlıdır. Gerekli olan böyle bir tanım,

- a) Monomer konsantrasyonunun birinci derece önemli olduğu adsorpsiyon,
- b) Misel konsantrasyonunun ilginç parametreler olduğu çözündürme,

olayıdır. Karışık sistemlerde ilk önce özellikle KMK analitik olarak tanımlanmalıdır.

Benzer yapıları surfaktant karışımlarından ibaret miseller hemen hemen idealdir. Yani o bir pseudo faz olarak düşünüldüğünde, ideal çözelti teorisi karışımın termodinamiğini tanımlar (Shinoda, 1963). Bununla birlikte iyonik ve noniyonik veya anyonik-katyonik surfaktant içeren karışık miseller ideallikten negatif sapma gösterirler (Funasaki, 1979). Florakarbon ve hidrokarbon karışımı karışık miseller ideallikten negatif sapma gösterirler (Mukerjee & Yang, 1976).

Rubingh, miselleşme faz ayırımı modelini ve düzenli çözelti yaklaşımını kullanarak bu nonideal davranışı başarılı bir şekilde açıkladı (Rubingh, 1979).

Bilinen kompozisyonun monomeri ile dengedeki karışık misellerin kompozisyonunu hesaplayan yeni bir metod Scamehorn tarafından bulundu (Nguyen vd., 1986). Bu metod, bir pseudo faz olarak davranan karışık misele Gibbs-Duhem eşitliğini uygular.

Pseudo faz ayırım modelini misellere uygulamak için,

- 1) Monomer-misel dengesi buhar-sıvı dengesine analog olarak düşünülür.
- 2) Burada yalnız ikili sistemler düşünülür.
- 3) Monomer şeklindeki her bir surfaktantın yeteri kadar seyreltik olduğu düşünülür.

Monomerin miseller ile dengede olduğu düşünüldüğünden, monomer fazda her bir bileşenin kimyasal potansiyeli miseldeki bileşenin kimyasal potansiyeline eşittir.

A ve B surfaktant karışımı için

$$\gamma_A \cdot X_A \cdot KMK_A = Y_A \cdot KMK_M \quad (1)$$

$$\gamma_B \cdot X_B \cdot KMK_B = Y_B \cdot KMK_M \quad (2)$$

Eşitlikleri yazılır. Burada,

X_A ve X_B , misel halinde bulunan her surfaktantın mol kesri,

γ_A ve γ_B , misel halinde bulunan her surfaktantın aktivite katsayıları,

Y_A ve Y_B , monomer halde bulunan her surfaktantın mol kesri,

KMK_A , KMK_B ve KMK_M , A ve B saf surfaktantı ve karışımın KMK'sı şeklindedir.

Mol kesri tanımından

$$Y_A + Y_B = 1 \quad (3)$$

$$X_A + X_B = 1 \quad (4)$$

yazılır.

İki surfaktanttan oluşan ikili bir sistem olarak düşünülen bir misel, sabit basınç ve sıcaklık altında bu pseudo faza Gibbs-Duhem eşitliğinin uygulanması neticesi

$$X_A d \ln \gamma_A + X_B d \ln \gamma_B = 0 \quad (5)$$

yazılabilir. (1-5) eşitliklerinin birleştirilmesiyle

$$\frac{d(\ln KMK_M)}{dY_A} = \frac{Y_A - X_A}{Y_A Y_B} \quad (6)$$

bulunur.

Kritik misel konsantrasyonunda çözelti konsantrasyonuna eşit olan monomer kompozisyonu KMK değerleri ölçülerek bulunur. Eşitlik (6)'ya göre Y_A 'ya karşı $\ln(KMK_M)$ nin eğimi verilen Y_A 'da X_A 'nın değerini hesaplamada kullanılır. Yani KMK da, miseller kompozisyon, yalnız KMK verilerinden herhengiş monomer kompozisyonunda bulunabilir.

Rubingh'e göre, eğer iki surfaktant birlikte karıştırılırsa karışımın KMK'sı (C^*) şu eşitlikle verilir.

$$\frac{1}{C^*} = \frac{\alpha_1}{f_1 C_1} + \frac{(1 - \alpha_1)}{f_2 C_2}$$

Burada α , toplam karışık çözünende surfaktant 1'in mol kesri; f_1 ve f_2 , surfaktant 1 ve 2'nin aktivite katsayıları; C_1 ve C_2 , surfaktant 1 ve 2'nin KMK'sı olur. İdeal davranış durumunda $f_1 = f_2 = 1$ olacağından eşitlik (7) şu şekli alır:

$$\frac{1}{C^*} = \frac{\alpha_1}{C_1} + \frac{(1 - \alpha_1)}{C_2}$$

Rubingh ideal davranıştan sapmayı açıklamak için miselleşmenin faz ayırım modelini ve düzenli çözelti yaklaşımını ve bir eşitlik türetti:

$$\frac{X_1^2 \ln[C^* \alpha_1 / C_1 X_1]}{(1 - X_1)^2 \ln[C^* (1 - \alpha_1) / (1 - X_1)]} = 1$$

Burada X_1 ($=X_A$), karışık miselde surfaktant 1'in mol kesridir. X_1 değerini elde etmek için eşitlik (9) ardıl olarak çözülebilir ve etkileşim parametresi β hesaplanır.

$$\beta = \frac{\ln[(C^* \alpha_1) / (C_1 X_1)]}{(1 - X_1)^2}$$

β değerleri yalnız iki surfaktant arasındaki etkileşimi değil keza ideal davranıştan sapmayı da belirtir. İkili surfaktant sistemlerinde negatif β değerleri iki surfaktantın arasında kuvvetli çekici etkileşim olduğunu, pozitif β değerleri ise itici etkileşim olduğunu belirtir.

BÖLÜM-3-

MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

a) Katyonik Surfaktantlar

- Setiltrimetil amonyum bromür (CTAB) $[(CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-)]$

b) Noniyonik Surfaktantlar

-Tween 20 ($C_{58}H_{114}O_{26}$) (Polyoxyethylene (20) sorbitan monolaurate)

Tween 20 grafiklerde PS20 olarak belirtilmiştir.

c) Alkoller

- Metil Alkol (Metanol) CH_3OH

- Etil Alkol (Etanol) CH_3CH_2OH

- 1-propil Alkol (1-propanol) $CH_3CH_2CH_2OH$

- 1-bütil Alkol (1-bütanol) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

Deneylerde kullanılan Metil Alkol, Etil Alkol, Propil Alkol, Bütil Alkol Merck'den temin edilmiştir.

c) Bidestile Su:

Laboratuvarda bulunan bi destile su cihazı ile elde ettiğimiz su kullanılarak bütün çözeltiler bununla hazırlanmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1. Bidestile su cihazı

Laboratuvarda bulunan GFL-2İ02 (2L/saat) markalı su bidestile cihazı kullanıldı.

3.2.2. Analitik terazi

Çalışmada GEC AVERY marka dijital göstergeli analitik terazi kullanılmıştır. Terazi 200 grama kadar 0,1 mg hassasiyetle okuma yapabilmektedir.

3.2.3. Çalkalamalı su banyosu

Çalışmada 10-110 °C sıcaklık aralığına sahip termostatlı NÜVE ST 402 marka çalkalamalı su banyosu kullanıldı. Bu alet 10 ayrı derecede 0-250 arasmda ayarlanabilir çalkalama yapacak ve tank içindeki suyu (veya kaynama noktası yüksek olan sıvıyı) 0-120 °C arasında kontrol edebilecek özelliktedir.

3.2.4. Isıtıcı ve magnetik karıştırıcı

Çalışmada ELEKTRO-MAG yapımı M 22 tipi 200 °C ye kadar 10 ayrı derecede ısıtma yapabilen ısıtıcı kullanıldı. Isıtıcı aym zamanda 10 ayrı derecede magnetik karıştırma da yapabilmektedir.

3.2.5. Konduktometre

Çalışmada surfaktantların cmc değerlerinin bulunmasında Thermo Orion 3-Star konduktometre kullanıldı. Pil sabiti $k=0,9 \text{ cm}^{-1}$ olan alet aynı anda sıcaklığı ölçerek iletkenlik değerlerini beraberinde verebilmektedir.

3.2.6. Etüv

MID0/2/AL marka 20-240 °C aralığında çalışan etüv kullanıldı. Kullanılan cam malzemeler yıkama temizlendikten sonra saf sudan geçirilerek etüvde kurutulmaya bırakıldı.

3.2.7. Yüzeygerilimiölçümcihazı (Tensiyometre)

Surfaktant çözeltilerinin yüzey gerilimleri KSV 702 marka cihaz kullanılarak Du-Nouy halka metodu ile ölçüldü. Sistemin yüzey gerilimi ölçüm aralığı 1-1000 mN/m arasındadır ve hassasiyeti 0,001 mN/m dir.

3.3. Kullanılan Yöntemler

3.3.1. Çözeltilerin hazırlanması

Saf surfaktant çözeltilerinin belirli konsantrasyonlara karşılık gelen ölçülmüş fiziksel değerleri (iletkenlik ve yüzey gerilimi ölçümleri) ile çizilen grafiklerden, her bir surfaktant için kmk değeri bulundu. Bulunan bu değerlere göre her surfaktantın bu konsantrasyon değeri dikkate alınarak belli bir molaritede stok çözeltileri hazırlandı. Daha sonra belli bir derişim aralığında çözeltiler seyreltilerek noniyonik ve katyonik surfaktant çözeltileri farklı oranlarda karıştırıldı. Çözeltileri hazırlarken bidestile su ile alkollerin %10'luk çözeltileri kullanıldı.

Hazırlanan çözeltiler termostatl su banyosunda çalışılan sıcaklıklarda termal dengeye gelmesi için 18-20 saat süre ile çalkalanarak ölçümler alındı.

3.3.2. Yüzey gerilimi ölçümleri

Yüzey gerilimi, KSV SIGMA 702 model yüzey gerilimi cihazı ile Du Nouy halka koparma yöntemi ile tayin edildi. Cihazın kalibrasyonu bidestile su kullanılarak yapıldı ve her ölçümden önce platin halka hekzan, aseton, saf su ile yıkanarak ve bek alevinde yakılarak temizlendikten sonra kullanıldı. Yüzey gerilimi ölçümlerine başlamadan önce deneylerde kullanılan bidestile suyun yüzey gerilimi oda sıcaklığında ölçüldü ve yaklaşık 68-70 mN/m olarak bulundu. Yüzey gerilimi ölçülecek çözeltiler çalkalaman su banyosunda termal dengeye gelmesi sağlandıktan sonra cihazın ölçüm kabına konarak ölçüm sıcaklığında ölçümler her bir çözelti için en az üç defa tekrarlanarak yapıldı.

Çalışmada katyonik ve noniyonik surfaktant çözeltilerinin saf halleri ve farklı oranlarda karışımları için beş farklı sıcaklıkta Du-Nouy halka metodu ile yüzey gerilimleri ölçüldü. Yüzey gerilim değerleri mN/m cinsinden ölçülmüştür.

3.3.3. İletkenlik ölçümleri

Spesifik iletkenlik, Thermo Orion 3-Star model, pil sabiti $0,90 \text{ cm}^{-1}$ olan konduktometre kullanılarak yapıldı. Cihaz kullanılmadan önce kalibrasyonu kendisine ait farklı konsantrasyonlardaki standart sodyum klorür çözeltileri kullanılarak yapıldı. Tayini yapılacak çözeltiler ölçüm kabına konduktan sonra karıştırılarak ölçüm sıcaklığında termal dengeye gelmesi sağlandı ve her bir çözelti için en az üç ölçüm yapıldı.

Saf ve karışık surfaktant sistemlerinden oluşan çözeltilerin beş farklı sıcaklıkta iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Çözeltiler, 25 ml' lik behere konularak homojenliği sağlamak için magnetik karıştırıcı ile karıştırılarak istenilen sıcaklıklarda ölçümler alınmıştır. İletkenlik değerleri $\mu\text{S/cm}$ cinsinden ölçülmüştür. Çözeltileri hazırlamak için kullandığımız bidestile suyun iletkenliği $2,76 \mu\text{S/cm}$ olarak ölçüldü.

3.3.4. Çözeltilerin kritik misel konsantrasyon (KMK) değerlerinin bulunması

Katyonik surfaktant ve noniyonik surfaktant çözeltilerinin saf halleri ve karışımlarının 20, 25, 30, 35 ve 40 °C de kritik misel konsantrasyonu yüzey gerilimi ve konduktometrik yöntem kullanılarak tayin edildi. Değişik konsantrasyonda hazırlanan surfaktant çözeltileri, bidestile su kullanılarak hazırlanan stok çözeltinin seyreltilmesi ile elde edildi. Yukarıda anlatılan metodlar ile yüzey gerilimi ve spesifik iletkenlik değerleri tayin edildi. Konsantrasyona karşı çizilen yüzey gerilimi ve spesifik iletkenlik grafiklerinden elde edilen kırılma noktalarından surfaktantın her bir sıcaklıktaki kritik misel konsantrasyonu değerleri bulundu. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görüldü.

BÖLÜM-4-

DENEYSEL KISIM

4.1. Surfactant İçeren Alkol Çözeltilerinin Kritik Misel Konsantrasyonlarının Bulunması ve Sıcaklıkla Değişimi

Çalışmada CTAB ve Tween 20'nin %10'luk metanol, etanol, propanol ve bütanol ile 10^{-2} mol/L konsantrasyonunda çözeltileri hazırlandı. Daha sonra belli sıcaklıkta her çözelti seyreltilerek belli aralıkta yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümleri yapıldı. Kullanılan sıcaklıklar 20, 25, 30, 35, 40 °C'dir.

Bu surfaktant çözeltilerinin kritik misel konsantrasyonları (k_{mc}) yüzey gerilimi iletkenlik ölçümlerinden faydalanılarak bulundu ve bulunan kritik misel konsantrasyonu değerlerine göre en uygun konsantrasyon aralığı tespit edildi.

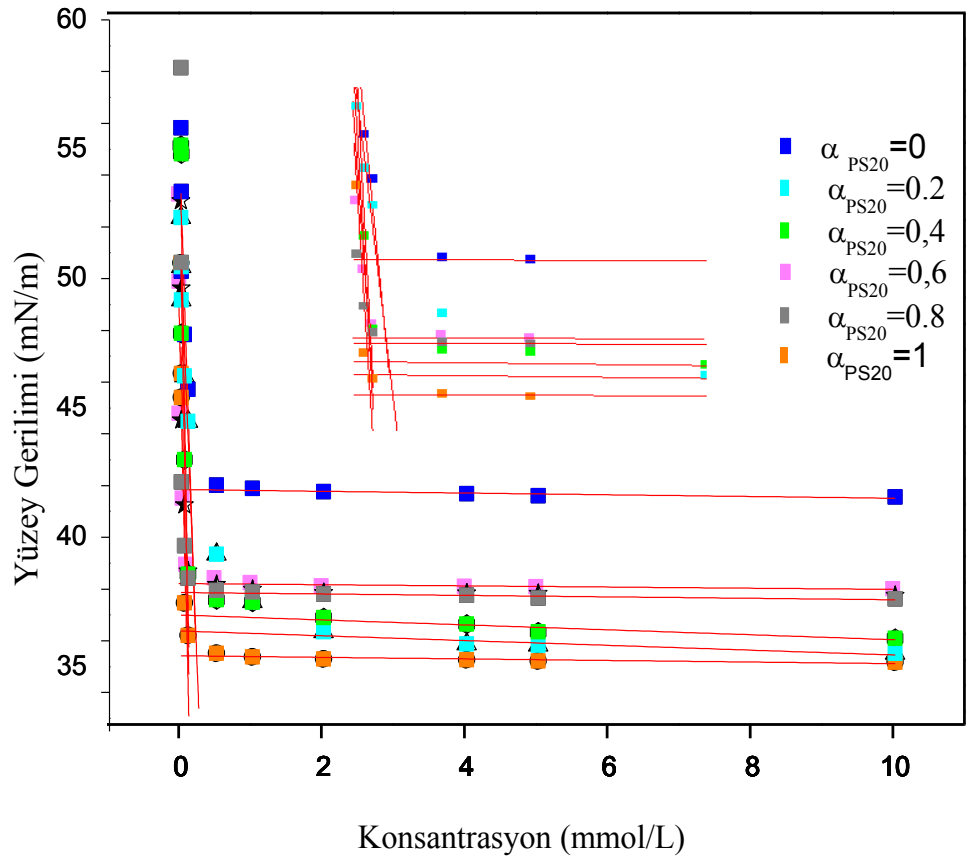
Konsantrasyona karşı yüzey gerilimi ve iletkenlik grafikleri Şekil 4.1.1-4.1.40'da gösterildi.

Bu grafiklerde iki doğrunun kesiştiği nokta yani yüzey gerilimi ve iletkenliklerinin ani değişim yaptığı noktalardan kritik misel konsantrasyonu değerleri bulundu. Bulunan değerler Tablo 4.1.1-4.1.10'da verildi.

