

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

**MİKROEMÜLSİYON ÇÖZELTİLERİNİN FİZİKSEL
ÖZELLİKLERİ, POLİMER – SURFAKTANT ETKİLEŞİMLERİ**

SELİN TÜFEKÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Danışman
Doç. Dr. Yüksel BAYRAK**

EDİRNE 2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TABLolar DİZİNİ.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Yüzey aktif maddeler.....	3
2.2. Yüzey Aktivite ve Yüzey Aktif Maddeler.....	4
2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Karakteristik Özellikleri.....	5
2.3.1. Sürfaktantlar.....	5
2.3.2. Sürfaktant-Polimer Etkileşimi.....	9
2.4. Misel Oluşumunun Özellikleri.....	11
2.5. Kritik Misel Konsantrasyonu.....	13
2.6. Miselleşme.....	17
2.7. Mikroemülsiyonlar.....	24
2.7.1. Emülsiyonların genel özellikleri.....	24
2.7.2. Mikroemülsiyonlar.....	25
2.7.2.1. Mikroemülsiyonların Genel Özellikleri...	26
2.7.2.2. Mikroemülsiyonların yapısı.....	26

3. MATERYAL VE METOD.....	29
3.1. MATERYAL.....	29
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	29
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	29
3.2. METOD.....	30
3.2.1. Yüzey Gerilimi Ölçümleri.....	31
3.2.2. Spesifik İletkenlik Ölçümleri.....	31
3.2.3. Yoğunluk Ölçümleri.....	31
4. DENEYLER ve BULGULAR.....	32
4.1. CTAB’ nin Değişik Sıcaklıklarda CMC Tayini.....	32
4.1.1. CTAB’ nin İletkenlik Ölçüm Değerleri.....	32
4.1.2. CTAB’ nin Yüzey Gerilimi Ölçüm Değerleri.....	36
4.1.3. CTAB’ nin Yoğunluk Ölçüm Değerleri.....	40
4.2. Katyonik Sürfaktant ile Anyonik Polimer Etkileşimleri.....	44
4.2.1. CTAB – Na CMC Etkileşimi.....	44
4.2.1. CTAB – Na CMC İletkenlik Ölçüm Değerleri..	44
4.2.2. CTAB – Na CMC Yüzey Gerilimi Ölçüm	
Değerleri.....	49
4.2.3. CTAB – Na CMC Yoğunluk Ölçüm Değerleri...	54
4.3. Tuzun Katyonik Sürfaktant ile Anyonik Polimer Üzerindeki Etkisi.....	59
5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	74
6. KAYNAKLAR.....	79
TEŞEKKÜR.....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	81

ÖZET

Katyonik surfaktant CTAB (setil trimetil amonyum bromür) ile anyonik polimer Na CMC (karboksi metil selüloz sodyum tuzu) karışım sistemleri oluşturulmuştur.

Farklı sıcaklıklarda surfaktant ve polimer-surfaktant etkileşimlerinin iletkenlik, yüzey gerilimi ve yoğunluk ölçümleri yapılmıştır. Bulunan değerler ile cmc, cac ve C_2 değerleri saptanmıştır. 25 °C’ de tuzun surfaktantın cmc değeri ile surfaktant-polimer etkileşiminin cac ve C_2 değerine etkisi incelenmiştir.

Yapılan incelemeler ve bulunan sonuçlar doğrultusunda surfaktantlarda, sıcaklığın surfaktantın iletkenliğini arttırdığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile yüzey gerilimi düşmektedir. Sabit sıcaklıkta artan surfaktant konsantrasyonu ile yoğunluk arasında, konsantrasyon artışına bağlı olarak artış görülmüştür.

Sıcaklığın surfaktant-polimer arasındaki etkileşimi etkilediği ve iletkenliği arttırdığı görülmektedir. Sıcaklık artışı ile yüzey gerilimi düşmektedir. Konsantrasyonda sıcaklık artışı ile yoğunlukta bir düşüş söz konusudur.

Son olarak farklı konsantrasyonlarda ki tuzun katyonik surfaktant olan CTAB ile anyonik polimer etkileşimi üzerindeki etkisi 25 °C’ de konduktometre kullanılarak tayin edilmiştir.

ABSTRACT

The anionic polymer (carboxy methyl cellulose sodium salt) mixture systems by cationic surfactant CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) have been formed.

Surfactant - polymer interactions at different temperatures have been studied using surface tension, conductivity and density measures.

The effect of salt on the surfactant-polymer interactions was investigated at 25 °C then, cmc, cac and C_2 values were determined.

The surfactant conductivity was seen to increase with increasing temperature, decreasing surface tension. The increase between density and surfactant concentration was observed due to the increase of concentration at constant temperature.

The effect of temperature on the surfactant – polymer interactions was calculated. The conductivity increased with increasing temperatures.

Finally, the effect of the salt at different concentrations on the surfactant - polymer interactions was also examined at 25 °C and using conductometer.

TABLÖLAR DİZİNİ**Sayfa No**

Tablo 2.1. Sürfaktantların sınıflandırılması.....	7
Tablo 4.1. CTAB’ nin iletkenlik ölçüm değeri.....	31
Tablo 4.2. Farklı sıcaklıklarda cmc değeri.....	34
Tablo 4.3. CTAB’ nin yüzey gerilimi ölçüm değeri.....	35
Tablo 4.4 Farklı sıcaklıklarda cmc değeri.....	38
Tablo 4.5. CTAB’ nin yoğunluk ölçüm değeri.....	39
Tablo 4.6. Farklı sıcaklıklarda cmc değeri.....	42
Tablo 4.7. CTAB-Na CMC etkileşiminin iletkenlik ölçüm değeri.....	43
Tablo 4.8. Farklı sıcaklıklarda cac ve C ₂ değeri.....	46
Tablo 4.9. CTAB-Na CMC etkileşiminin yüzey gerilimi ölçüm değeri...	48
Tablo 4.10. Farklı sıcaklıklarda cac ve C ₂ değeri.....	51
Tablo 4.11. CTAB-Na CMC etkileşiminin yoğunluk ölçüm değeri.....	53
Tablo 4.12. Farklı sıcaklıklarda cac ve C ₂ değeri.....	56
Tablo 4.13. 0,001M NaBr çözeltisinde CTAB’ nin iletkenlik değeri.....	59
Tablo 4.14. 0,001M NaBr çözeltisinde CTAB-Na CMC etkileşiminin İletkenlik değeri.....	60
Tablo 4.15. 0,005M NaBr çözeltisinde CTAB’ nin iletkenlik değeri.....	61
Tablo 4.16. 0,005M NaBr çözeltisinde CTAB-Na CMC etkileşiminin İletkenlik değeri.....	62
Tablo 4.17. 0,01M NaBr çözeltisinde CTAB’ nin iletkenlik değeri.....	63
Tablo 4.18. 0.01 M NaBr çözeltisinde CTAB-Na CMC etkileşiminin iletkenlik değeri.....	64
Tablo 4.19. 0,05M NaBr çözeltisinde CTAB’ nin iletkenlik değeri.....	65
Tablo 4.20. 0,05M NaBr çözeltisinde CTAB-Na CMC etkileşiminin	

İletkenlik değerleri.....	66
Tablo 4.21. 0,1M NaBr çözeltisinde CTAB'nin iletkenlik değerleri.....	67
Tablo 4.22. 0,1M NaBr çözeltisinde CTAB-Na CMC etkileşiminin iletkenlik değerleri.....	68
Tablo 4.23. NaBr konsantrasyonlarına göre cmc, cac, C ₂ değerleri.....	69