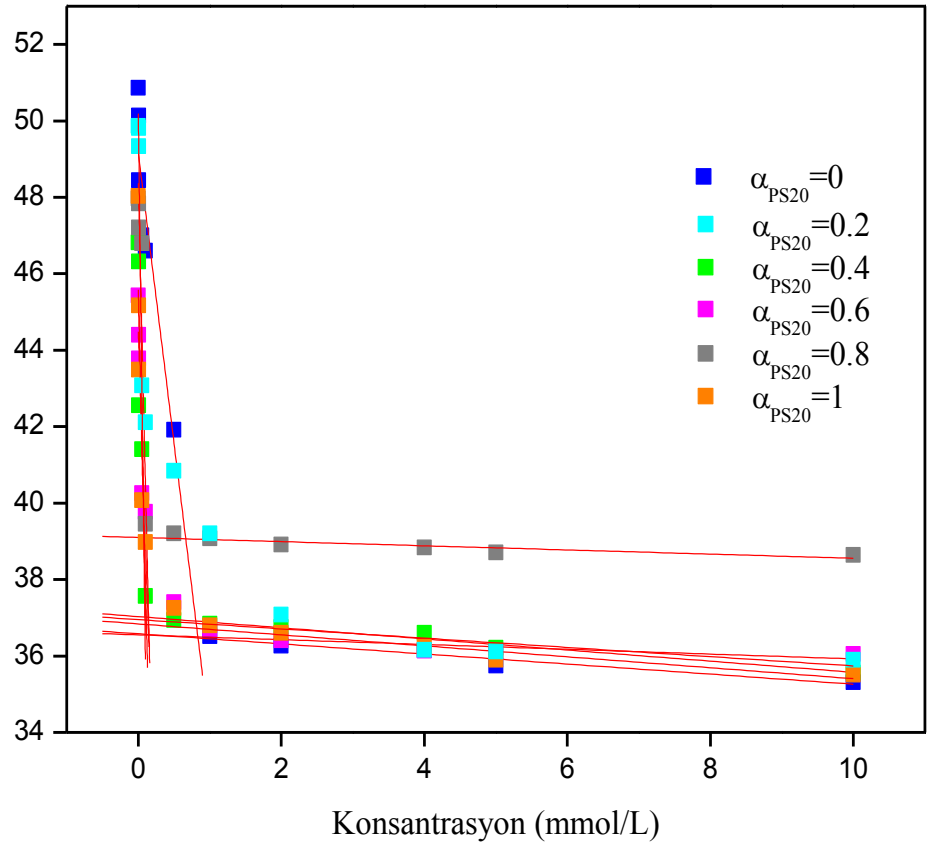
-

Tablo 4.1.1. 20 °C’de çeşitli alkol çözeltilerindeki Tween 20/CTAB mol kesri ve KMK değerleri.

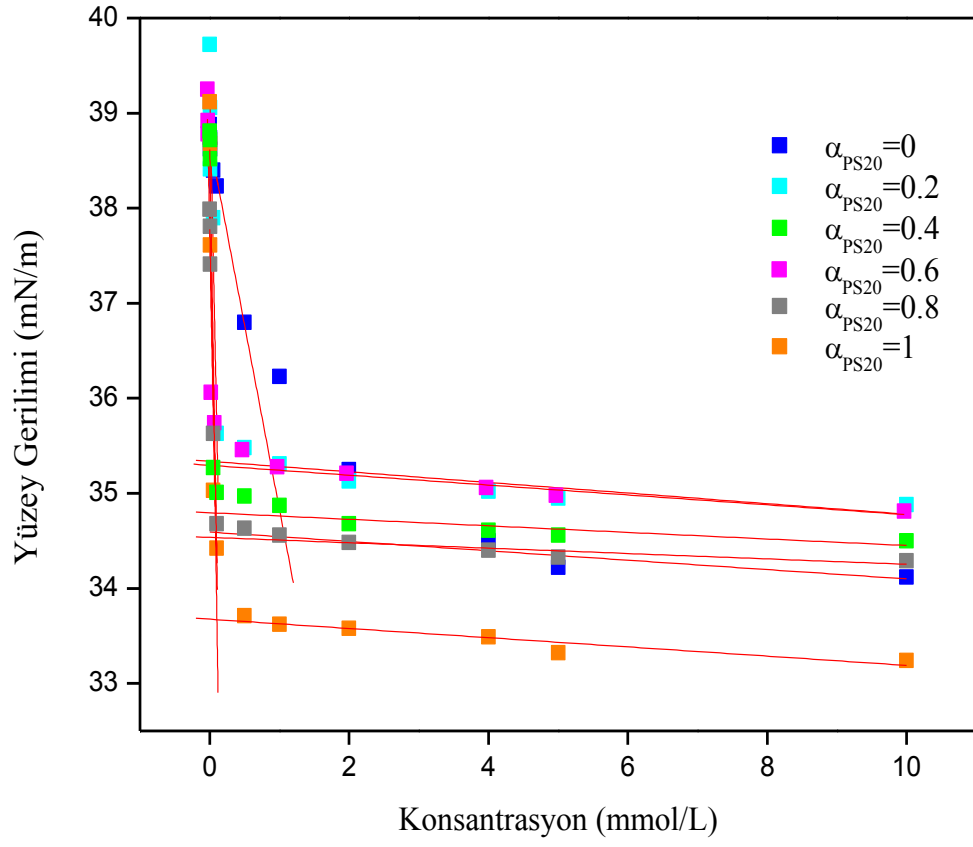
Tween20/CTAB	% 10’luk Metanol	%10’luk Etanol	%10’luk Propanol	%10’luk Bütanol
0	0.46	0.43	0.35	0.23
0.2	0.62	0.73	0.47	0.06
0.4	0.58	0.38	0.11	0.11
0.6	0.27	0.53	0.11	0.07
0.8	0.29	0.30	0.22	0.09
1.0	0.19	0.12	0.11	0.13



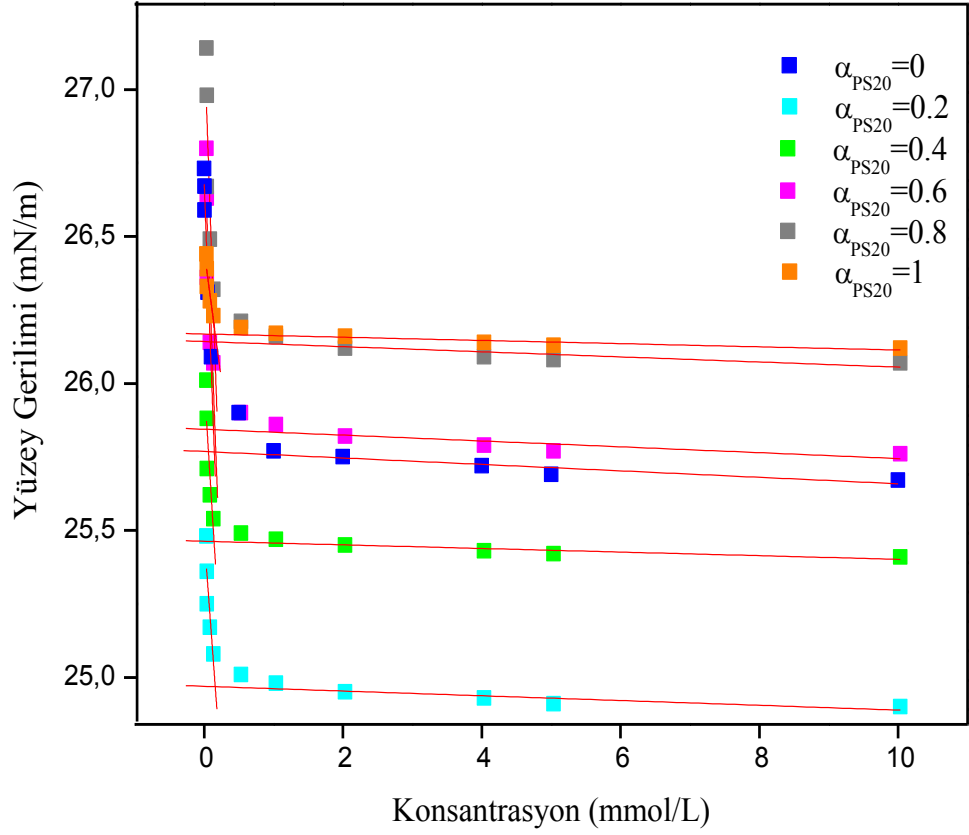
Şekil 4.1.1. 20 °C’de % 10’luk metanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



Şekil 4.1.2. 20 °C’de % 10’luk etanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



Şekil 4.1.3. 20 °C’de % 10’luk propanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



Şekil 4.1.4. 20 °C’ de % 10’luk bütanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.

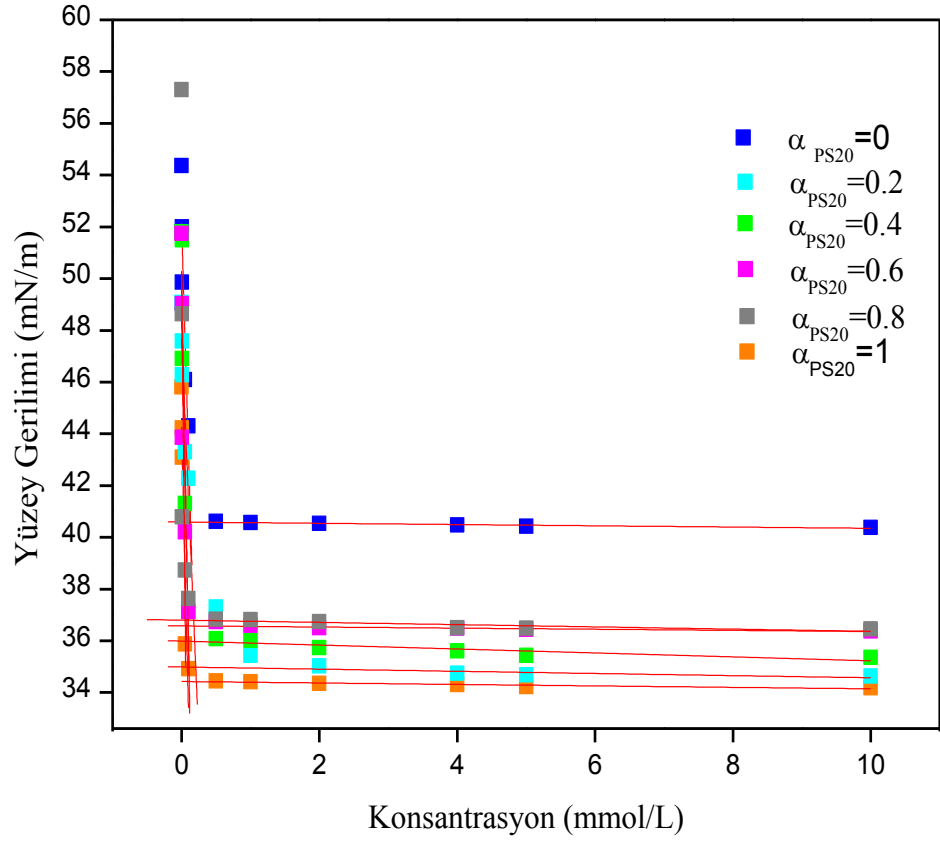
4.1.1. Noniyok ve katyonik surfaktant karışımlarının yüzey gerilimlerinin ölçülmesi ve kritik misel konsantrasyonlarının bulunması

Çalışmada kullanılan noniyonik ve katyonik surfaktant çözeltisi karışımı Tween20/CTAB’dır.

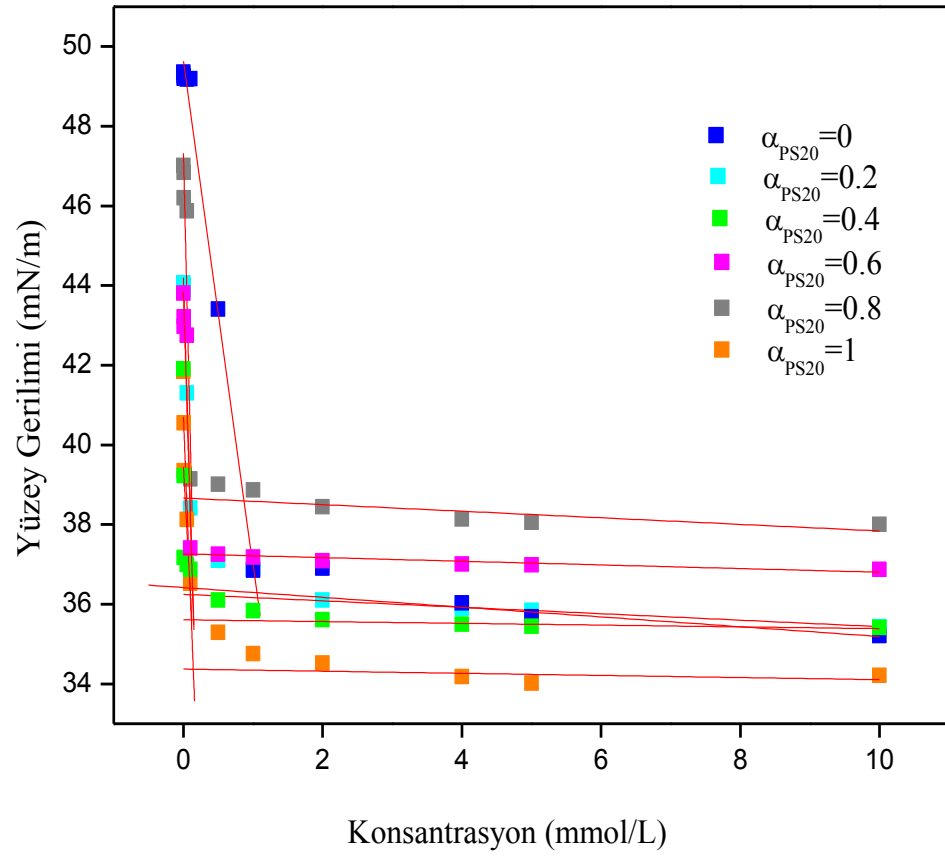
Stok çözelti olarak hazırlanan CTAB çözeltisi ile Tween 20 çözeltisinin farklı konsantrasyonları farklı mol kesrinde karıştırılarak 20, 25, 30, 35, 40 °C’ de termal dengeye getirildikten sonra yüzey gerilimleri ölçüldü. Ölçümlerden elde edilen değerlerden faydalanılarak çizilen grafikler ise şekil 4.1.-4.1.20’ de yer almaktadır. Grafiklerden elde edilen kritik misel konsantrasyon değerleri Tablo 4.1.1-4.1.5 arasındaki tablolarda gösterildi.

Tablo 4.1.2. 25 °C’de çeşitli alkol çözeltilerindeki Tween 20/CTAB mol kesri ve KMK değerleri.

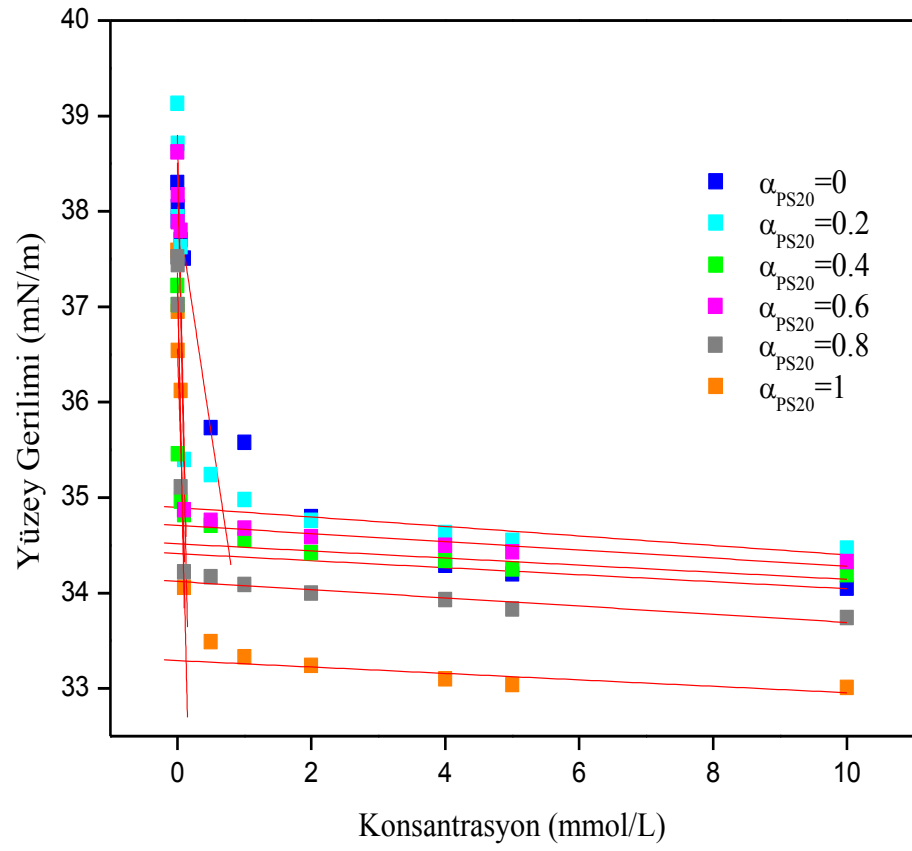
Tween20/CTAB	% 10’luk Metanol	%10’luk Etanol	%10’luk Propanol	%10’luk Bütanol
0	0.54	0.43	0.27	0,20
0.2	0.60	0.51	0.47	0.10
0.4	0.11	0.13	0.27	0.10
0.6	0.24	0.13	0.25	0.10
0.8	0.29	0.15	0.11	0.10
1.0	0.11	0.52	0.51	0.17



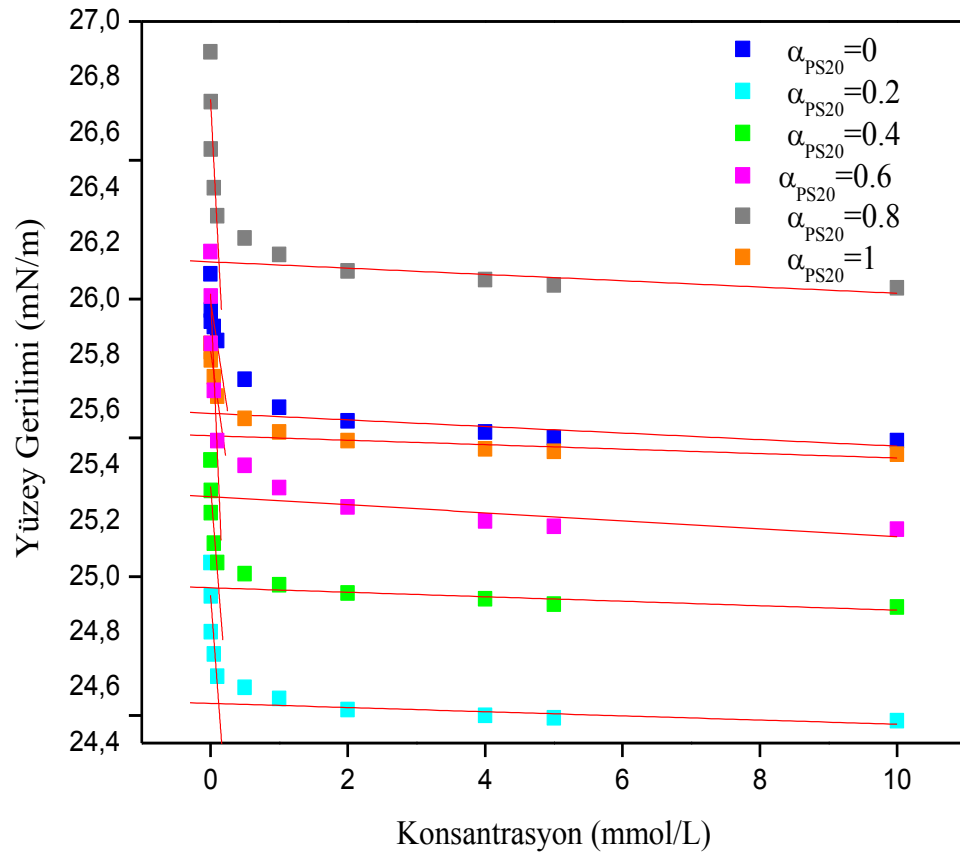
Şekil 4.1.5. 25 °C’de % 10’luk metanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



Şekil 4.1.6. 25 °C’de % 10’luk etanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



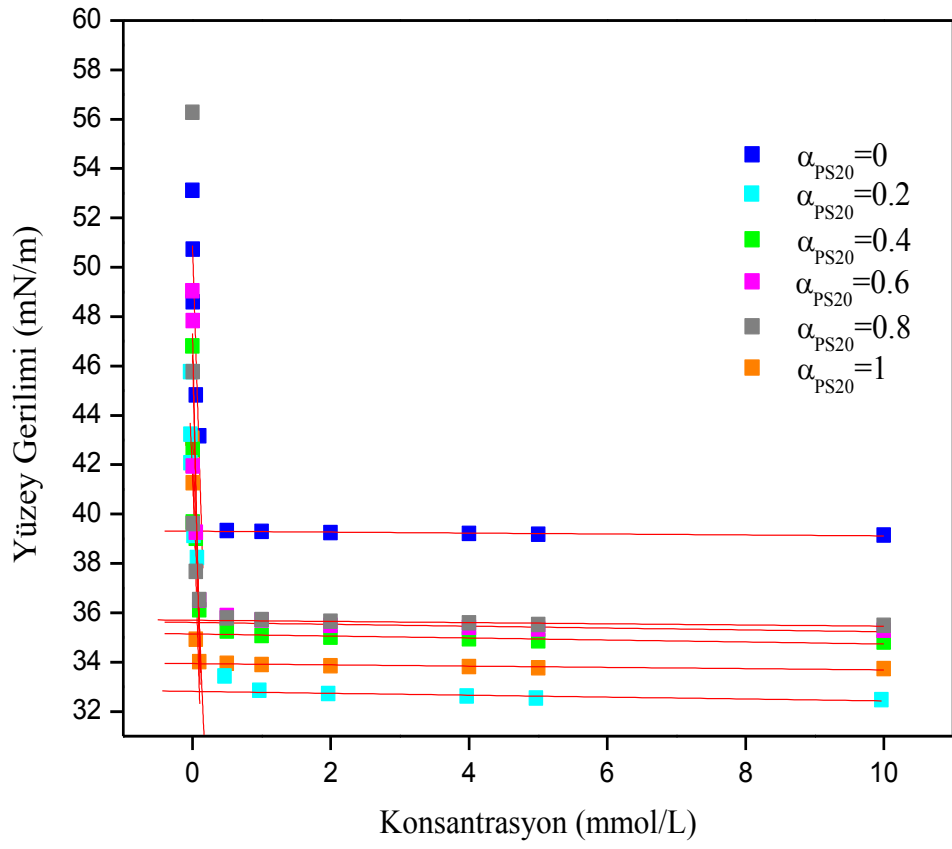
Şekil 4.1.7. 25 °C’de % 10’luk propanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



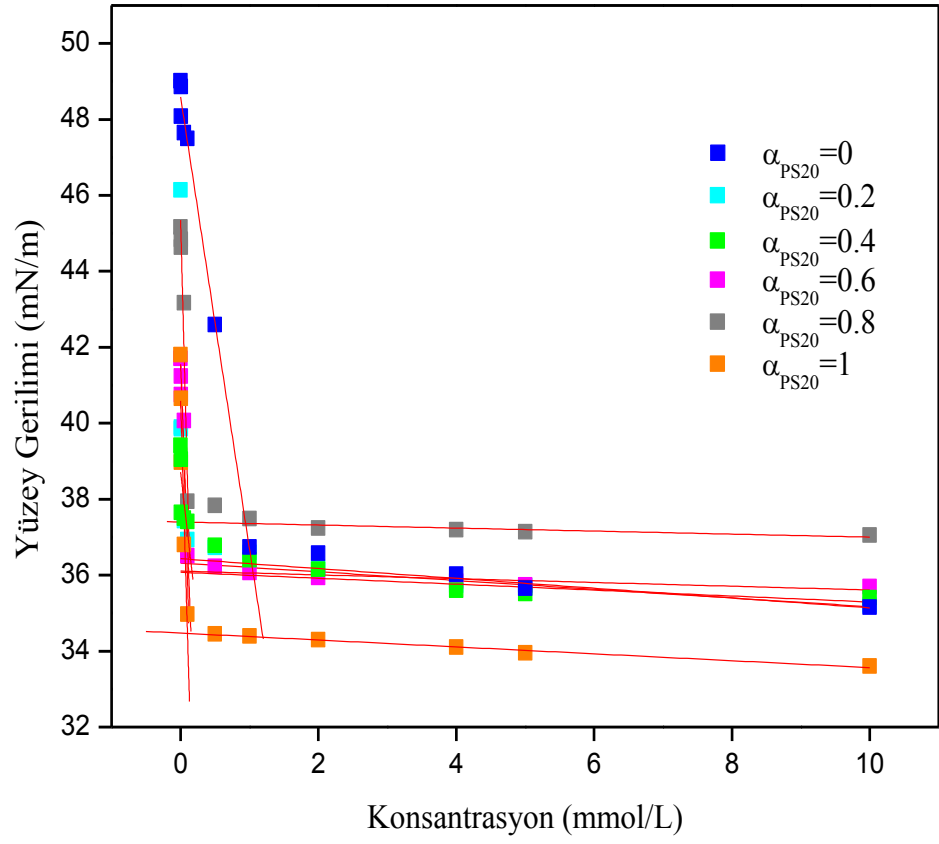
Şekil 4.1.8. 25 °C’ de % 10’luk bütanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.

Tablo 4.1.3. 30 °C’ de çeşitli alkol çözeltililerindeki Tween 20/CTAB mol kesri ve KMK değerleri.

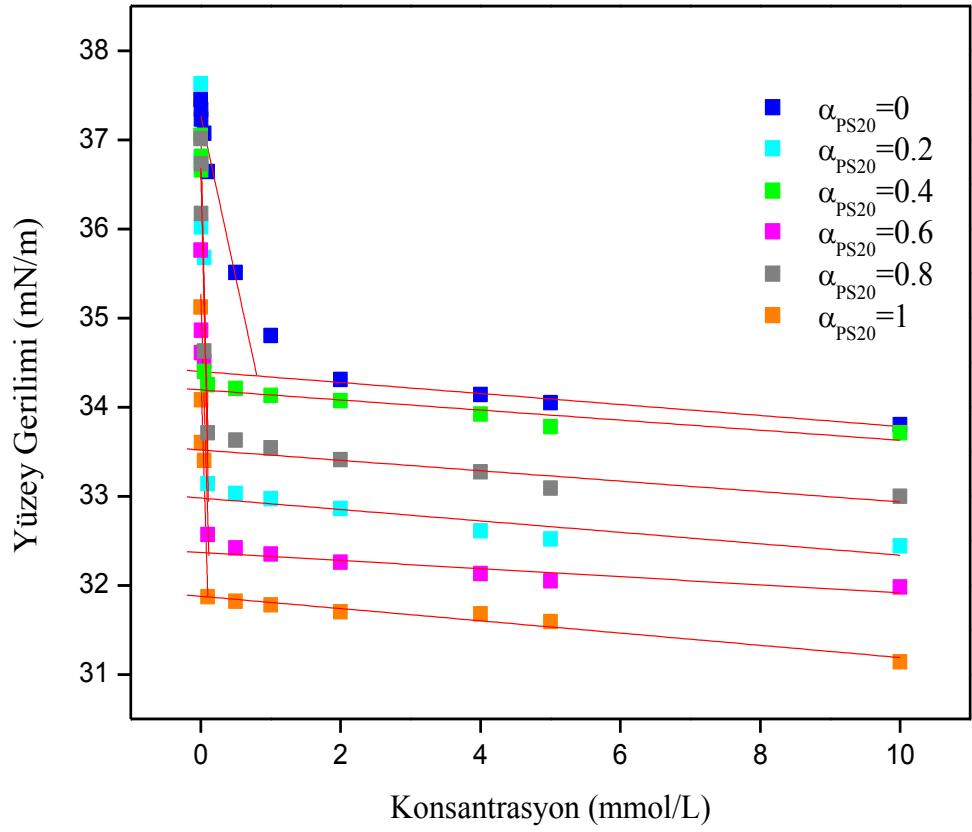
Tween20/CTAB	% 10’luk Metanol	%10’luk Etanol	%10’luk Propanol	%10’luk Bütanol
0	0.50	0.44	0.30	0,13
0.2	0.49	0.44	0.33	0.09
0.4	0.13	0.17	0.23	0.10
0.6	0.11	0.44	0.47	0.12
0.8	0.09	0.13	0.11	0.10
1.0	0.11	0.12	0.10	0,09



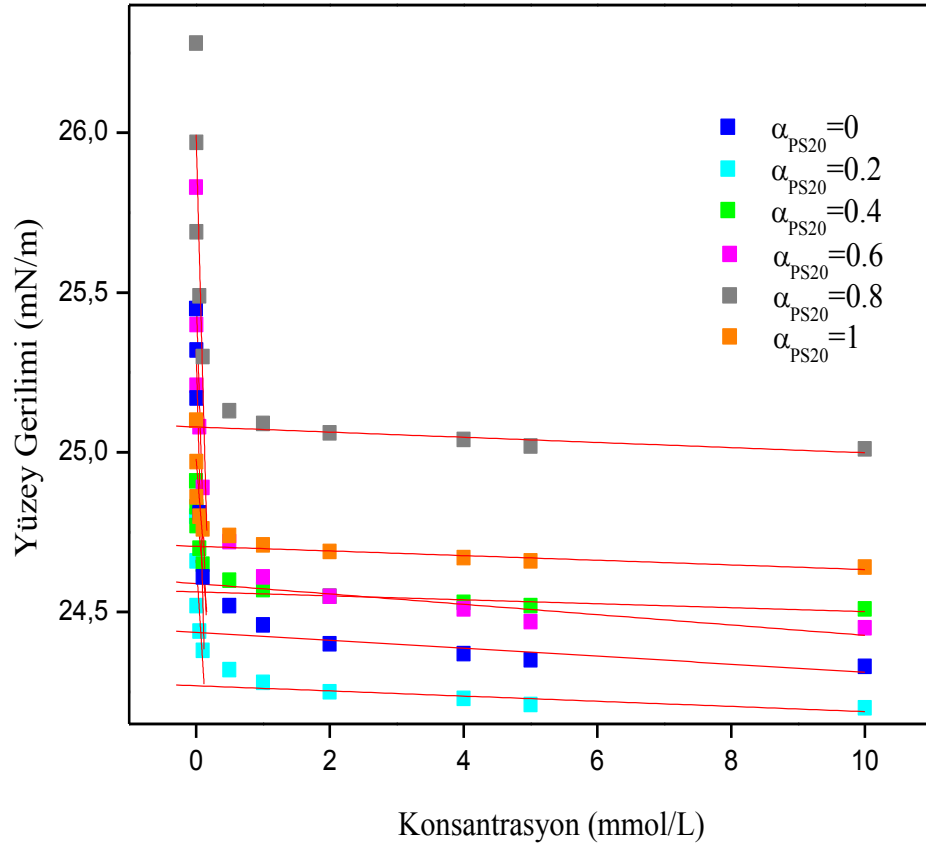
Şekil 4.1.9. 30 °C’de % 10’luk metanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



Şekil 4.1.10. 30 °C’de % 10’luk etanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



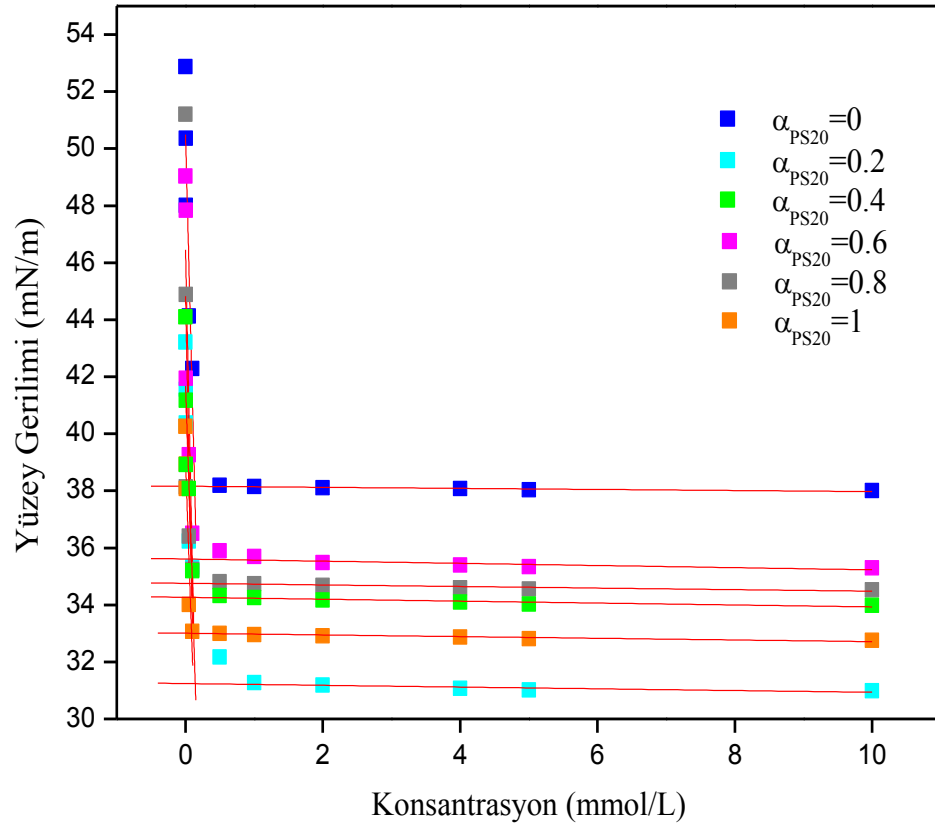
Şekil 4.1.11. 30 °C’de % 10’luk propanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



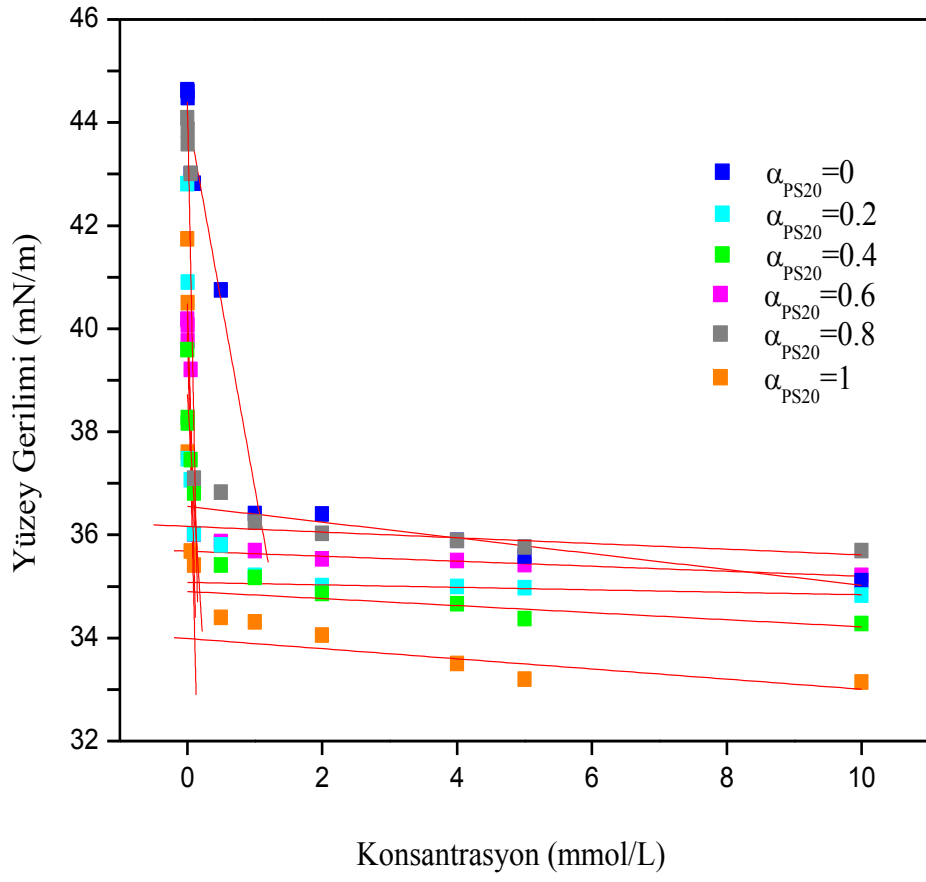
Şekil 4.1.12. 30 °C’ de de % 10’luk bütanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.