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Sürfaktant molekülünün şematik gösterimi.....	5
Şekil 2.2.Sulu çözeltide bir surfaktant-polimer kompleksinin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.3. Misel oluşum işleminin şematik gösterimi.....	12
Şekil 2.4. Kritik misel konsantrasyonundan sonra meydana gelen fiziksel özelliklerdeki belirgin değişikliklerin gösterilmesi.....	14
Şekil. 2.5. Emülsiyon tipleri.....	24
Şekil 2.6. Elektrosentezde kullanılan mikroemülsiyonların fazla basitleştirilmiş temsili yapısı.....	26
Şekil 2.7. Mikroemülsiyonların yapısında kullanılan bazı surfaktanlar.....	27
Şekil 4.1. 25 °C’ de CTAB ‘nin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.....	32
Şekil 4.2. 30 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.....	32
Şekil 4.3. 35 °C’ de CTAB ‘nin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.....	33
Şekil 4.4. 40 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.....	33
Şekil 4.5. CTAB’ nin kritik misel konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi.....	34
Şekil 4.6. 25 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.....	36
Şekil 4.7. 30 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.....	36
Şekil 4.8. 35 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.....	37
Şekil 4.9. 40 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.....	37

Şekil 4.10. CTAB' nin kritik misel konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi.....	38
Şekil 4.11. 25 °C' de CTAB'nin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.....	40
Şekil 4.12. 30 °C' de CTAB'nin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.....	40
Şekil 4.13. 35 °C' de CTAB'nin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.....	41
Şekil 4.14. 40 °C' de CTAB'nin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.....	41
Şekil 4.15. CTAB' nin kritik misel konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi.....	42
Şekil 4.16. 25 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.....	44
Şekil 4.17. 30 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.....	44
Şekil 4.18. 35 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.....	45
Şekil 4.19. 40 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.....	45
Şekil 4.20. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda κ 'nin sıcaklık ile değişimi.....	46
Şekil 4.21. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda C_2 'nin sıcaklık ile değişimi.....	47
Şekil 4.22. 25 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.....	49
Şekil 4.23. 30 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.....	49
Şekil 4.24. 35 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.....	50
Şekil 4.25. 40 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.....	50

Şekil 4.26. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda cac'nin sıcaklık ile değişimi.....	51
Şekil 4.27. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda C ₂ 'nin sıcaklık ile değişimi.....	52
Şekil 4.28. 25 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.....	54
Şekil 4.29. 30 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.....	54
Şekil 4.30. 35 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.....	55
Şekil 4.31. 40 °C' de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.....	55
Şekil 4.32. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda cac'nin sıcaklık ile değişimi.....	56
Şekil 4.33. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda C ₂ 'nin sıcaklık ile değişimi.....	57
Şekil 4.34. 0,001 M NaBr çözeltisindeki surfaktantın iletkenlik değişimi.....	59
Şekil 4.35. 0,001 M NaBr çözeltisindeki surfaktant-polimer iletkenlik değişimi.....	60
Şekil 4.36. 0,005 M NaBr çözeltisindeki surfaktantın iletkenlik değişimi.....	61
Şekil 4.37. 0,005 M NaBr çözeltisindeki surfaktant-polimer iletkenlik değişimi.....	62
Şekil 4.38. 0,01 M NaBr çözeltisindeki surfaktantın iletkenlik değişimi.....	63
Şekil 4.39. 0,01 M NaBr çözeltisindeki surfaktant-polimer iletkenlik değişimi.....	64
Şekil 4.40. 0,05 M NaBr çözeltisindeki surfaktantın iletkenlik değişimi.....	65
Şekil 4.41. 0,05 M NaBr çözeltisindeki surfaktant-polimer çözeltinin iletkenlik değişimi.....	66

Şekil 4.42. 0,1 M NaBr çözeltisindeki surfaktant iletkenlik değişimi.....	67
Şekil 4.43. 0,1 M NaBr çözeltisindeki surfaktant-polimer iletkenlik değişimi.....	68
Şekil 4.44. NaBr konsantrasyonlarına göre cmc değişim grafiği.....	69
Şekil 4.45 NaBr konsantrasyonlarına göre cac değişim grafiği.....	70
Şekil 4.46 NaBr konsantrasyonlarına göre C_2 değişim grafiği.....	70

1. GİRİŞ

Yüzey aktif madde uygulamaları uzun yıllardır endüstride önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada yüzey (limit yüzey gerilimi, kritik miselleşme konsantrasyonu) ve çözelti özellikleri (kümeleşmeler oluşturmak) açısından tekli sistemlerden daha üstün özelliklere sahip karışım sistemleri oluşturulması amaçlanmıştır. Bu amaç doğrultusunda, katyonik surfaktant CTAB (setiltrimetilamonyum bromür) ile anyonik polimer Na CMC (karboksimetilselüloz sodyum tuzu) karışım sistemleri oluşturulmuştur. Bu karışım sisteminin yüzey gerilimi, iletkenliği ve yoğunluğu ölçülmüştür.

Surfaktant - polimer karışımları günlük hayatta endüstriyel ürünlerin hemen hemen hepsinde (deterjanlar, kozmetik ürünler, boyalar, yapıştırıcılar, gıda ile eczacılık ürünleri gibi) kullanılmaktadır.

Karışım sistemlerinin yüzey gerilim ölçümleri sonucunda tekli sistemlere oranla daha düşük limit yüzey gerilimi konsantrasyonuna ulaşılmıştır.

Surfaktant – polimer sistemlerinin doğası karmaşıktır ve yeterince anlaşılamamıştır. Karmaşıklığın sebebi ise, suda polimerin çözünürleştirilmesi ve çözeltideki surfaktantların agregasyon prosesi arasındaki benzerliktir. Benzer yüklere sahip polimerler ve surfaktantlar arasında etkileşim çok az iken, zıt yüklü polimer ve surfaktantlar arasında güçlü elektrostatik etkileşim gözlenir. Bağlanma mekanizmasında ilk olarak elektrostatik bağlanma, daha sonra ise surfaktantın alkil kuyruğunun hidrofobik etkileşimi (agregasyonu) ile güçlendirilir (Goddard, 1993). Çekim kuvvetlerinin yanı sıra misellerin hidrofobik çekirdeği içine sızan su kadar surfaktant moleküllerinin iyonik baş grupları arasında elektrostatik itme çekimleri meydana gelir. Polimerin varlığından kaynaklanan bu gerilimlerden herhangi bir şekilde kurtulma, surfaktant ve polimer arasında istemli etkileşimi hızlandırır. Bu etkileşim aynı zamanda sıcaklık, ilave edilen bileşenlerin varlığı (tuz gibi), polimerin büyüklük, konsantrasyon ve yapısı kadar surfaktantın yapısı ile yükü gibi faktörlerden etkilenecektir.

Surfaktant – polimer agregasyon prosesi için farklı görüşler ileri sürülmüştür. Surfaktant – polimer etkileşimi hakkında gene olarak benimsenen model Cabane ve Duplessix' e aittir. (Cabane ve Duplessix, 1982, Cabane ve Duplessix, 1985, Cabane ve Duplessix, 1989). Bu modele göre etkileşim kritik asosiyasyon konsantrasyonunda (cac) başlar. Daha sonra ilave edilen surfaktant, polimer doyuncaya kadar polimer

üzerinde bağlanır. Doyma konsantrasyonundan sonra serbest surfaktant monomerleri çözeltide miseli oluşturmak için gerekli konsantrasyona kadar artar. Bu değerden sonra ilave edilen surfaktant, çözeltide misel olarak bulunur.