Tablo 4.1.4. 35° C’ de çeşitli alkol çözeltilerindeki Tween 20/CTAB mol kesri ve KMK değerleri.

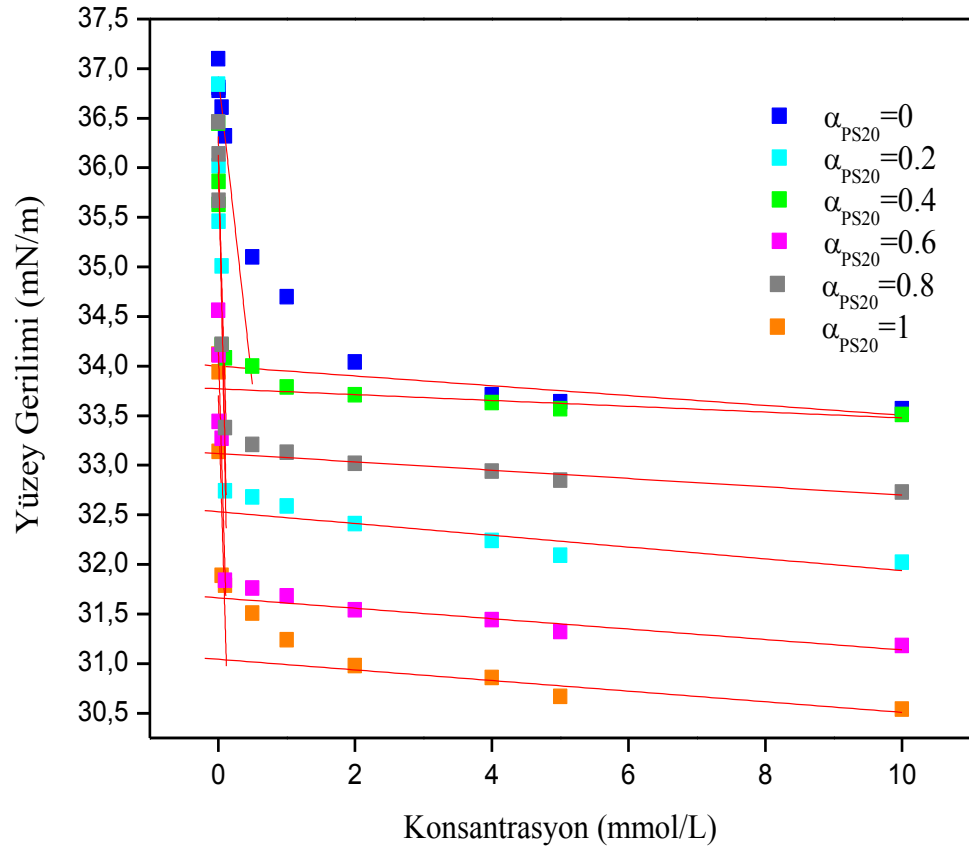
Tween20/CTAB	% 10’luk Metanol	%10’luk Etanol	%10’luk Propanol	%10’luk Bütanol
0	0.50	0.41	0.44	0.26
0.2	0.51	0.47	0.47	0.12
0.4	0.43	0.53	0.11	0.11
0.6	0.11	0.47	0.45	0.12
0.8	0.09	0.13	0.20	0.11
1.0	0.17	0.42	0.32	0.23



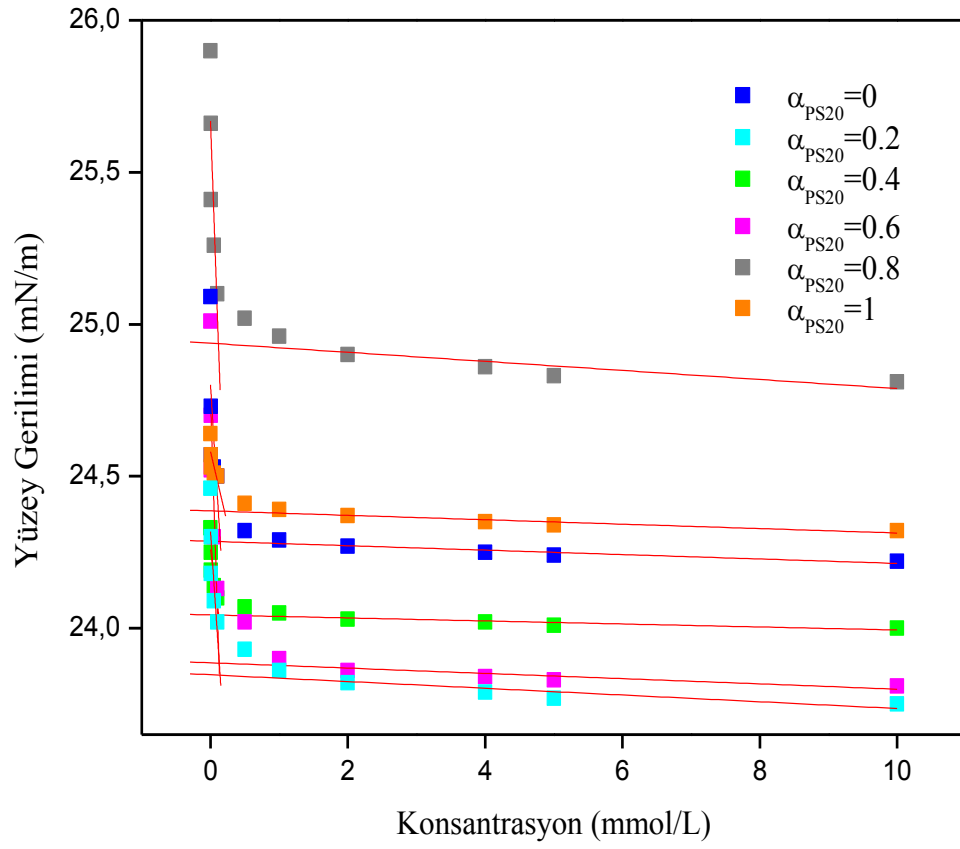
Şekil 4.1.13. 35 °C’de % 10’luk metanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



Şekil 4.1.14. 35 °C’de % 10’luk etanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



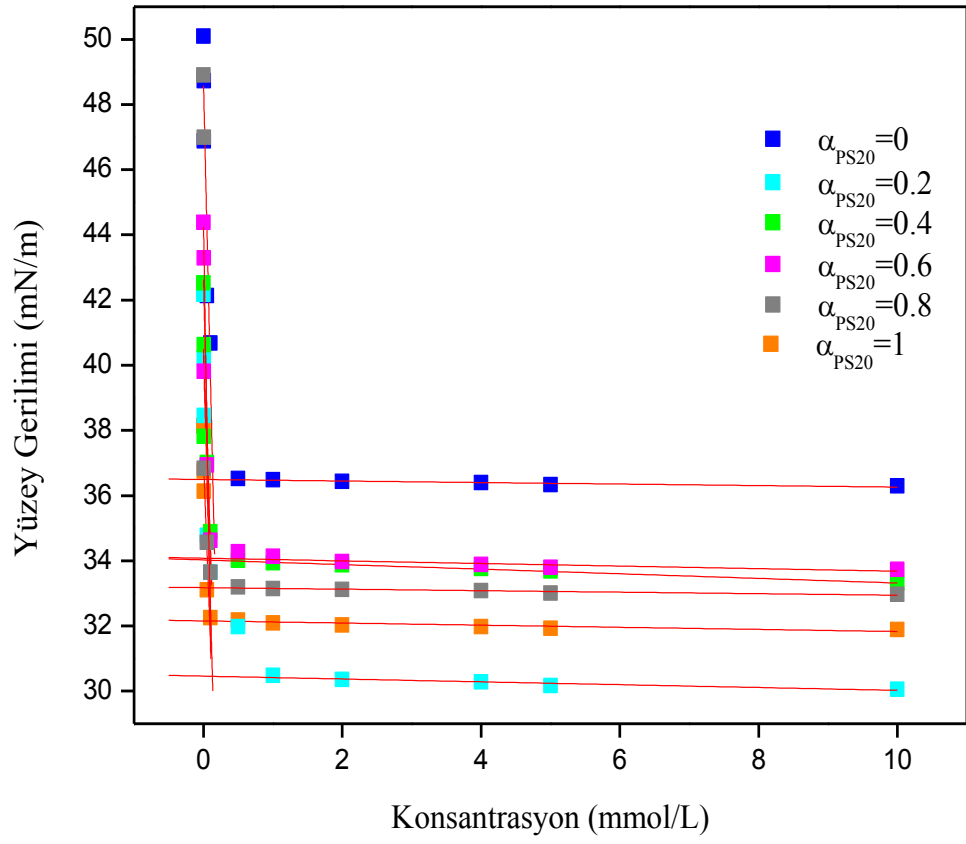
Şekil 4.1.15. 35 °C’de % 10’luk propanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



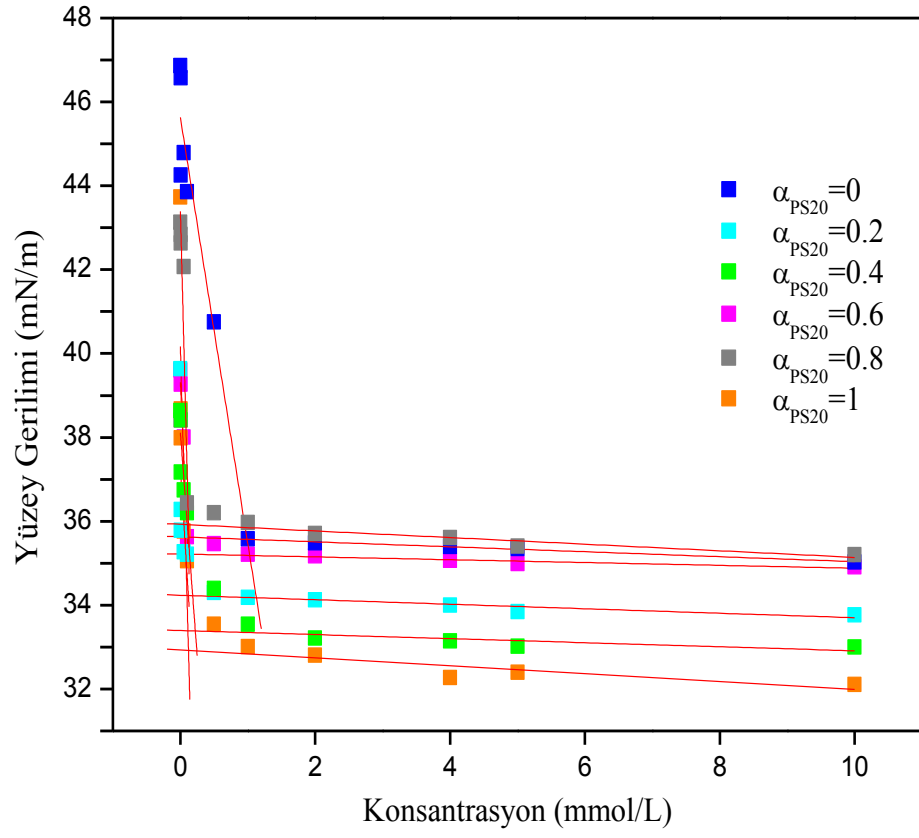
Şekil 4.1.16. 35 °C’ de % 10’luk bütanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.

Tablo 4.1.5. 40 °C’ de çeşitli alkol çözeltilerindeki Tween 20/CTAB mol kesri ve KMK değerleri.

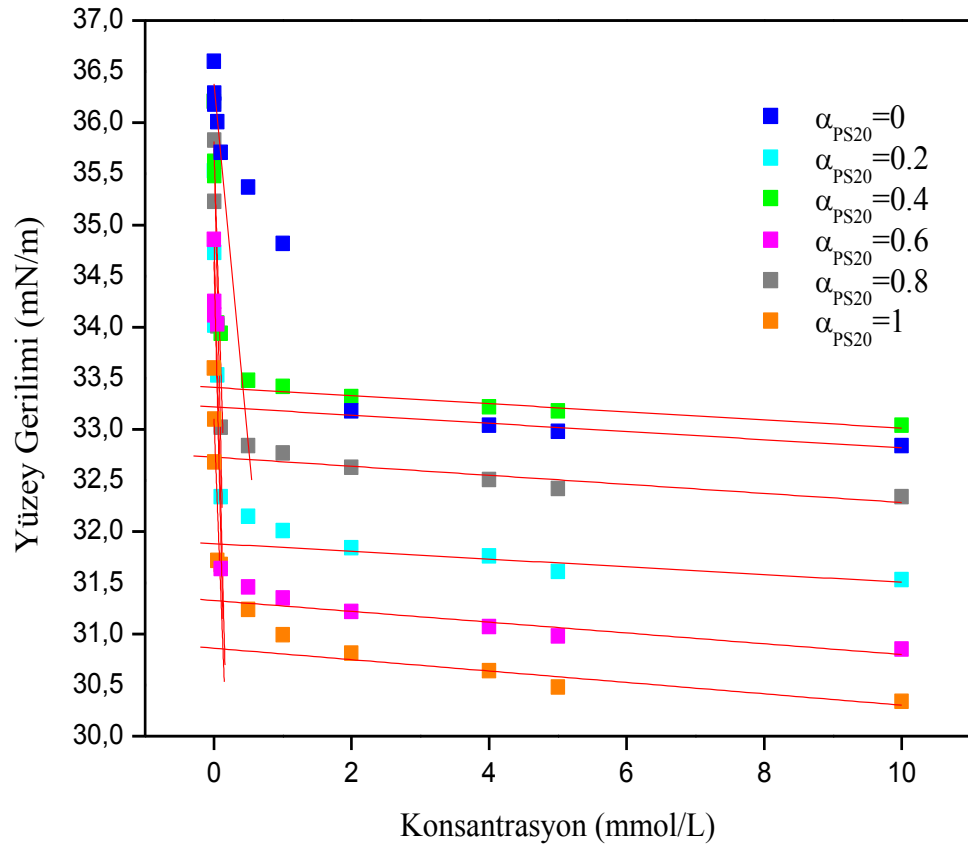
Tween20/CTAB	% 10’luk Metanol	%10’luk Etanol	%10’luk Propanol	%10’luk Bütanol
0	0.46	0.43	0.35	0.12
0.2	0.55	0.46	0.47	0.10
0.4	0.26	0.68	0.45	0.10
0.6	0.11	0.47	0.47	0.10
0.8	0.26	0.45	0.45	0.13
1.0	0.19	0.12	0.11	0.09



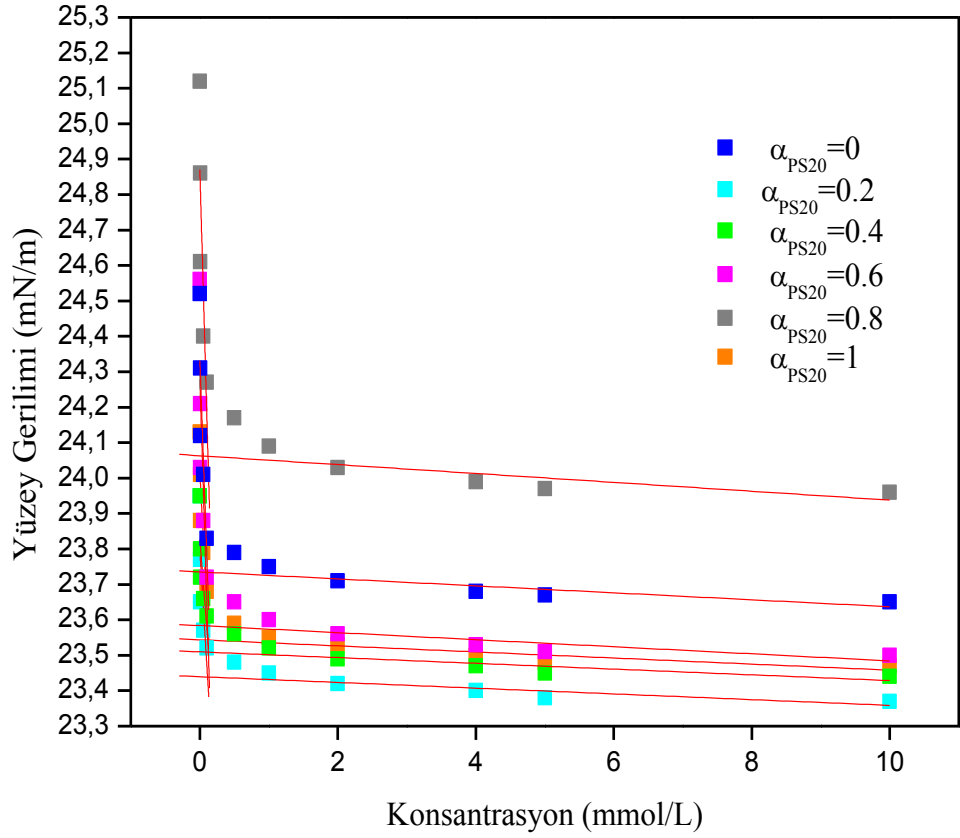
Şekil 4.1.17. 40 °C’de % 10’luk metanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



Şekil 4.1.18. 40 °C’de % 10’luk etanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



Şekil 4.1.19. 40 °C’de % 10’luk propanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.



Şekil 4.1.20. 40 °C’ de % 10’luk bütanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı yüzey gerilimi grafiği.

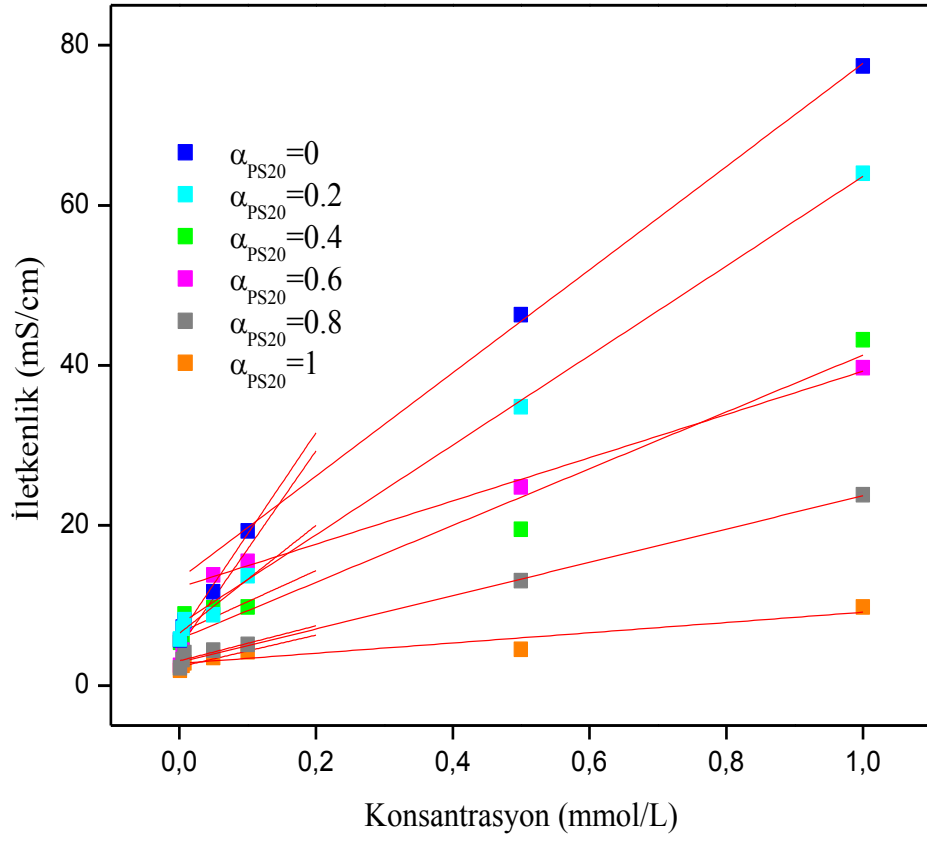
4.1.2. Surfaktant çözeltilerinin iletkenlik değerlerinin ölçülmesi

Çalışmada CTAB ve Tween 20’ nin farklı alkol çözeltileri ile 10^{-2} M konsantrasyonunda çözeltileri hazırlandı. Daha sonra belli sıcaklıkta çözeltiler seyreltilerek saf hallerinin ve belirli oranlardaki karışımlarının belli bir aralıkta iletkenlik ölçümleri yapıldı. Kullanılan sıcaklıklar 20, 25, 30, 35, 40 °C’ dir.

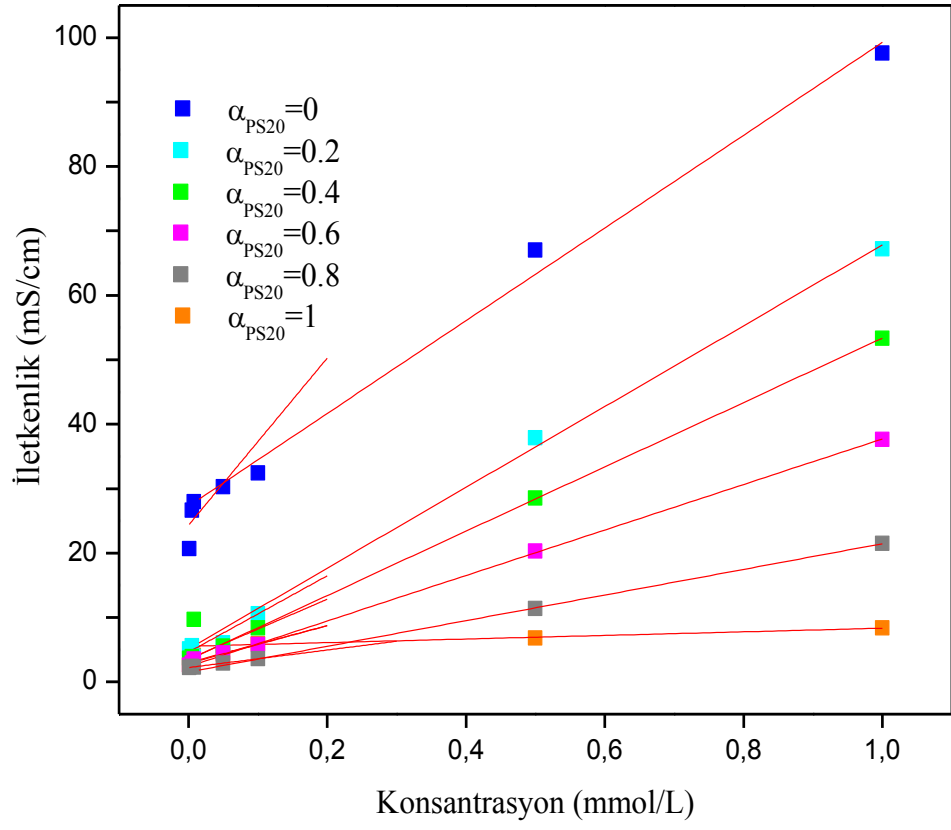
Ölçülen değerlerden yararlanarak çizilen grafikler Şekil 4.1.21-4.1.40’ da gösterilmiştir. Grafikten yararlanarak elde edilen kritik misel konsantrasyonu değerleri Tablo 4.1.6-4.1.10 arasında verilmiştir.

Tablo 4.1.6. 20 °C’ de çeşitli alkol çözeltilerindeki Tween 20 / CTAB mol kesri ve iletkenlik değerlerinden bulunan KMK değerleri.

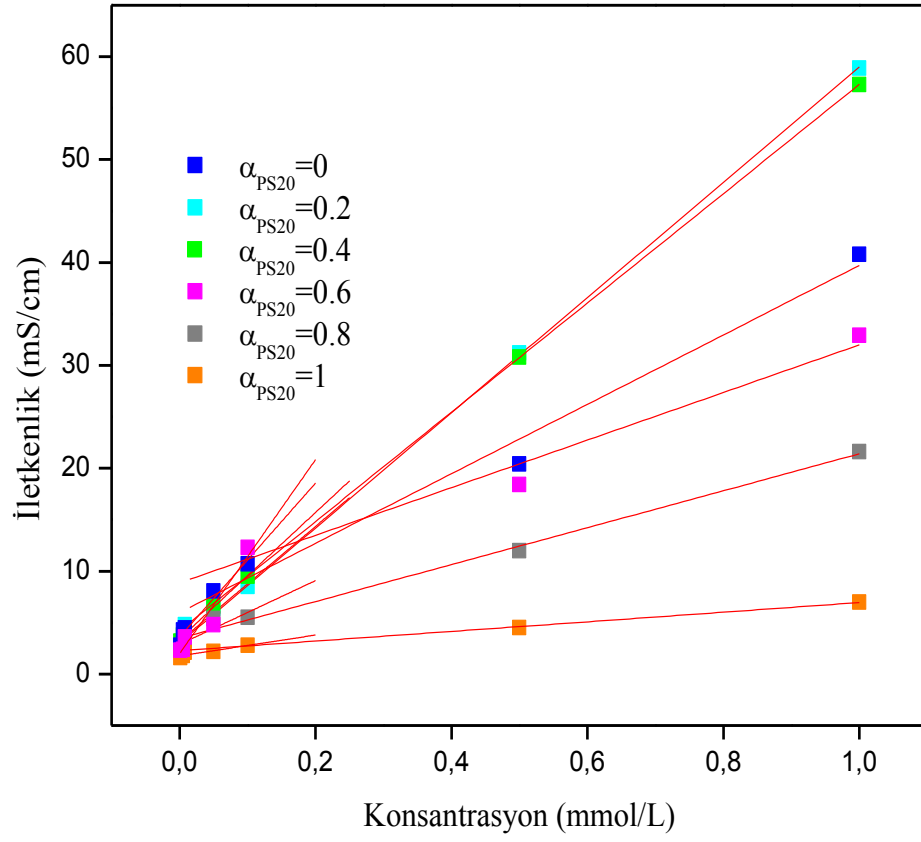
Tween 20/ CTAB	%10’luk Metanol	%10’luk Etanol	%10’luk Propanol	%10’luk Bütanol
0	0.58	0.45	0.49	0.15
0.2	0.45	0.47	0.45	0.10
0.4	0.20	0.68	0.45	0,10
0.6	0.11	0.47	0.47	0.10
0.8	0.28	0.46	0.40	0.13
1	0.10	0.10	0.10	0.09



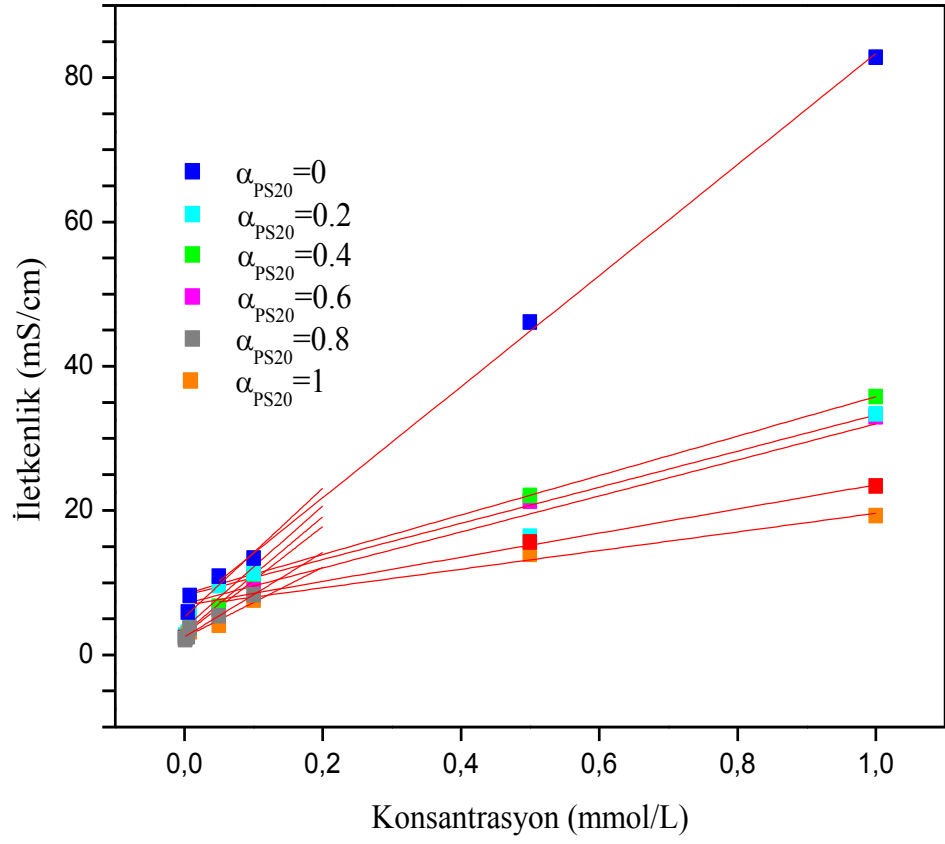
Şekil 4.1.21. 20 °C’de % 10’luk metanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



Şekil 4.1.22. 20 °C’de % 10’luk etanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



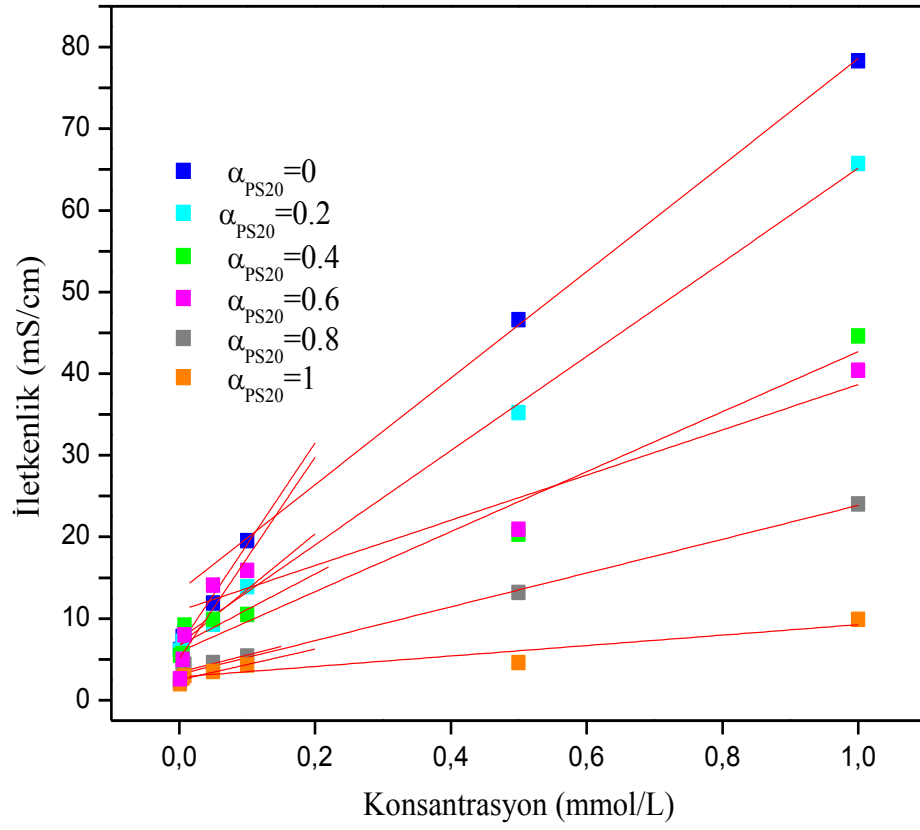
Şekil 4.1.23. 20 °C'de % 10'luk propanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



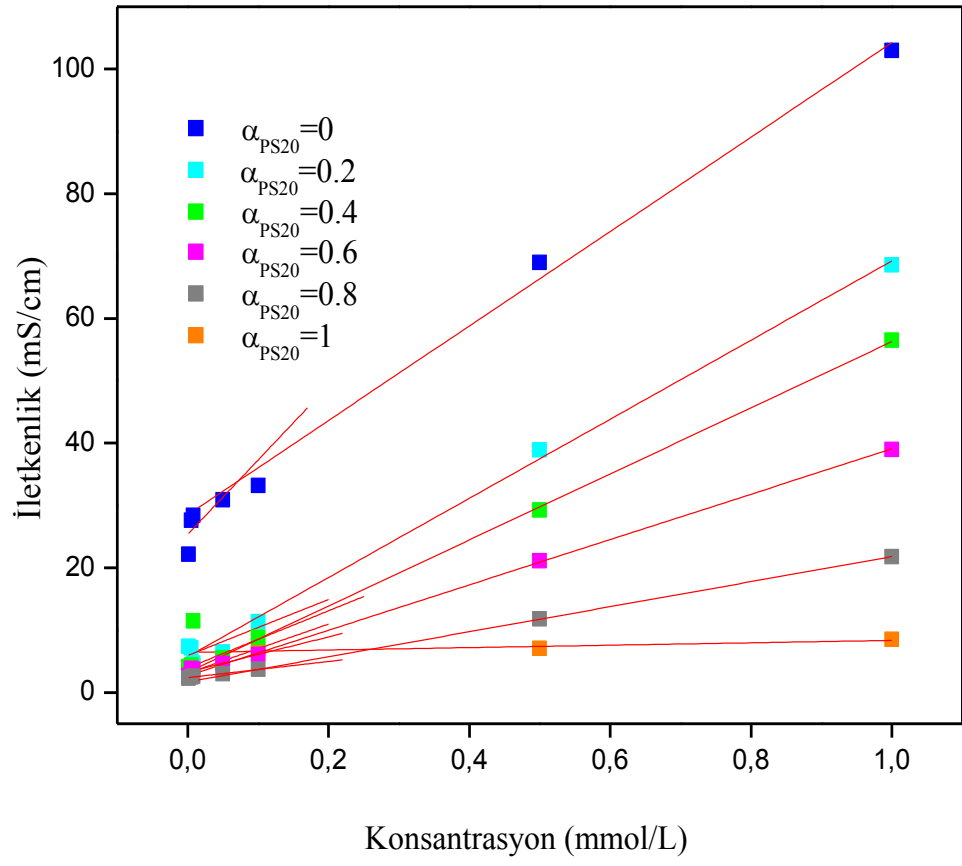
Şekil 4.1.24. 20 °C’de % 10’luk bütanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.

Tablo 4.1.7.. 25° C’ de çeşitli alkol çözeltililerindeki Tween 20 / CTAB mol kesri ve iletkenlik değerlerinden bulunan KMK değerleri.