Bu çalışmanın amacı, katyonik surfaktant CTAB (setil trimetil amonyum bromür) ile anyonik polimer Na CMC (karboksi metil selüloz sodyum tuzu) arasında meydana gelen etkileşimleri yüzey gerilimi, iletkenlik ve yoğunluk ölçümü gibi deneysel yöntemler ile 25 °C ve 40 °C sıcaklığı aralığında inceleyerek surfaktant - polimer etkileşim prosesi ve tuzun polimer polimer – surfaktant karışımları üstündeki etkisi hakkında tatminkar sonuçlara ulaşmaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Yüzey aktif maddeler

Yüzey aktif maddeler, çok az miktarlarıyla, çözöldüğü bir likidin yüzey veya arayüzey özelliğini belirgin bir şekilde değıştiren maddelerdir. Örneğin sabun yüzey gerilimini azaltan bir maddedir.

Kimyasal reaksiyonların çoğu tek tek atomlar, moleküller ve iyonlar gibi küçük taneciklerle değil, daha büyük taneciklerle yürür. Bu tanecikler basit kimyasal moleküllere kıyasla çok büyük oldukları halde, kabın dibine çökmezler, adi süzgeç kağıdından geçerler, bazı optik özellikler gösterirler, uygun işlemlerle çöktürülebilir veya pıhtılaştırılabilirler. Bu sistemler bir gazın sıvı içinde (köpük), bir sıvının diğeri bir sıvı içinde (emülsiyon) olduğu gibi en az biri dağılım ortamı diğeri de küçük parçacıklar halinde dağılım fazı olmak üzere iki fazlı sistemlerdir. Bu sistemlere dispers (dağıltı) sistemler denir. Sistemdeki bütün taneciklerin büyüklüğü aynı ise monodispers, birbirinden farklı ise polidispers sistem olarak isimlendirilir. Yüzey Aktif Madde'lerin çoğu polidisperslerdir. Yüzey Aktif Madde de polidisperslik, aynı tipte fakat farklı zincir uzunluğunda veya yapısal özelliklerinin bazılarında farklılık olan ürün olarak tarif edilir.

Yüzey Aktif Madde'lerin bağılı olduğu teoriler arayüzey olayları ile ilgili olmayan birçok görüşü de kapsar. Yüzey Aktif Madde'lerin çözeltileri alışılmamış fiziksel özellikler gösterirler. Seyretilik çözeltiler normal elektrolit gibi davranırken belli bir konsantrasyonda çeşitli fiziksel (osmatik basınç, bulanıklık, yüzey gerilimi gibi) ve elektriksel özelliklerinde ani bir değışme ve normalden sapma görülür. Mc. Bain bu aykırı davranışların Yüzey aktif moleküllerin ve iyonların çözeltide yığışma veya misel oluşturmasıyla açıklanabileceğini belirtmiştir.

2.2. Yüzey Aktivite ve Yüzey Aktif Maddeler

Bazı çözünen maddeler, çok düşük konsantrasyonlarda bile olsa, çözücülerini yüzey enerjisini birdenbire ve büyük ölçüde değiştirirler, çoğunlukla düşürürler. Böyle özellikler gösteren maddeler “Yüzey Aktif Maddeler” ve bunların etkileri de “Yüzey Aktivitesi” olarak bilinir.

Yüzey aktif maddelerin büyük bir kısmı temel olarak doğrusal bir yapı ile karakterize olurlar. Yani moleküllerin uzunluğu genişliğinden çok fazladır. Doğrusal yapıdaki moleküllerin bir ucunda çözücü sistemine uygun bir radikal, aksi tarafta da uygun olmayan bir radikal vardır. Genel olarak, bir uç zayıf değerlik kuvvetleri ile karakterize olan, hidrofobik yapıda bir hidrokarbon grubu iken, diğer uç güçlü değerlik kuvvetleri olan hidrofilik bir yapıdır. Yüzey aktif maddelerin molekülleri, hem hidrofil hem lipofil (yağ-seven) grupları içerdiğinden bunların arayüzeyler üzerinde güçlü bir etkisi vardır.

Kısa zincirli yağ asitleri ve alkoller gibi maddeler, hem suda hem de parafin hidrokarbonlar gibi yağlarda çözünürler. Molekülün hidrokarbon kısmı, yağda çözünmesini sağlar. (-COOH) veya (-OH) gruplarının da polar olmayan kısa hidrokarbon zincirini sulu çözeltiye beraberinde çekebilmeye yetecek kadar suya ilgisi vardır. Bu moleküller su-hava ve su-y yağ arayüzeylerinde yer aldıkları zaman, hidrofil uç su fazına doğru yönelerek lipofil hidrokarbon zincirlerinin buhar veya yağ fazında kalmasını sağlar. Böyle maddelerin yüzey ya da arayüzeyde yönelmiş bir veya birkaç molekül tabaka biçimindeki güçlü adsorpsiyona “Yüzey Aktivite” denir, dinamik bir olaydır.

2.3. Yüzey Aktif Maddelerin Karakteristik Özellikleri

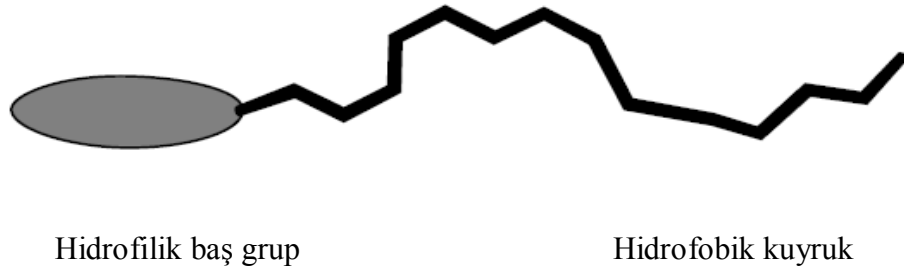
Yüzey Aktif Madde'ler molekülün ucundaki ilgisi fazla olan gruba göre iyonik ve iyonik olmayan (noniyonik) olarak karakterize edilir.

İyonik olmayan sınıfın önemim giderek artmaktadır. Özellikle susuz sistemler için çok önemlidir. İyonik olmayan maddeler, sulu sistemlerde hem emülsiyon yapıcı hem de doğrudan doğruya deterjan olarak çok miktarda ve başarıyla kullanılır.

En etkili yüzey aktif maddelerin (sabunlar, yapay deterjanlar) hidrofil kısmı suya karşı güçlü bir biçimde ilgileri vardır ve oldukça uzun hidrokarbon zincirini beraberinde çözelti içine çekebilirler.

2.3.1. Surfaktantlar

Surfaktantlar, aynı molekülde biri hidrofilik (polar) diğeri hidrofobik (apolar) olan iki grubun varlığı ile karakterize edilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Surfaktant molekülünün şematik gösterimi

Hidrofilik kısım baş grup ve hidrofobik kısım da kuyruk grup olarak isimlendirilir. Sulu çözeltide surfaktantların davranışı, hidrofobik kısmının çözeltiden ayrılma ve hidrofilik kısmının çözeltiye doğru yönelme eğilimi ile tayin edilir. Bu çift

yönlü eğilim, arayüzeylerde surfaktantların adsorpsiyonu ve miseller gibi agregatların oluşumunu sağlamaktadır.

Surfaktant moleküllerinin, hidrofobik grupları sudan uzakta su/hava arayüzeylerinde ve hidrofilik grupları da çözelti içinde adsorplanır. Bunun bir sonucu olarak, arayüzeydeki su moleküllerinin bazıları hidrokarbon veya polar olmayan gruplar ile yer değiştirir. Arayüzeyde surfaktant moleküllerinin adsorpsiyonu sonucu su molekülleri arasındaki etkileşim kuvveti azalır ve çözeltinin yüzey geriliminde bir düşme meydana gelir.