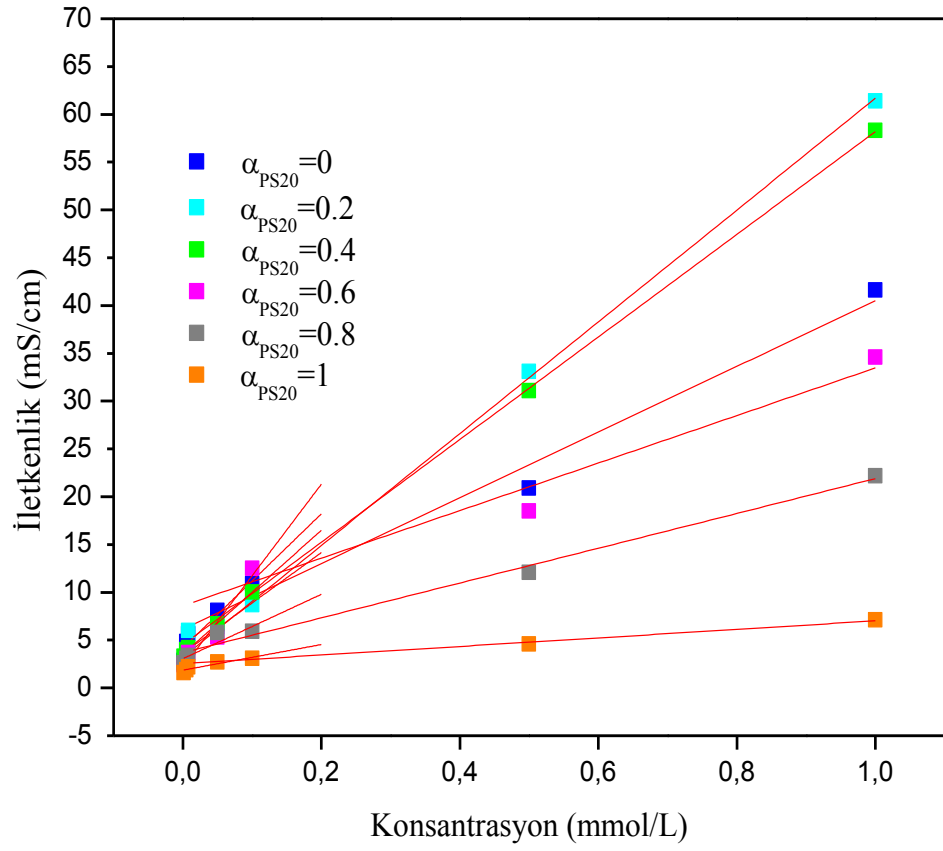
Tween 20/ CTAB	%10’luk Metanol	%10’luk Etanol	%10’luk Propanol	%10’luk Bütanol
0	0,50	0.37	0.25	0.22
0.2	0.52	0.49	0.44	0.07
0.4	0.10	0.49	0.33	0.07
0.6	0.19	0.39	0.10	0.08
0.8	0.168	0.07	0.06	0.08
1	0.17	0.46	0.49	0.25



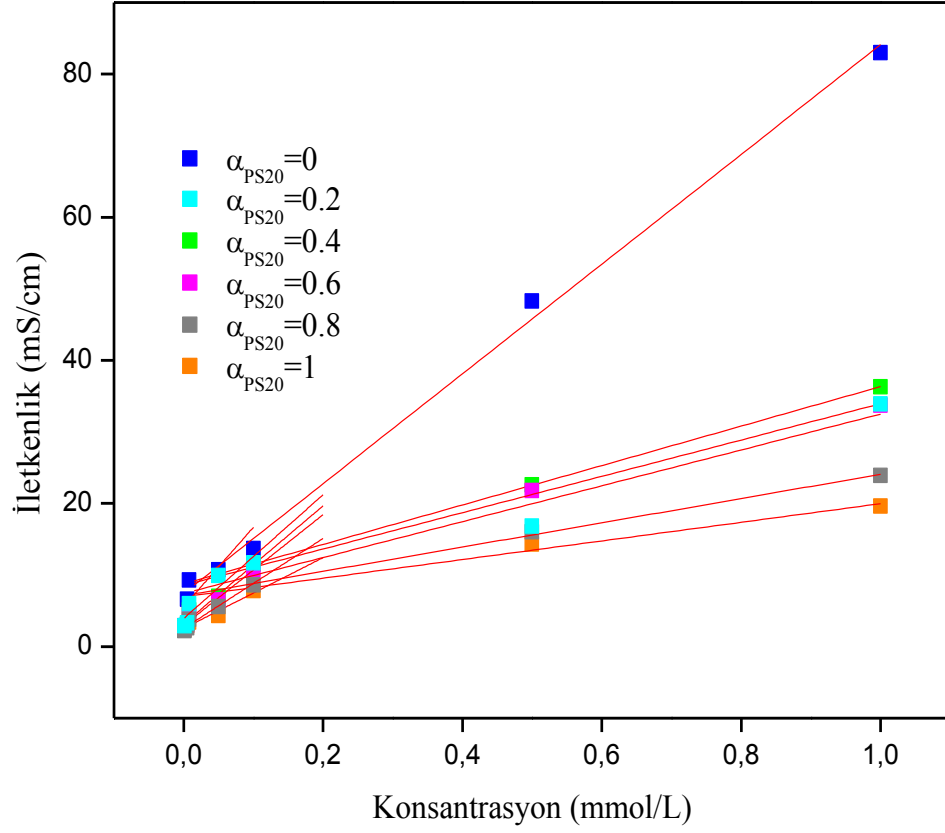
Şekil4.1.25. 25 °C’de % 10’luk metanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



Şekil 4.1.26. 25 °C’de % 10’luk etanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



Şekil 4.1.27. 25 °C’de % 10’luk propanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



Şekil 4.1.28. 25 °C'de % 10'luk bütanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.

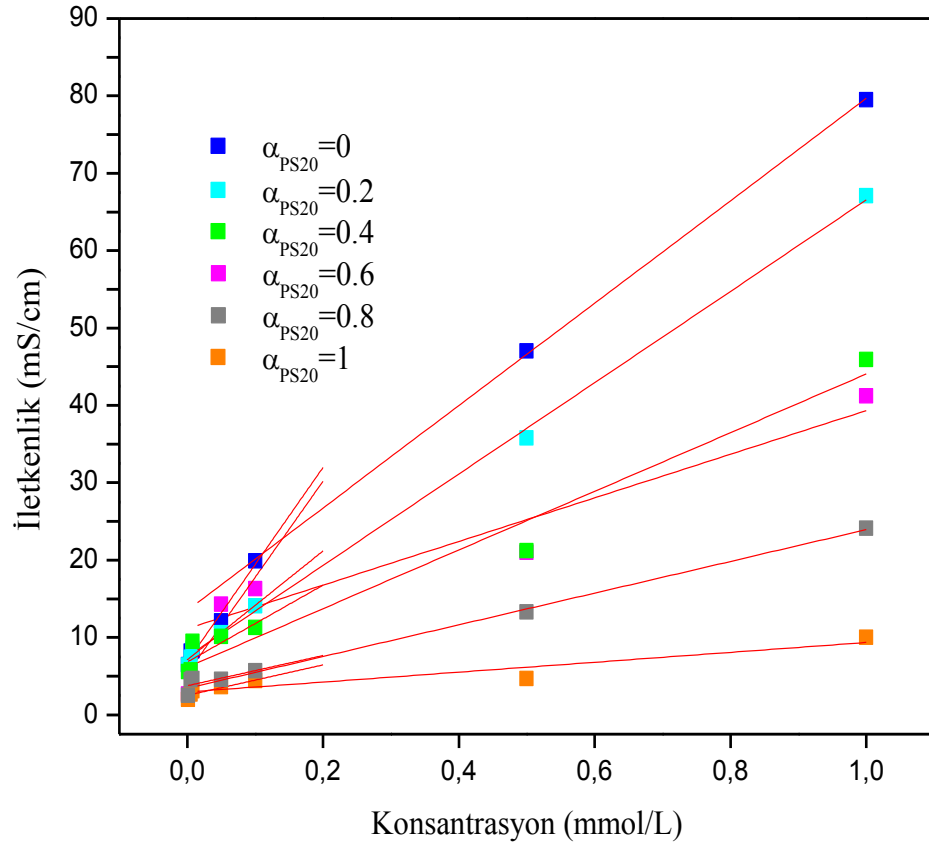
4.1.3. Surfaktant çözeltilerinin iletkenlik değerlerin ölçülmesi ve farklı alkol çözeltileri ile sıcaklığın etkisi

CTAB ve Tween 20' nin %10'luk metanol, etanol, propanol ve bütanol ile 1×10^{-2} M konsantrasyonda stok çözeltileri hazırlandı. Daha sonra bu stok çözeltilerden farklı alkol çözeltileri ile seyreltilerek yeni çözeltiler hazırlandı. CTAB ve Tween 20' nin saf ve farklı oranda karıştırılmış çözeltileri 20, 25, 30, 35 ve 40 °C sıcaklıklarda termal dengeye getirildikten sonra iletkenlik ölçümleri alındı.

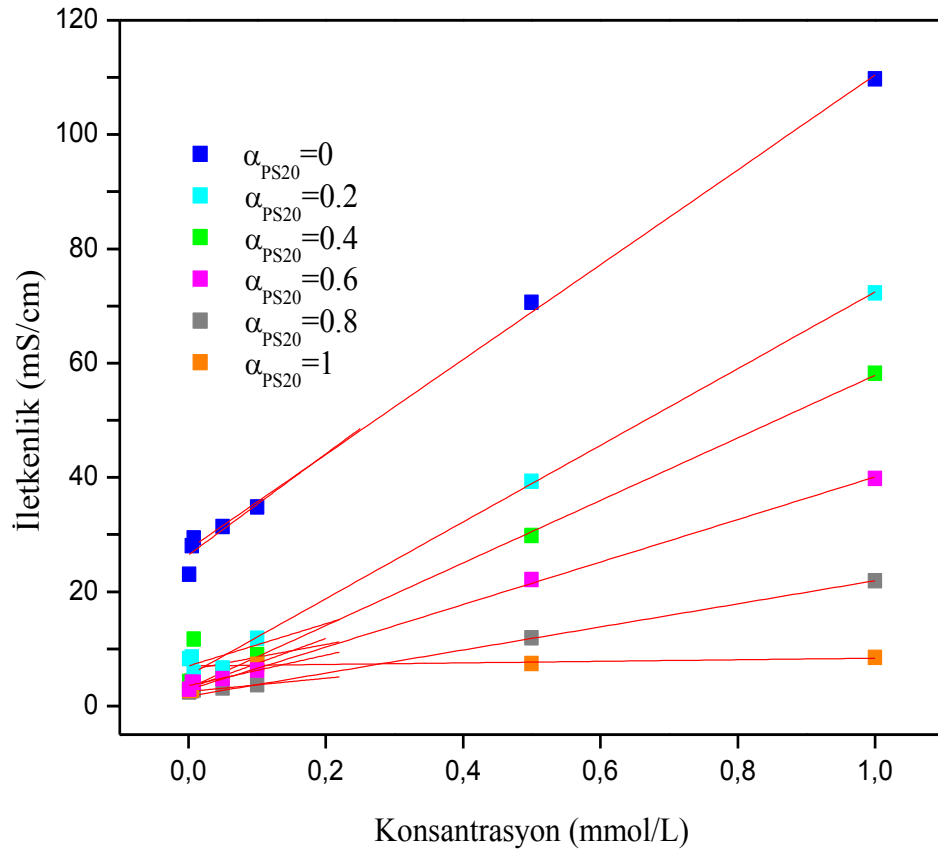
Ölçülen değerlere göre çizilen grafikler Şekil 4.1.21-4.1.40 arasında gösterildi. Bu grafiklerden yararlanılarak bulunan kritik misel konsantrasyonları Tablo 4.1.6-4.1.10' da gösterildi.

Tablo 4.1.8. 30 °C’ de çeşitli alkol çözeltililerindeki Tween 20 / CTAB mol kesri ve iletkenlik değerlerinden bulunan KMK değerleri.

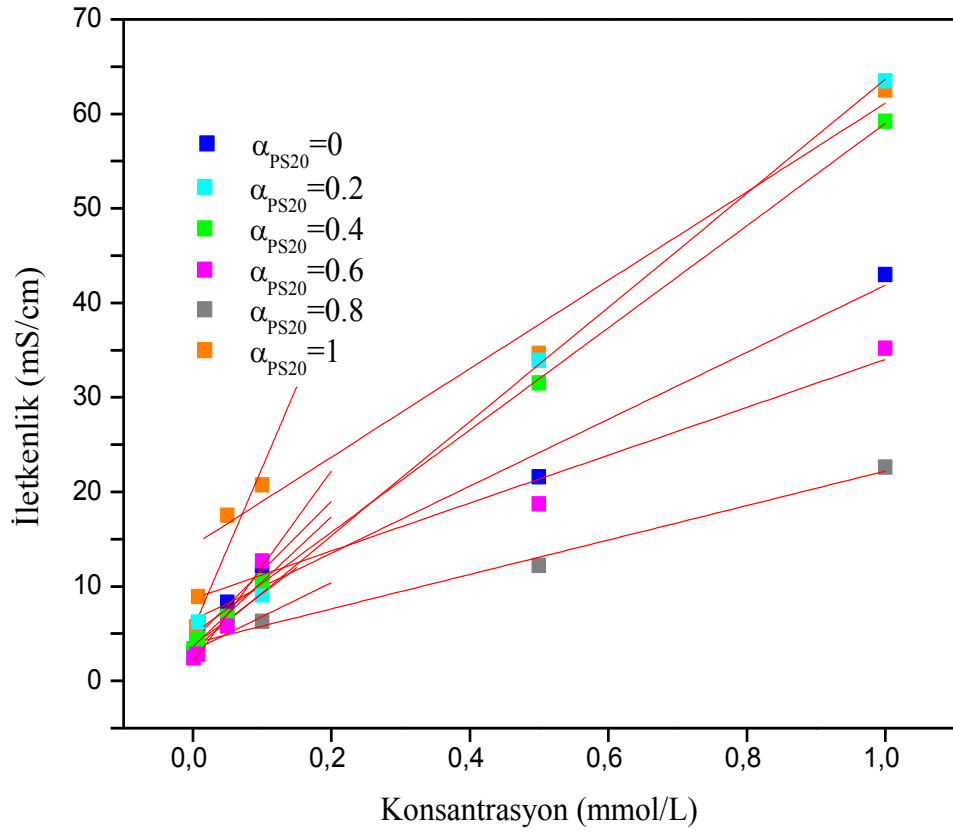
Tween 20/ CTAB	%10’luk Metanol	%10’luk Etanol	%10’luk Propanol	%10’luk Bütanol
0	0.54	0.40	0.65	0.17
0.2	0.45	0.43	0.40	0.07
0.4	0.27	0.10	0.38	0.10
0.6	0.21	0.41	0.50	0.11
0.8	0.07	0.09	0.05	0.08
1	0.05	0.08	0.08	0.08



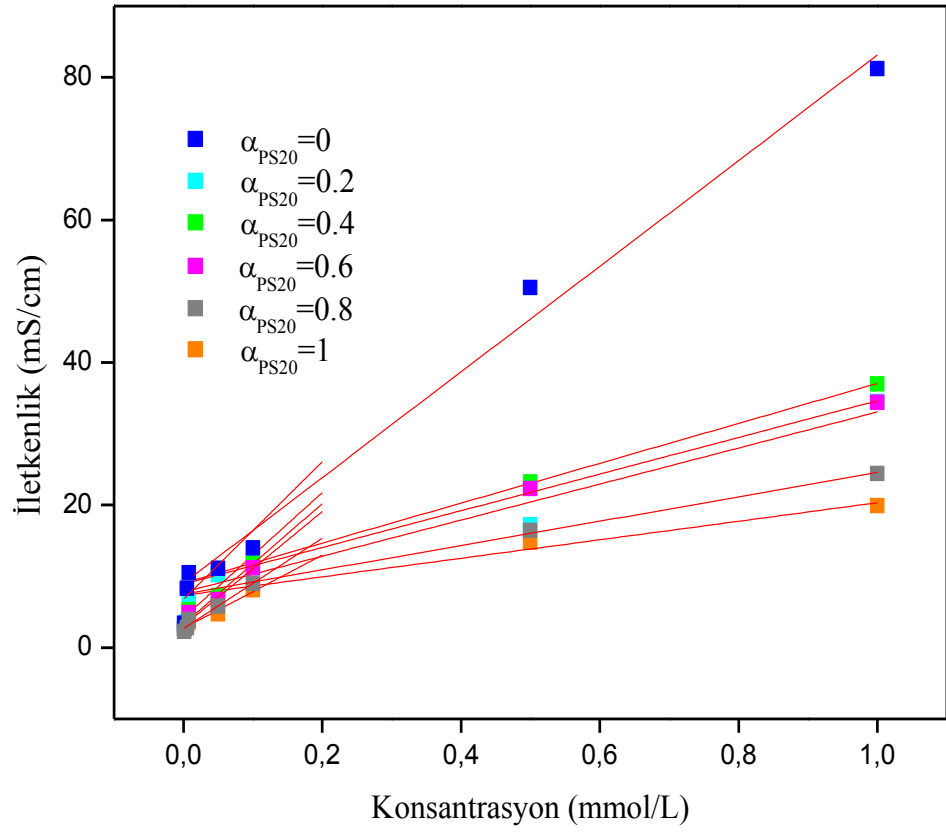
Şekil 4.1.29. 30 °C’de % 10’luk metanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



Şekil 4.1.30. 30 °C’de % 10’luk etanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