Surfaktantlar, polar baş grupların yapısına bağlı olarak sınıflandırılır (Tablo 2.1.). Eğer baş grup negatif olarak yüklenmiş ise surfaktant anyonik bir surfaktanttır. Buna karşın katyonik surfaktantlar pozitif yüklenmiş bir baş grup içerirler. Yüksüz surfaktantlar genellikle iyonik olmayan olarak adlandırılır. Hem negatif hem de pozitif olarak yüklenmiş grup içeren surfaktantlar, zwitter iyonik surfaktantlardır.

Tablo 2.1. Surfaktantların sınıflandırılması

Tür	İsim
Anyonik	Sodyum dodesilsülfat
	Sodyum stearat
	Sodyum dodesilbenzensülfonat
	Potasyum <i>n</i> -oksalat
	Sodyum di-2-etilhekzil sülfosüksinat
Katyonik	Setiltrimetilamonyum bromür
	Trimetildodesil amonyum klorür
	Oktadesiltrimetilamonyum bromür
	Laurilamin hidroklorür
İyonik olmayan	Poli oksietilen alkol
	Alkilfenol etoksilat
	Polisorbat 80
	Penta etilenglikolmonodesil eter
Zwitteriyonik	Dodesil betain
	Kokoamid-2-hidroksi-propil sülfobetain
	Zwittergent 3-14

Anyonik surfaktantlarda, polar baş grup olarak karboksilat, sülfonat ve fosfat bulunmaktadır. Anyonik surfaktantlar, surfaktantların büyük kısmını meydana getirir ve diğer surfaktantlara göre daha çok kullanılmaktadır. Kullanımının daha çok olmasının sebebi, imalatının daha kolay ve ucuz olmasıdır.

İyonik olmayan (noniyonik) 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.

Katyonik surfaktantlar, üçüncü büyük surfaktant sınıfını oluşturmaktadır. Birçok yüzeyde güçlü olarak adsorplandığından dolayı yüzey modifikasyonlarında kullanılmamaktadır. Suyla temasta olan bütün yüzeyler (-) olduğundan katyonik surfaktantlar sulu çözeltilerinden daha kolay çekilir.

- Bütün uzun zincirli katyonik surfaktantlar germisit (mikrop öldürücü) ve bakterisit özelliği gösterir.
- Korozyon önleyici ve maden flotasyonunda kullanılır.
- Gübre ve diğer inorganik tuzların topraklaşmasını önlemek için kullanılır.
- Boya, pigment ve vernik sanayinde yardımcı madde olarak kullanılır.
- Tekstil sanayinde kullanılır. Susuz ortamda (yağ, pigment, boya gibi) ıslatıcı olarak kullanılır.
- İlaç sanayinde tetrasiklin ve türevleri gibi antibiyotik sentezinde kuarterner amonyum tuzları çöktürücü olarak kullanılır.
- Küf ve mikroorganizmaların üremesine engel oldukları için fungusit (mantar öldürücü) olarak gıda sanayinde koruyucu olarak kullanılır.
- Elektrokaplama banyolarında parlaticı olarak kullanılır.

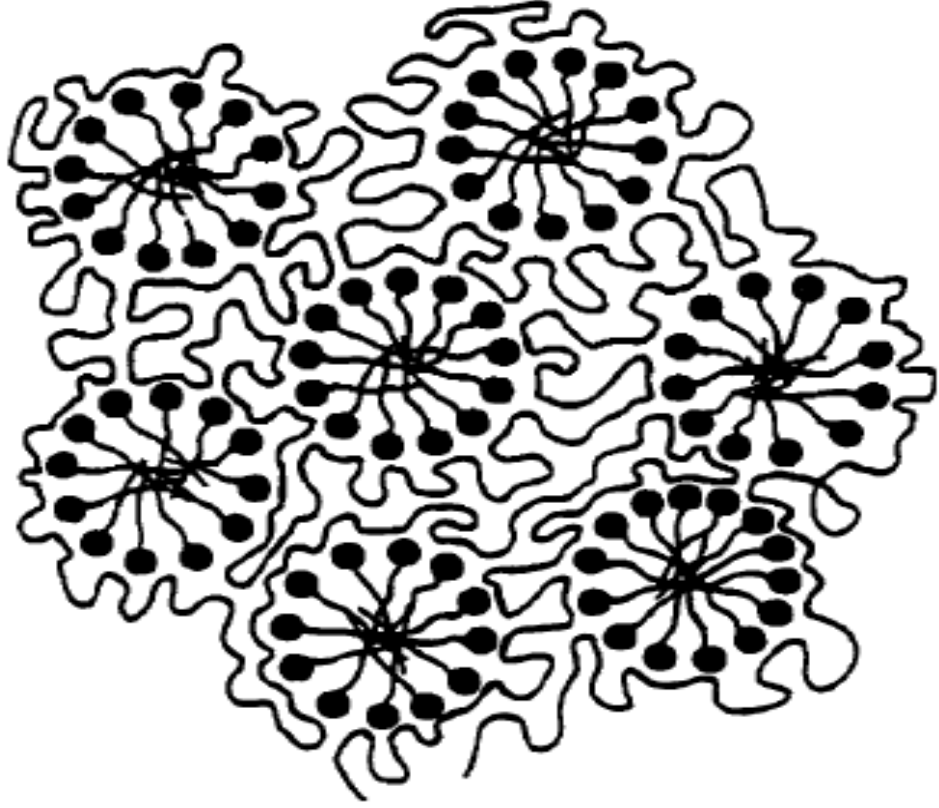
Zwitteriyonik surfaktantlar, en küçük surfaktant sınıfıdır. Bunlar genellikle asit ve bazlarda kararlıdır. Göz ve deride çok düşük tahribata neden oldukları için birçok türünün şampuan ve kişisel bakım ürünlerinde kullanılması uygundur.

Zwitteriyonik surfaktantlar, farklı işarette iki yüklü grup içerirler. Pozitif yük, genellikle amonyum iken, negatif yük yaygın olarak karboksilattır. Zwitteriyonikler, amfoterikler olarak da adlandırılır. Amfoterik bir surfaktant düşük pH'dan yükseğe gidildikçe katyonikten anyoniğe değişir. Amfoterik surfaktantın pH değişimi ile yükünde meydana gelen değişim, doğal olarak köpük oluşturma, ıslatma ve temizleme gibi bazı özelliklerini etkiler.

2.3.2. Surfaktant-Polimer Etkileşimi

Surfaktant-polimer karışımlarının geniş bir uygulaması vardır. Surfaktant - polimer etkileşimlerinin birçok türü, hem surfaktant (katyonik, anyonik, noniyonik), hem de polimerin (nötral veya polielektrolit) doğasına bağlı olarak meydana gelir. Bizim ilgilendiğimiz katyonik surfaktant ile polimer etkileşimleridir. Surfaktantların suda çözünür polimerler ile etkileşimini inceleyen çalışmalar 1950' lere kadar uzanır.

Nötral bir polimerin sulu bir surfaktant çözeltisine ilavesinin, surfaktanta bağlı olarak, sulu çözeltideki surfaktantın cmc değerinden daha düşük bir konsantrasyonda agregat oluşumuna neden olduğu gözlemlendi. Bu konsantrasyon, kritik agregasyon veya assosiasyon konsantrasyonu olarak isimlendirilmekte ve genellikle T_1 veya C_1 olarak gösterilmektedir. Surfaktantın konsantrasyonu arttıkça, surfaktant moleküllerinin polimere bağlanması, surfaktant aktivitesinin surfaktant konsantrasyonundaki herhangi bir ilave artışın düzenli surfaktant misellerinin oluşumuna yol açtığı bir noktaya erişene kadar devam eder. T_2 veya C_2 olarak bilinen bu nokta, sık sık polimer için doygunluk konsantrasyonu olarak ilişkilendirildi. Fakat C_2 , polimerin surfaktant ile doyduğu noktaya karşılık gelmemektedir. Bu nokta, herhangi bir surfaktant ilavesinin düzenli miselleri oluşturmaya başladığı bir noktaya karşılık gelmektedir (Gilanyi ve Wolfram, 1985). Polimer kesinlikle bir doyum noktasına ulaşamaz. Ayrıca, bir çok yazar tarafından surfaktant-polimer etkileşiminin doğasını tarif etmede kullanılan "bağlanma" terimi, protein-surfaktant etkileşimi durumundaki gibi polimer üzerindeki spesifik merkezler ile surfaktantın bir etkileşimini işaret ettiğinden dolayı uygun olmayabilir. Genellikle, bir surfaktant çözeltisine polimer ilavesinin, agregasyon prosesinde bir değişime neden olduğu kabul edilir ve bu yüzden assosiasyon veya agregasyon, etkileşimi en iyi şekilde tanımlar.



Şekil 2.2.Sulu çözeltide bir surfaktant-polimer kompleksinin şematik gösterimi

Şekil 2.2. de görüldüğü gibi bu modelde polimer, yaklaşık olarak polimer monomerlerinin %10'u arayüzeye bağlanarak misel/su arayüzeyinde etkileşirken, polimerin geri kalan kısmı çözeltide ilmik oluşturur.

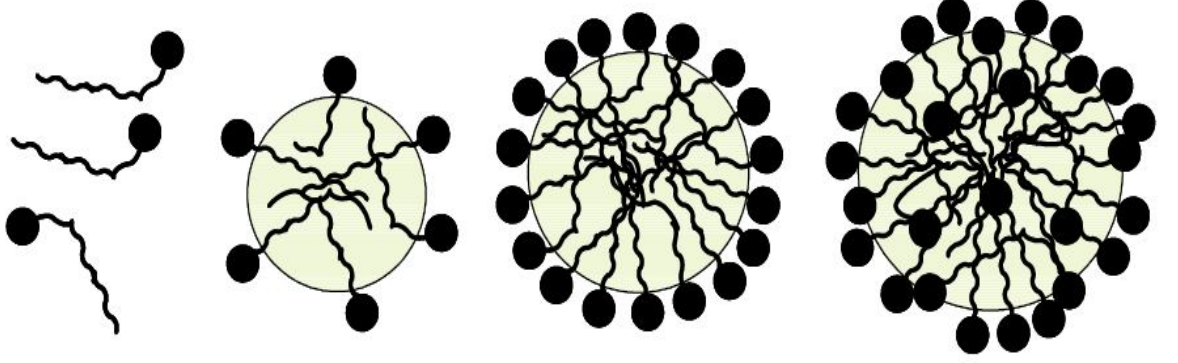
Surfaktant-polimer komplekslerinin oluşumu, düzenli misel oluşumu durumundaki gibi, denge dializ ve iyon seçici elektrod ölçümlerinin ortak bir prosesi ile gözlemlenir (Goddard ve Ananthapadmanabhan, 1993). Düzenli misel oluşumundaki gibi, surfaktantların iyonik olmayan polimerler ile olan assosiasyonu, bir güçler dengesi ile meydana gelir. Bu güçler dengesi, aşağıdakileri içine alan elektrostatik ve hidrofobik etkileşimleri kapsamaktadır (Lindman ve Thalberg, Goddard ve Ananthapadmanabhan, 1993):

- a) polimer ve surfaktant molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler,
- b) surfaktant molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler,
- c) polimer molekülleri arasındaki hidrofobik etkileşimler,
- d) polimer ve surfaktant molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler, bunlar surfaktant ve polimerin doğasına bağlı olarak itme veya çekme şeklinde olabilir,
- e) surfaktant molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler, bunlar doğaları gereği itme şeklindedir ve bu yüzden polimerin varlığından dolayı bunların bir modifikasyonu, surfaktantın kendi kendine olan agregasyonunu kolaylaştırır,
- f) polimer molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimler.

2.4. Misel Oluşumunun Özellikleri

Surfaktantların amfifilik doğası, moleküllerin ikili hidrofobik/hidrofilik karakterinin neden olduğu sıra dışı çözelti özelliklerinin artmasına neden olur. Seyreltik çözeltilerde iyonik surfaktantlar tipik olarak güçlü elektrolitler gibi davranır. Konsantrasyon arttırıldıkça elektrostatik ve hidrasyon etkileşimlerinin hassas dengesi bozulmakta ve moleküllerin hidrofobik kısımları, istenmedik hidrokarbon-su temasını azaltmayı sağlayacak bir şekilde kendilerini tekrar organize etmeyi denerler. Bunun gerçekleştirildiği başlangıç mekanizması, bir hava/su ya da yağ/su arayüzeyinde amfifilik moleküllerin birikmesi ile olur. Bu da molekülün hidrofilik kısmının sürekli çözündürülmesine izin verirken, hidrofobik parçaların hava ya da yağ fazına doğru uzamasına izin verir. Amfifillerin arayüzeyde bu adsorpsiyonunun bir sonucu olarak, yüzey (hava/su) veya arayüzey (yağ/su) geriliminde bir azalma meydana gelir. Bir kez yüzey amfifiller ile doyunca, sistemin Gibbs enerjisini düşürmek için alternatif metotlar bulunmalıdır. Olası bir alternatif mekanizma, çözeltiden amfifil fazının ayrılmasıdır. Bu da istenmedik hidrokarbon-su temasını engelleyebilir. Bu yaklaşımın asıl zorluğu, aynı zamanda enerjitik olarak istenmeyen bir durum olan, sudan molekülün hidrofobik kısımlarının çıkartılmasıdır. Misel gibi küçük agregatların oluşumu, bir uyuşma sağlar

ve oluşan mikrofazlarda, hidrofobik alkil kuyruklarının agregatın merkezinde izole edildiği, agregatın kabuğunu oluşturan hidrofilik baş grupların su ile sürekli teması sağladığı düşünülebilir (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Misel oluşum işleminin şematik gösterimi

Misel oluşum prosesi, sınırlı bir konsantrasyon aralığı üzerinde, benzer büyüklükteki agregatların kendiliğinden oluşmaya başladığı dinamik bir süreçtir. Oluşan misellerin büyüklüğü, sadece amfifil molekülünün yapısı ile değil, aynı zamanda çözelti şartları ile belirlenir. Oluşan agregatlar, dağılan monomerler ile dinamik bir denge içindedir ve bu gerçek miselleri diğer assosiye kolloidlerden ayırmaktadır.