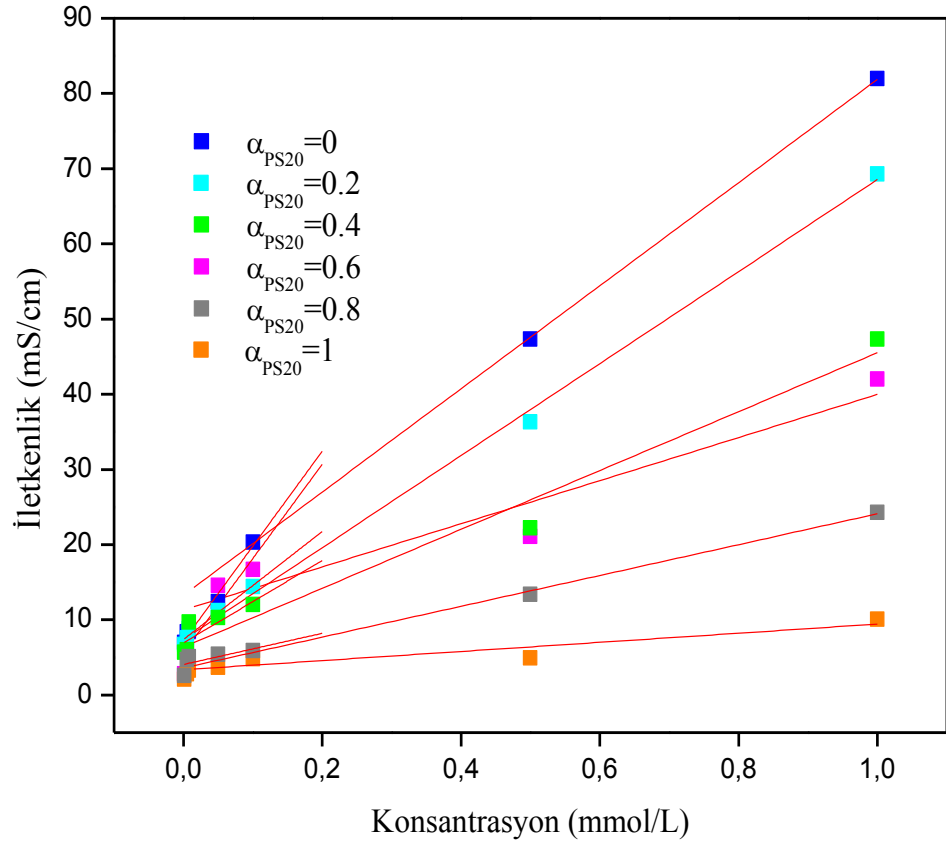
Şekil 4.1.31. 30 °C’de % 10’luk propanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



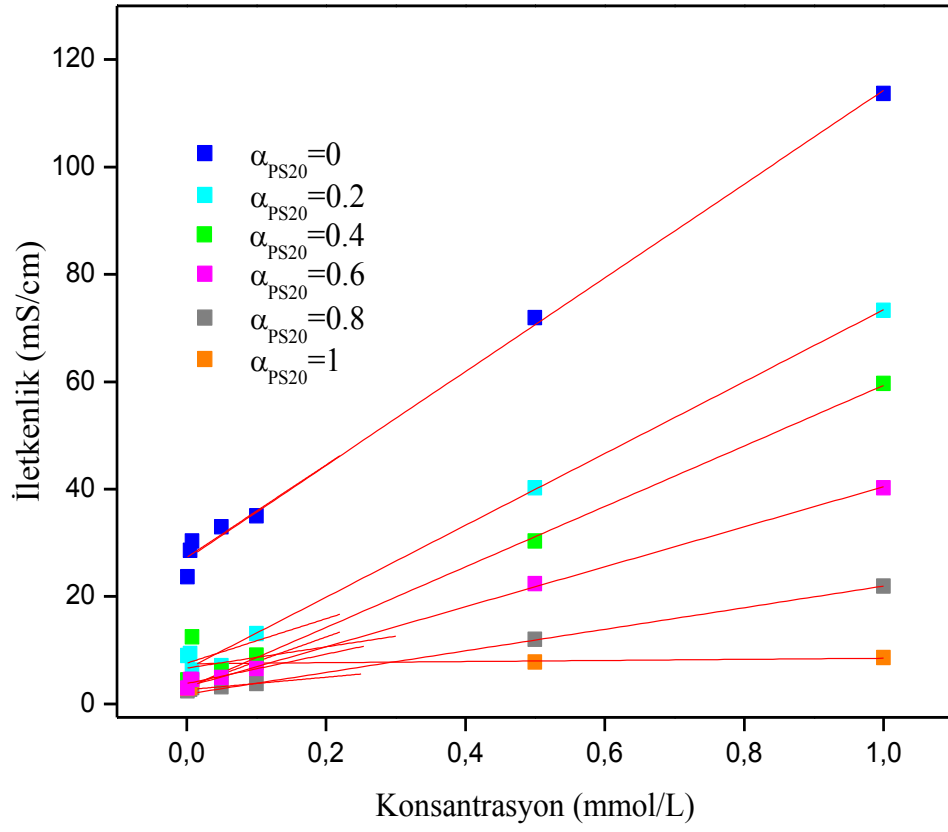
Şekil 4.1.32. 30 °C’de % 10’luk bütanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.

Tablo 4.1.9. 35 °C’ de çeşitli alkol çözeltililerindeki Tween 20 / CTAB mol kesri ve iletkenlik değerlerinden bulunan KMK değerleri.

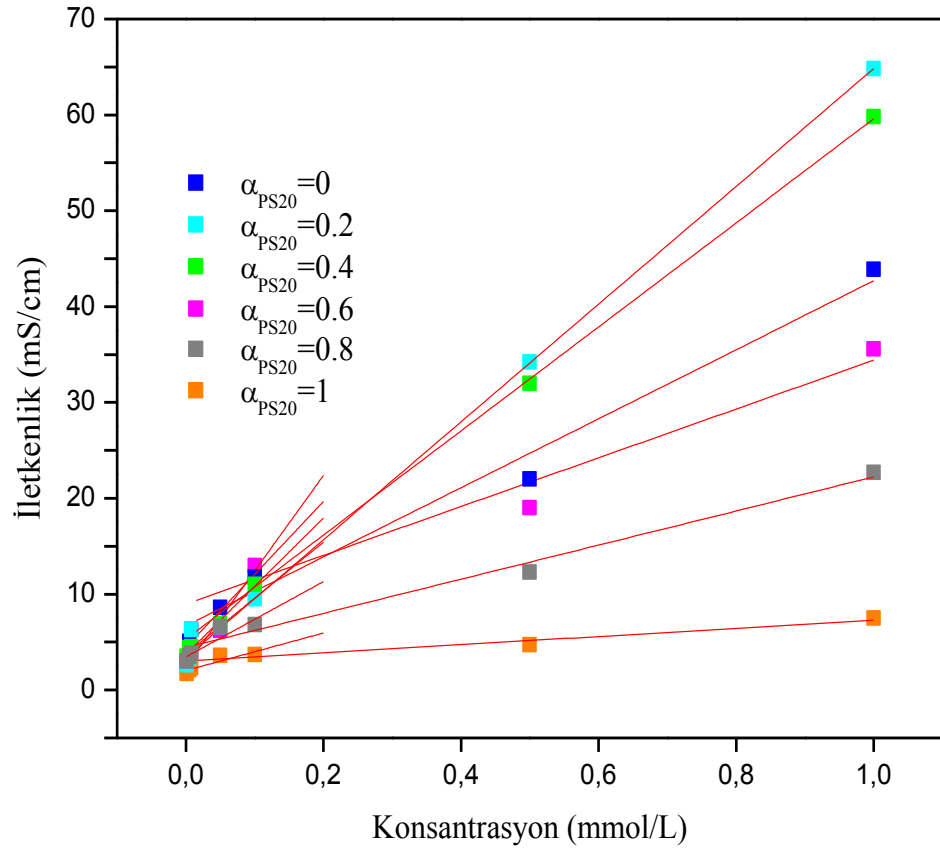
Tween 20/ CTAB	%10’luk Metanol	%10’luk Etanol	%10’luk Propanol	%10’luk Bütanol
0	0.54	0.39	0.54	0.19
0.2	0.45	0.47	0.49	0.07
0.4	0.49	0.40	0.29	0.10
0.6	0.06	0.41	0.47	0.10
0.8	0.03	0.37	0.15	0.10
1	0.10	0.38	0.37	0.36



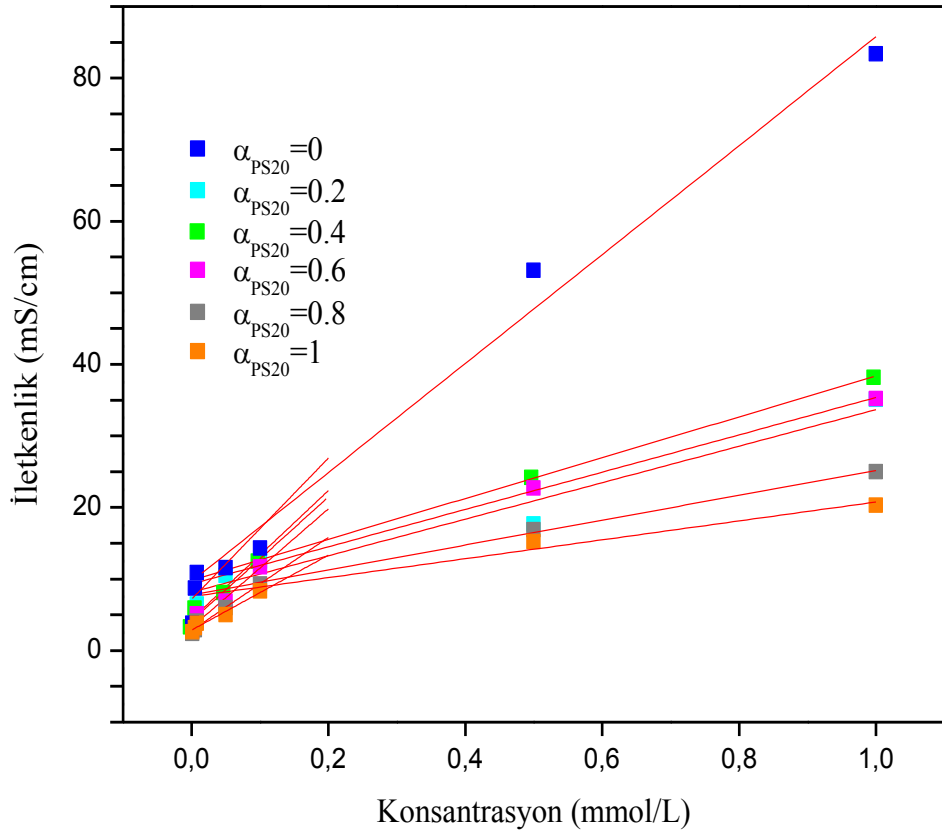
Şekil 4.1.33. 35 °C’de % 10’luk metanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



Şekil 4.1.34. 35 °C’de % 10’luk etanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



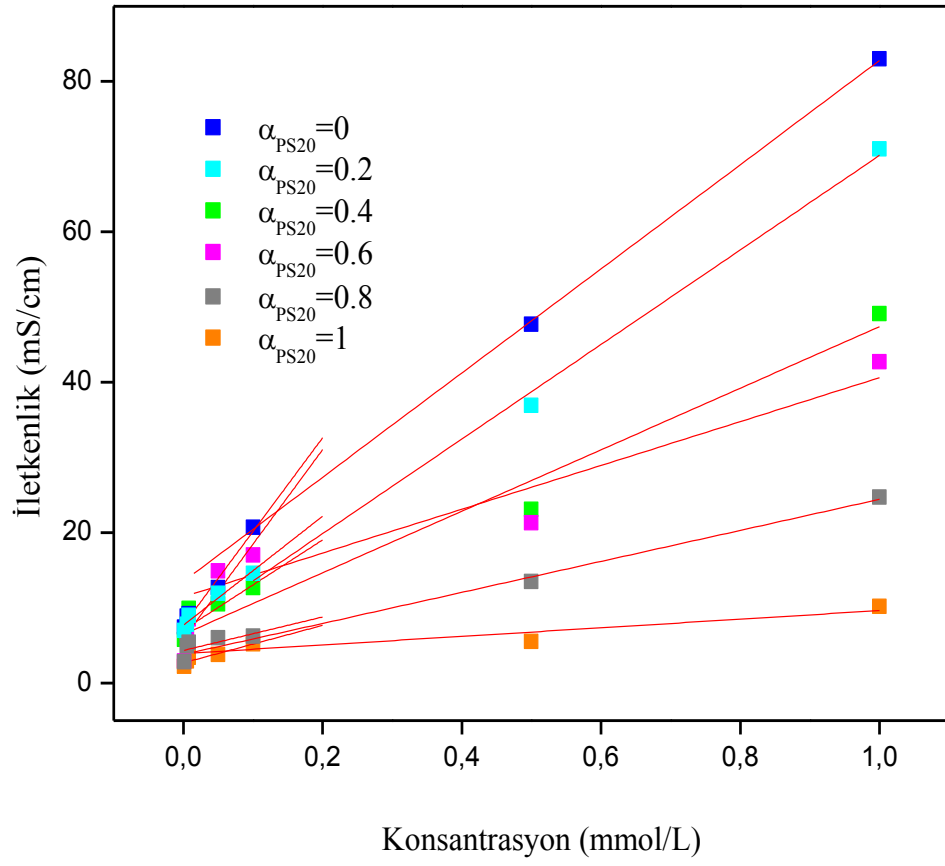
Şekil 4.1.35. 35 °C’de %10’luk propanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



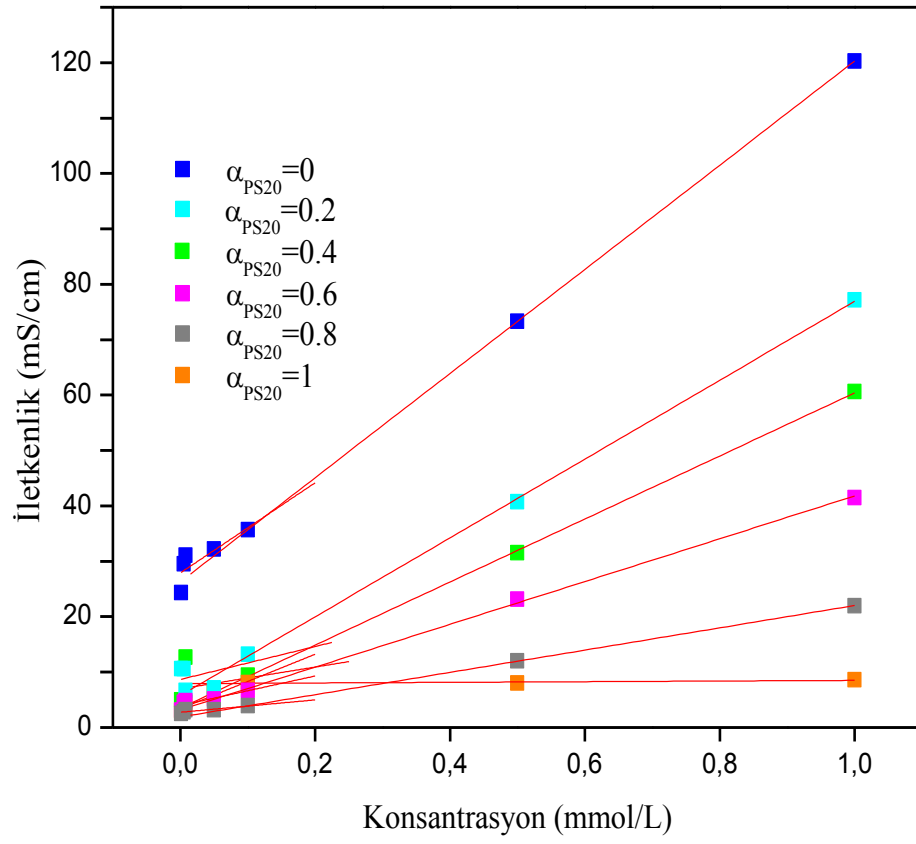
Şekil 4.1 36. 35 °C’de % 10’luk bütanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.

Tablo 4.1.10. 40 °C’ de çeşitli alkol çözeltililerindeki Tween 20 / CTAB mol kesri ve iletkenlik değerlerinden bulunan KMK değerleri.