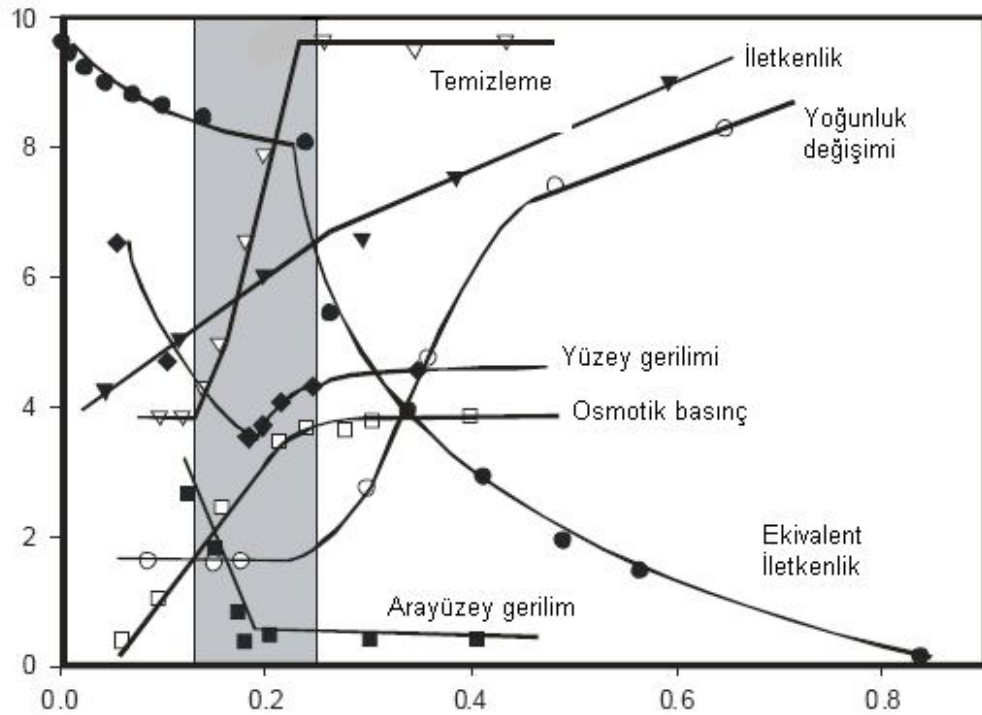
Miselleşme prosesi sistemdeki kuvvetlerin hassas bir dengesini içerir ve hem hidrokarbon zincirlerinin iç paketlenmesi hem de baş gruplar arasındaki itme ile sudan hidrofobik parçaların transferi gibi faktörlere bağlıdır. Bu durumda miselleşmenin Gibbs enerjisinin, üç önemli katkıdan oluştuğu düşünülebilir (Evans ve Wennerstrom, 1994):

- hidrofobik parçanın sudan agregatın merkezine transferinden meydana gelen istenilebilir hidrofobik bir katkı,
- bir yüzey terimi (baş gruplar için iki zıt eğilimi dikkate alacak, miselin merkezi ile suyun temasını en aza indirecek ve elektrostatik itme, hidratasyon ve sterik etkilerden dolayı dağılan kısımları bir araya toplayacak),

- bir paketleme terimi (su ve hidrofilik baş grupların agregatın iç kısmının dışında bırakmayı gerektirecek).

2.5. Kritik Misel Konsantrasyonu

Kritik misel konsantrasyonu, en yaygın şekilde bilinen ve sulu çözeltide misel oluşumunun en geniş şekilde incelenen özelliğidir. cmc değerinin bazı tanımları ileri sürülmüştür, ancak Philips tarafından sunulan tanım en çok kullanılandır (Phlips, 1955). cmc, surfaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir çözelti özelliğinin eğimindeki, maksimum değişime karşılık gelen surfaktant konsantrasyonu olarak tanımlanır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Kritik misel konsantrasyonundan sonra meydana gelen fiziksel özelliklerdeki belirgin değişikliklerin gösterilmesi

Buna göre;

$$\left(\frac{d^3\phi}{dC_t^3} \right)_{C_t = cmc} = 0 \quad (1)$$

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

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

α ve β orantı sabitleri ve $[S]$ ile $[M]$ sırası ile, surfaktant monomeri ve misellerin konsantrasyonunu gösterir. Eşitlik(1) ve (2)'den elde edilen cmc 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 cmc değerinin belirli bir konsantrasyon olamayacağı, fakat daha doğrusu sınırlı bir konsantrasyon aralığında olacağı anlamına gelir. Bu gerçeğe rağmen cmc değerleri, literatürde sık sık sınırlı bir konsantrasyon olarak verilmektedir. Deneysel olarak cmc değerleri, genellikle surfaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak fiziksel bir çözelti özelliği grafiğinde, bir konsantrasyon aralığı üzerindeki geçiş veya kırılma noktası olarak tayin edilir.

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

İyonik surfaktantların cmc değerlerinin aşağıdaki ilişkiye uyduğu gösterilmiştir (Attwood ve Florence, 1983).

$$\text{Log cmc} = A - Bn_c \quad (3)$$

Burada A ve B, bir homolog seri için sabitlerdir ve n_c , surfaktantın alkil zincirinin içerdiği karbon atomlarının sayısıdır. A değerinin, iyonik gruplara özgü olarak yaklaşık sabit olduğu gösterilmiştir. Baş grup değişikliğinin cmc değeri üzerinde

küçük bir etkiye sahip olduğu gösterilmiştir. Bununla birlikte karşıt iyon, özellikle de karşıt iyon değerliğindeki değişmelerin, belirgin etkilere sahip olduğu gözlenmiştir (Attwood ve Florence, 1983, Myers, 1988). Karşıt iyon bir değerlikten iki veya üç değerliğe değiştiğinde cmc değerinin hızla düştüğü gözlemiştir (Myers, 1988). Bunun sebebi, iyonik baş gruplar arasındaki elektrostatik itmelerde azalma meydana geldiğinden karşıt iyon bağlanma derecesinin artmasından dolayıdır. Aynı zamanda karşıt iyonun büyüklüğü de cmc değerini tayin eden faktörlerden birisidir, çünkü cmc 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 ilaveten, cmc değeri çözeltiye güçlü bir elektrolit ilavesinden de etkilenebilmektedir. Bu durum, iyonik baş gruplar arasındaki baş grup itmelerini azaltıcı etkiye sahip olup, karşıt iyon bağlanma derecesini artmasını sağlar ve bundan dolayı cmc 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 C_C , toplam karşıt iyon konsantrasyonunu göstermektedir. İyonik olmayan surfaktantlar için, baş grup büyüklüğünde ki bir artış (örneğin polietilen oksit uzunluğunda ki artma), cmc değerini;

$$\ln \text{cmc} = A' + B'y \quad (5)$$

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 cmc değeri, tek bir metilen biriminin, 16 karbon uzunluğundaki bir alkil zincirine eklenmesiyle yarıya düşer. İyonik olmayan surfaktantlar için bu düşüş daha fazla olur (bir metilen grubunun eklenmesiyle orjinal değerinin üçte birine düşer) (Attwood ve Florence, 1983). Ana alkil zincirine bir metilen grubunun ilavesi, eşitlik

(5) ile tanımlanan davranışı izler. İkinci alkil zincirine bir metilen grubunun ilavesinin aynı zamanda cmc 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 morfolojisindeki 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 cmc değerinde azalma meydana getirir.

Sıcaklıktaki değişimlerin etkisi, iyonik olmayan surfaktantların tersine, iyonik olanlar ele alınırken oldukça farklıdır. İyonik surfaktantlarda, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak cmc 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 cmc değerinde ya bir artış ya da bir azalmanın belirleyicisi olacaktır.

2.6. Miselleşme

Yüzey aktif madde çok düşük konsantrasyonlarda, herhangi bir kuvvetli elektrolit gibi davranır, tamamen ayrılmıştır ve fiziksel özellikleri sonsuz seyreltikte ideal hale yaklaşır.

Yüzey aktif maddelerin çözeltilerinin tipik bir kolloidal sistem oluşturduğu artık herkes tarafından kabul edilmiştir. Koloidal parçacıklar, molekül ve iyonların kümeleşmesiyle kendiliğinden oluşur. Kümelerle çevresindeki çözücü ve çözünen madde molekülleri arasında termodinamik olarak tersinir bir denge vardır.

Suda moleküller arasında hidrojen bağları oluşmuştur. Bir su molekülü ile komşuları arasındaki birleşme geçicidir ve daima termik karışma ile bozulur. Çözünen maddeler suyun yapısını etkiler. Polar olmayan maddeler suya katıldığında, su molekülleri bu moleküller çevresinde mikroskobik kümeler oluşturur.

Çözünen madde çözeltiye katıldıkça, serbest enerjinin devamlı olarak artması nedeniyle, bu serbest enerjiyi azaltabilecek çeşitli yollar düşünülmelidir. Bunlardan biri, hidrokarbon zincirinin sudan uzak duracak şekilde hava-çözelti arayüzeyindeki adsorpsiyonudur ki; böylece hidrokarbon-su arayüzeyinin yüksek enerjisi kaybolur. Bir başkası da, ikizleşme veya az sayıda yalın sabun molekülleri içeren küçük kümelerin oluşmasıdır. Mysels sodyum dodesil sülfatın ikizleştiğini saptamıştır. Yüzeyin yalnızca sınırlı bir alanı olması yüzünden bu işlemlerin hiçbiri konsantrasyonla serbest enerjinin artışı engelleyemez ve çözeltide misel oluşumunun başlangıç noktasına varılır (kritik misel konsantrasyonu).

Misel oluşum işlemini tarif etmede kullanılmak üzere genel olarak iki model kabul görmüş ve böylece moleküler proseslerde, makroskopik denge termodinamik ölçümlerinin ilişkisine izin vermiştir. Bunlar cmc değeri ve bunun üzerinde ayrılan bir faz oluşturan miselleri inceleyen psedo-faz ayırım modeli (Desnoyers vd., 1980, Kale ve Zana, 1977, Shinoda ve Hutchinson, 1962, Wikingstad vd., 1978) ile çözeltideki surfaktant monomerlerinin cmc değeri üzerinde sabit bir büyüklükteki miseller ile dengede olduğunu dikkate alan kütle-etki modelidir (Shinoda ve Hutchinson, 1962, Caron vd., 1985, Desnoyers vd., 1983, Burchfield ve Woolley, 1984, Woolley ve Burchfield, 1985). Kütle-etki modelinin bir açılımı da çoklu denge modelidir (Jonsson vd., 1998, Desnoyers, 1987). Bu model, agregat sayılarında görülen çoklu dağılımı

hesaba katarak, çeşitli büyüklüklerdeki agregatların oluşumunu ele alır. Ancak burada herhangi bir analizde, deneysel verilerin çok sayıda değişkeninin çıkması bunun uygulanmasını güçleştirir. Psedo-faz ayırım modeli, görünür molar özelliklerin gözlenen konsantrasyona bağlılığını, en azından yarı-kantitatif olarak hesaplandığını göstermiş ve hem görünür hem de kısmi molar özellikleri kullanarak, miselizasyonun termodinamik fonksiyonlarının türetilmesinde faydalı olmuştur. Bu modelle ilgili temel eleştiri, bazı özellikler için hesaplanan değerlerin, deneysel değerlerden sık sık önemli sapmalar göstermesidir. Özellikle monomerden misel oluşumuna geçiş, geniş bir konsantrasyon aralığı üzerinde meydana geldiğinde bu durum gözlenmektedir. Yine de uygulanması basit olduğundan dolayı, psedo-faz modeli, özellikle düşük cmc değerlerine sahip uzun zincirli surfaktantlar için termodinamik verili modellemede yaygın olarak kullanılmaktadır (Desnoyers, 1987). Kütle etkin model, geniş bir konsantrasyon aralığı üzerinde termodinamik özelliklerin modellenmesini sağlar (sadece post-miseller aralıkta uygulanabilen psedo-faz modeline karşın pre-misel aralıkta da uygulanır). Agregasyon sayılarının tahmini, kütle etkin modelden yapılabilir ve bu model kısa zincirli surfaktantlara daha başarılı bir biçimde uygulanmıştır.

Pseudo-Faz Ayırım Modeli, pseudo-faz ayırım modeli, misellerin oluşumunun ayrı bir faz oluşumunu meydana getirdiğini ele alır. Bu varsayım için altı çizilecek bir konu, yüzey gerilimi ölçümlerinde, yüzey geriliminin sabite yakın değerinden sık sık görüldüğü gibi monomer surfaktant aktivitesinin cmc değeri üzerinde sabit kalmasıdır.

Dengede monomer ve misel şeklindeki surfaktantın, kimyasal potansiyelleri (sırası ile μ_S ve μ_M) birbirine eşittir.

$$\mu_S = \mu_M \quad (6)$$

Monomerik surfaktantın kimyasal potansiyeli aşağıdaki eşitlik ile verilir;

$$\mu_S = \mu_S^0 + RT \ln x_S \quad (7)$$

Burada μ_s^0 , monomerik surfaktantın standart durumdaki kimyasal potansiyeli, x_s , monomerlerin mol fraksiyonudur. Surfactantlar için genellikle seyreltik şartlar, makul bir biçimde ideal varsayıldığından, aktiviteler ihmal edilmiştir. Misellerin standart durumlarında oldukları varsayıldığından dolayı, $\mu_M = \mu_M^0$ ve misel oluşumundan kaynaklanan Gibbs enerji değişimi, ΔG_{mis}^0 aşağıdaki gibi verilir.

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{mis}}^0 &= \mu_M^0 - \mu_s^0 \\ &= \mu_M - \mu_s + RT \ln x_s \\ &= RT \ln x_s\end{aligned}\quad (8)$$

Eğer, cmc değerinin, serbest monomerin çözünürlük sınırı olarak ele alınabileceğini hatırlarsak, $x_s = x_{\text{cmc}}$ olur ve;

$$\Delta G_{\text{mis}}^0 = RT \ln x_{\text{cmc}} \quad (9)$$

eşitliği elde edilir. Burada x_{cmc} ,

$$x_{\text{cmc}} = \frac{n_s}{n_s + n_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{n_s}{n_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (10)$$

n_s , $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 'dan çok daha küçük olduğundan yukarıdaki eşitlik yazılabilir. Konsantrasyon birimlerine dönüştürürsek,

$$\Delta G_{\text{mis}}^0 = RT [\ln \text{cmc} - \ln 55.1] \quad (11)$$

Burada 55.1 değeri, suyun 25 °C'deki molar konsantrasyonudur. Yukarıdaki işlem, iyonik surfaktantların durumunu ele almamaktadır. Bunun için, karşıt iyonların bir kısmının, misel faza transferi dikkate alınmalıdır. Bu durumda Eşitlik (8), aşağıdaki gibi yazılır:

$$\Delta G_{\text{mis}}^{\circ} = RT \ln x_S + (1-\alpha)RT \ln x_C \quad (12)$$

Burada α , misel iyonizasyon derecesi ve x_C de, bağlı karşit iyonların mol fraksiyonudur. Eşitlik (12), uygun yer değiştirmelerle 1:1 iyonik surfaktantlar için aşağıdaki eşitliğe çevrilir:

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{mis}}^{\circ} &= (2-\alpha)RT \ln x_{\text{cmc}} \\ &= (2-\alpha)RT [\ln \text{cmc} - \ln 55.1] \end{aligned} \quad (13)$$

Gemini surfaktantlar için, $(2-\alpha)$ terimi yerine üç iyonik türe ayrıştıklarından dolayı $(3-\alpha)$ terimi geçer.