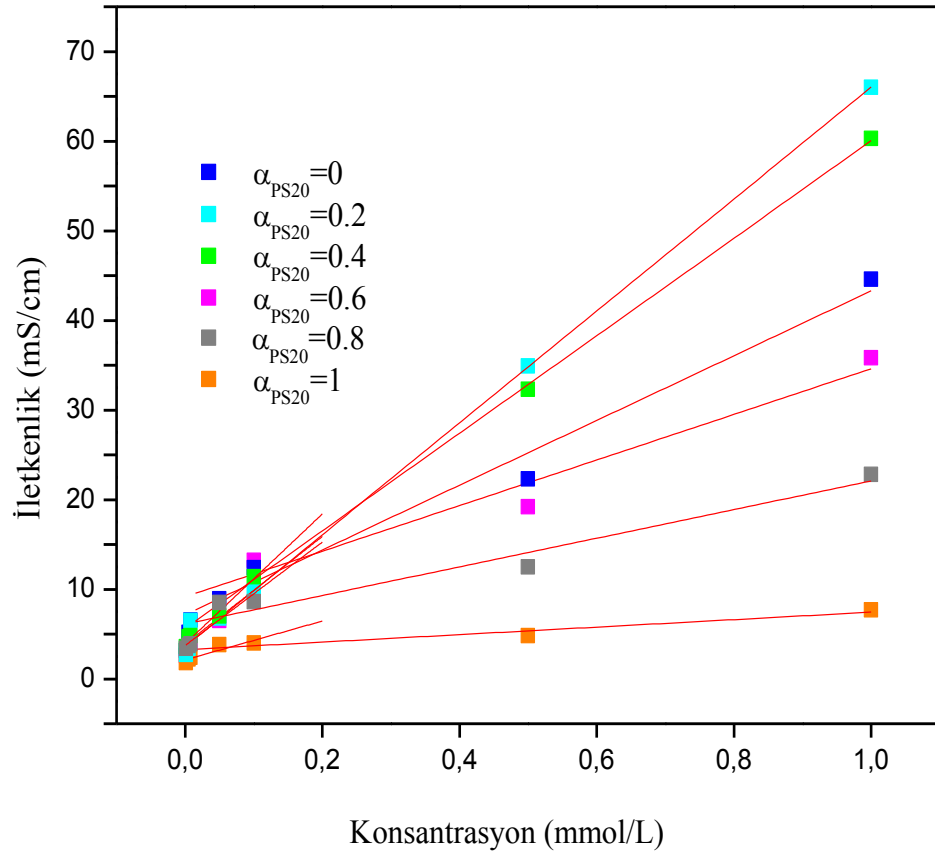
Tween 20/ CTAB	%10’luk Metanol	%10’luk Etanol	%10’luk Propanol	%10’luk Bütanol
0	0.58	0.45	0.49	0.15
0.2	0.45	0.47	0.45	0.10
0.4	0.20	0.68	0.45	0,10
0.6	0.11	0.47	0.47	0.10
0.8	0.28	0.46	0.40	0.13
1	0.10	0.10	0.10	0.09



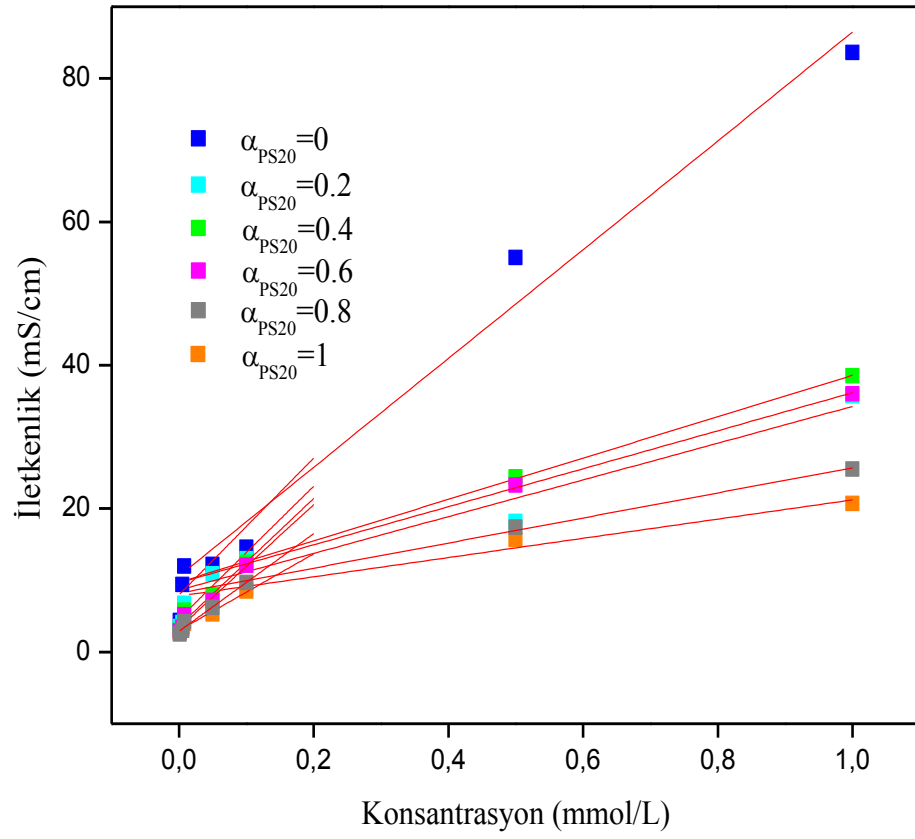
Şekil 4.1.37. 40 °C’de %10’luk metanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



Şekil 4.1.38. 40 °C’de %10’luk etanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



Şekil 4.1.39. 40 °C’de %10’luk propanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.



Şekil 4.1.40. 40 °C’de %10’luk bütanol çözeltisi ile hazırlanmış Tween 20/CTAB surfaktant karışımının farklı mol fraksiyonu için konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği.

BÖLÜM-5-

SONUÇLAR

Fig. 1-10'da gösterildiği gibi, 20, 25, 30, 35 ve 40 °C'de, hazırladığımız surfaktant çözeltilerinin yüzey gerilimleri ve iletkenlikleri ölçüldü. Tween 20/CTAB ikili karışımlarının farklı kombinasyonları için, farklı alkol çözeltilerinde, kritik misel konsantrasyonu değerleri yüzey gerilimi-surfaktant konsantrasyonu ve iletkenlik-surfaktant konsantrasyonu arasında çizilen grafikler yardımı ile çalıştığımız beş farklı sıcaklık değeri için tayin edildi.

Surfaktantları düşük konsantrasyonda hazırlanan çözeltilerinin konsantrasyonları artırılacak olursa, serbest enerjileri artar. Bu enerjiyi azaltmak, ya miseller oluşturma, ya dimerler oluşturma ya da iç yüzeye adsorbe olma yoluyla olur. Misel oluşumunun fark edildiği konsantrasyon, miselleşme yani surfaktantın ara yüzey enerjisini azaltarak adsorplanması olayıdır.

Yeterli miktarda surfaktant çözeltide çözündüğünde, yüzey gerilimi, hidrokarbonlardaki çözünürlük, iletkenlik gibi çözelti özelliklerinden bazıları önemli ölçüde değişir. Bu değişimlerin gözlenmeye başladığı minimum surfaktan konsantrasyonuna 'kritik misel konsantrasyonu (kmk)' denir. Kritik misel konsantrasyonunun altında surfaktantlar su molekülleri ile çevrilmiş birimlere, üzerinde ise misel formuna dönüşür.

Bulunan kritik misel konsantrasyonu değerleri Tablo 1-10 'da verildi. Bu kritik misel konsantrasyonu değerleri incelendiğinde noniyonik surfaktant olan Tween 20' ın kritik misel konsantrasyonu değerinin iyonik surfaktantlardan daha düşük olduğu görülmektedir. Bu da çalışılan noniyonik surfaktant çözeltisinde misellerin daha düşük konsantrasyonda oluştuğunu açıklar. Noniyonik surfaktantlar benzer hidrokarbon zincirli bunların karşıt iyonik kısımlarından daha yüksek agregasyon sayısına sahiptir.

Aynı zamanda bu tablolarda yer alan değerler yardımı ile, yüzey gerilimi ve iletkenlik ölçümü yöntemi ile elde edilen saf katyonik ve noniyonik surfaktantlar için bulunan kritik misel konsantrasyonu değerlerinin daha önce Ghosh, Ghosh and Moulik

ve Moulik and Ghosh tarafından daha önce yapılmış olan çalışmalarla uyumlu olduğu gözlemlendi.(30-32) Her iki yöntem yardımı ile elde edilen değerler karşılaştırıldığında, elde edilen kritik misel konsantrasyonu değerlerinin birbiri ile yakın değerler olduğu gözlemlendi.

Tween 20/CTAB ikili karışımının kritik misel konsantrasyonu değeri, Tween 20'nin CTAB çözeltisine ilave edilmesi ile başlangıçta, sinerjizm göstererek azalır. Yani karışımın kritik misel konsantrasyonu, karışımında mevcut surfaktantların bireysel kritik misel konsantrasyonundan daha düşüktür. Alagavo ve çalışma arkadaşlarının dimerik anyonik ve noniyonik surfaktant karışımı ile yaptığı araştırmadaki sonuçlarla uyumlu olarak kritik misel konsantrasyonu için benzer azalma gözlemlendi.(17)

Çeşitli noniyonik surfaktantlar ile Setil piridinyum klorürün ikili karışımları durumunda olduğu gibi, PS40/Polyoxyethylene (10) cetyl ether karışımı için Moya vd., Almgren vd., Zana vd. ve Maelstaf tarafından gerçekleştirilen benzer çalışmalara rastlanmıştır.(18–20) Alkol moleküllerinin hidrofobik davranışı ile ortaya çıkan hidrofobik etki aynı zamanda miselleşmeyi meydana getirir. Alkolün hidrokarbon zincir uzunluğu arttıkça miselleşme artar. Bu durum, alkol serilerinde karbon atom sayısı arttıkça, kritik misel konsantrasyonundaki gittikçe artan düşmeyi açıklar.

Daha önce Schick tarafından polioksietilen ve n- dodekanolle yapılan çalışmada, sıcaklığın düşmesi ile kritik misel konsantrasyonu değerlerinin arttığı gözlemlendi. Bizim yaptığımız çalışmada bulduğumuz sonuçlar bu literatürdeki ile uyumludur. Misel oluşumunun incelenmesinde kmk değerlerinin kullanılması zorunludur. Örneğin, sıcaklıkla kmk değişimi, surfaktant self-assosiyasyonunun termodinamik veri ve bilgisini elde etmemizi sağlar.

Bizim ölçtüğümüz iletkenlik değerlerinin sıcaklıkla düzenli bir artış gösterdiği gözlemlendi. Bunun sebebi, molekül içindeki termal enerjideki artmanın olduğu daha önce Williams vd. tarafından gerçekleştirilen çalışmalarla belirlenmiştir.

Alkol karbon sayısı arttıkça, kritik misel konsantrasyonu değerleri azalır. Bizim bulduğumuz sonuçlar, daha önce Mukerjee ve Cardinal ile Alargova vd.yapılmış çalışmalarla uyumludur. 21–22 Figür 1-10 'de gösterildiği gibi, bulunan kritik misel

konsantrasyonu değerleri metanol, etanol, propanol ve bütanolün sabit konsantrasyonda sıcaklığının arttırılması ile artar. Belirli sıcaklık ve belirli alkol konsantrasyonunda alkol karbon sayısının artması ile azalır.

Noniyonik surfaktantların kritik misel konsantrasyonu değerleri, surfaktant moleküllerinin hem lipofilik hem de liyofilik kısımlarının uzunluğuna bağlıdır. Kritik misel konsantrasyonu karışık hidrofilik grup için hidrofobik kısmın zincir uzunluğunun artması ile azalır.

Bu çalışmada kullandığımız alkollerin farklı zincir uzunluğuna sahip olması nedeniyle moleküller arası etkileşimlerin farklı yapısal etkileşimleri sayesinde, alkollerin hidrokarbon zincir uzunluğu arttıkça kritik misel konsantrasyonunun azaldığı gözlemlendi. Daha önce Ghosh vd. tarafından yapılmış olan çalışmalarla uyumlu olarak noniyonik surfaktant mol fraksiyonunun artması ile de kritik misel konsantrasyonu azaldığı gözlemlendi. 23

Bu incelemede, karışık surfaktant sistemlerinin farklı kombinasyon ve sıcaklıklar için kritik misel konsantrasyonu değerinin bulunması, karışımların davranışının nasıl olduğunu netleştirmede bize yardımcı oldu. Ayrıca kritik misel konsantrasyonu değerinin bulunması faz dengesini oluşturmada en iyi kompozisyonun ne olduğunu belirlememizde de yardımcı olur.

KAYNAKLAR

- Shiloach, A., Blanckshtein, D., 1998, Measurement and prediction of ionic/nonionic mixed micelle formation and growth, *Langmuir*, 14, 7166-7182.
- Stead J. A., Taylor H., 1969, Some solution properties of certain surface-active N-alkylpyridinium halides: I. Effect of temperature on the critical micelle concentrations, *J. Colloid Interface Sci.*, 30, 482-488.
- Swanson-Vethamuthu, M., Dubin, P. L., Almgren, M., Li, Y., 1997, Cryo-TEM of polyelectrolyte-micelle complexes, *J. Colloidal Interface Sci.*, 186, 414-419.
- Yamaguchi, S., 1998, Correlation between the mixing ratio of surfactants and the water/oil ratio in middle microemulsions in water/mixed surfactant/hydrocarbon systems, *Langmuir*, 14, 7183-7188.
- Yoshida, K., Dubin, P. L., 1999, Complex formation between polyacrylic acid and cationic:nonionic mixed micelles: effect of pH on electrostatic interaction and hydrogen bonding, *Colloidals Surf. A*, 147, 161-167.
- Arai, T., Takasugi, K., Esumi, K., 1998, Mixed micellar properties of nonionic saccharide and anionic fluorocarbon surfactants in aqueous solution, *J. Colloidal Interface Sci.*, 197, 94-100.
- Asakawa, T., Johten, K., Miyagishi, S., Nishida, M., 1985, Group contribution model of mixed micellization. 1. prediction of critical micelle concentration in mixtures, *Langmuir*, 1, 347-351.
- Becher, P., Schick, M. J., Ed.; Marcel Dekker, 1967, In *Nonionic Surfactants*, New York, Chapter 5. Brinkmann U, Neumann E, Robinson BH, 1998, 7
- Thermodynamics and kinetics of vesicle to mixed micelle transitions of sodium tridecyl-6-benzene-sulfonate/ sodium dodecyl sulfate surfactant systems, *J Chem Soc Faraday Trans 94(9)*:1281-1285.
- Chen, L. J., Lin, S. Y., Huang, C. C., Chen, E. C. 1998, Temperature dependence of critical micelle concentration of polyoxyethylenated non-ionic surfactants, *Colloids an Surfaces A*, 135:175-181.

Moulik, S. P., Haque, M.E., Jana, P.K., and Das, A.R.,1996, Micellar Properties of Cationic Surfactants in Pure and Mixed States, *J. Phys. Chem.*, 100(2):701-708.

Morris, K., Jhonson, C. S. Jr., 1994, Polymer-induced non-Newtonian to Newtonian transition in the viscoelastic CTAB/Sodium salicylate/water system as studied by diffusion-ordered 2D NMR, *J. Phys. Chem.*, 98, 603-608.

Palous, J.L., Turmine, M., Letellier, P.,1998, Mixtures of nonionic and ionic surfactants: determination of mixed micelle composition using cross-differentiation relations, *J. Phys. Chem. B.* 102, 5886-5890.

Rosen, M., Murphy, D., 1986, Synergism in binary mixtures of surfactants: V. two-phase liquid- liquid systems at low surfactant concentrations, *J. Colloidal Interface Sci.*,110,1:224-236

Rosen., M. J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Wiley–Interscience, New York (1989) p. 67.

Ghosh S., 2001, Surface chemical and micellar properties of binary and ternary surfactant mixtures (Cetyl pyridinium chloride, Tween-40, and Brij-56) in an aqueous medium, *J. Colloid Interface Sci.*, 244:128-138.

Ghosh, S., Moulik, S.P., 1998, Interfacial and micellization behaviors of binary and ternary mixtures of amphiphiles (Tween-20, Brij-35, and Sodium dodecyl sulfate) in aqueous medium., *J. Colloid Interface Sci.*, 208:357-366.

Hamdan Suhaimi, Anuar Kassim and Laili Che Rose, 1992, Micellization in a Mixed Soap System, *Pertanika*, 15 (3):251-254.

Hikota, T., Meguro, K., 1975, Effect of position of ester group and temperature on critical micelle concentration of ester containing surfactants, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 52, 10:419-422.

Esaka, Y., Tanaka, K., Uno, B., Goto, M., Kano, A.,1997, Sodium dodecyl sulfate-Tween 20 mixed micellar electrokinetic chromatography for separation of hydrophobic cations: application to adrenaline and its precursors, *Anal. Chem.*, 69, 1332-1338.

Esumi, K., Miyazaki, M., Arai, T., Koide, Y., 1998, Mixed micellar properties of a cationic gemini surfactant and a nonionic surfactant, *Colloidals Surf. A.*, 135, 117-122.

Flockhart B.D.,1971, The effect of temperature on the critical micelle concentration of some paraffin-chain salts, *Journal of Colloid Science*, 16, 5:484-492.

Garamus, V. M., 1997, Study of mixed micelles with varying temperature by small-angle neutron scattering, *Langmuir*, 13, 6388-6392.

Griffiths, P. C., Stilbs, P., Paulsen, K., Howe, A. M., Pitt, A. R., 1997, FT-PGSE NMR study of mixed micellization of an anionic and a sugar-based nonionic surfactant, *J. Phys. Chem. B*, 101, 915-918.

Hill, R. M. In *Mixed Surfactant System*; Ogino, K., Abe, M., Eds.; Surfactant Science Series ; Dekker: New York, 1993; Chap. II.

Khatua P.K., Ghosh S. Ghosh S.K., Bhattazharya S.C., 2004, Characterization of binary surfactant mixtures (Cetylpyridinium chloride and Tween 60) in aqueous medium, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25, 6:741-748

Leoni O., Palmieri S., Lattanzio V., Sumere C.F.V., 1990, Polyphenol oxidase from artichoke (*Cynara scolymus* L.), *Food Chemistry*, 38, 27-39.

Lim, Y. Y., Lim, K. H., 1997, Interaction of aqueous solutions of a surface active copper(II) complex with several common surfactants, *J. Colloidal Interface Sci.*, 196, 116-119.

López-Díaz D., Velázquez M. M., 2007, Variation of the Critical Micelle Concentration with Surfactant Structure: A Simple Method To Analyze the Role of Attractive–Repulsive Forces on Micellar Association, *The Chemical Educator*, 12, 5.

Moulik, S. P., Ghosh, S., 1997, Surface chemical and micellization behaviours of binary and ternary mixtures of amphiphiles (Triton X-100, Tween-80 and CTAB) in aqueous medium, *Journal of Molecular Liquids*, 72:145-161.

Ghosh S (2001) Surface chemical and micellar properties of binary and ternary surfactant mixtures (Cetyl Pyridinium)

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında İstanbul Bakırköy’de doğdum. İlköğretim ve lise eğitimimi İstanbul’da tamamladıktan sonra 2005 yılında Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü’ne girdim ve 2009 yılında mezun oldum. Aynı yıl yine Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Fizikokimya alanında yüksek lisans öğretimime başladım.

Gökhan ACAR