Miselizasyon entalpisi, doğrudan Gibbs enerji değişiminden veya iyonik olmayan surfaktantlar için,

$$\Delta H_{\text{mis}}^{\circ} = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln x_{\text{cmc}}}{\partial T} \right) \quad (15)$$

eşitliğine göre sıcaklık ve cmc değerlerinden hesaplanabilir. İyonik surfaktantlar için α terimi, karşit iyon bağlanmasını hesaba katmak için mutlaka dahil edilmelidir. Alternatif olarak entalpi değişimi deneysel yoldan, kalorimetrik metot kullanılarak tayin edilebilir. Termodinamik özelliklerin genellikle doğrudan ölçümü tercih edilir. Çünkü Eşitlik (14), sıcaklık değişimine karşılık misel özelliklerinde hiçbir değişimin olmadığını varsayar. Yalnızca değişim, çözeltideki monomerler ve misellerin bağlı konsantrasyonlarındadır. Bu durumu aşırı basitleştirmektir ve literatürde sıcaklık ve basınç gibi fiziksel parametrelerdeki değişimin misel iyonizasyon derecesi, agregatların polidispersiyonu ve miselin büyüklük ve şeklini etkileyeceği belirtilmiştir.

$\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$ değeri tayin edildikten sonra, genellikle miselizasyon entropisi $\Delta S_{\text{mis}}^{\circ}$, $\Delta G_{\text{mis}}^{\circ}$ ve $\Delta H_{\text{mis}}^{\circ}$ değerlerinden hesaplanabilir.

Misel oluşumundan kaynaklanan hacim değişimi, iki yoldan belirlenebilir. Birincisi, entalpi için kullanılabilecek bir türde, Gibbs enerjisinin basınç türevinden elde edilir.

$$\Delta V_{\text{mis}}^0 = RT \left(\frac{\partial \ln x_{\text{cmc}}}{\partial P} \right) \quad (15)$$

Burada yine iyonik surfaktantlar durumunda, karşıt iyon bağlanmasını hesaba katmak için, α 'yı içeren bir faktör dahil edilmelidir. Sulu çözeltiler için görünür molar hacim, deneysel yoğunluk ölçümlerinden kolaylıkla bulunur. Çözeltideki bir çözünenin kısmi molar hacmi $\bar{V}_S$, görünür molar hacimlerle ($V_{\phi,S}$) aşağıdaki denkleme göre ilişkilendirilmiştir.

$$\bar{V}_S = V_{\phi,S} + m_S \left(\frac{\partial V_{\phi,S}}{\partial m_S} \right)_{T,P} = \frac{d(m_S V_{\phi,S})}{dm_S} \approx \frac{\Delta(m_S V_{\phi,S})}{\Delta m_S} \quad (16)$$

Burada m_S , molalitedir. Konsantrasyon sıfıra gittiğinde, görünür molar hacmin, standart kısmi molar hacimce eşit olduğu görülebilir. Pseduo-faz ayırım modelini ele alırsak, cmc değeri üzerinde, surfaktantın görünür molar hacmi;

$$V_{\phi,S} = V_{\phi,M} - \frac{\text{CMC}}{m_S} \Delta V_{\text{mis}} \quad (17)$$

eşitliğine uygun olabilir (Desnoyers vd., 1980, Kale ve Zana, 1977, Wikingstad vd., 1978). $V_{\phi,M}$, misel durumundaki surfaktantın görünür molar hacmi ve ΔV_{mis} , misel oluşumundan dolayı meydana gelen hacim değişmesidir. cmc değerinde monomerik surfaktant için görünür molar hacim, $V_{\phi,M}$ ile ΔV_{mis} arasındaki fark olarak alınabilir ve seyreltik konsantrasyonlarda, monomerik surfaktant için standart kısmi molar hacme (V_S^0) yaklaşık olarak eşittir. Daha önce belirtildiği gibi sıcaklık ve basıncın fonksiyonu olarak cmc değerinde ölçülen değişimlere oranla, doğrudan termodinamik özelliklerin ölçümlerinden daha fazla bilgi elde edilebilir. Aşağıda görüleceği gibi sisteme ilişkin ilave bilgiler, daha karmaşık kütle etki modelinin uygulanması ile termodinamik incelemelerden elde edilebilir.

Kütle Etki Modeli, Kütle etki modeli, surfaktant monomerleri ile misellerin birbiri ile dengede olduklarını göz önünde bulundurduğundan, miselleşme işlemini daha uygun tanımlamaktadır.



Burada M, n sayıda surfaktan monomerinden oluşan bir miseldir. Misel oluşumu işlemi için denge sabiti K_M ,

$$K_M = \frac{x_M}{x_S^n} \quad (19)$$

eşitliğine göre hesaplanır. Eşitlikteki x_M ve x_S , sırası ile misellerin ve monomerlerin mol fraksiyonudur. Misel oluşumundan dolayı molar Gibbs enerjisi aşağıdaki eşitlikten hesaplanır.

$$\Delta G_{\text{mis}}^0 = -\frac{RT}{n} \ln K_M = \frac{RT}{n} [n \ln x_S - \ln x_M] \quad (20)$$

cmc değerinin bir fonksiyonu olarak ΔG_{mis}^0 için bir ifade elde etmede K_M , cmc değeri ile ilişkilendirilmelidir. Bunu yapmak için çok sayıda metot kullanılmıştır. Örneğin Moroi (Moroi, 1992) ve Philips (Philips, 1955) tarafından verilen cmc değerinin tanımına bağlı olan, cmc değerinin bir fonksiyonu olarak K_M için bir ifade türetmiştir. Diğer taraftan Desnoyers ve arkadaşları (Desnoyers, 1983, Desnoyers, 1985), monomer şeklindeki surfaktant fraksiyonunun bir artma veya azalma gösterdiği ($\partial^2 \alpha_0 / \partial m^2 = 0$, burada α_0 , monomer fraksiyonu ve m surfaktant molalitesi) konsantrasyona dayanan bir ifade türetmiştir. Cmc değeri için hangi tanım kullanılırsa kullanılsın, ΔG_{mis}^0 için elde edilen ifade, genellikle oluşan miseller için hem cmc değeri hem de agregasyon sayısının bir fonksiyonudur. N_{agg} değeri büyük olduğunda, ifadeler Eşitlik(10)'e veya iyonik surfaktan durumunda Eşitlik(13)'ye indirgenir.

Pseudo-faz modelinde olduğu gibi, diğer termodinamik özellikler ΔG_{mis}^0 ifadelerinden türetilir ve cmc değerinin sıcaklık ve basınç ile değişimleri incelenebilir. Elde edilen ifadeler genellikle pseudo-faz ayırım modeline göre olanlardan

daha karışıktır ve eğer N_{agg} değeri sıcaklık veya basıncın bir fonksiyonu olarak da değişiyorsa uygulanamayabilir. Desnoyers ve arkadaşları, kütle etki modeline bağlı surfaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak deneysel şekilde belirlenen termodinamik özellikler için genel ifadeler türetmiştir (Desnoyers, 1983, Desnoyers, 1985). Hacimler için V_ϕ , iyonik surfaktant durumunda aşağıdaki gibi verilir:

$$V_\phi = \alpha_0 [V^0 + A_v \sqrt{\alpha_0 m} + B_v \alpha_0 m] + (1 - \alpha_0) [V^M + (1 - \alpha_0) C_v m] \quad (21)$$

Eşitlikte α_0 , sulu fazdaki surfaktant monomerinin fraksiyonudur, A_v Debye-Hückel sınırlandırma eğimi, V^0 sonsuz seyreltik durumda surfaktantın kısmi molar hacmi, V^M misel şeklindeki surfaktantın kısmi molar hacmi ve B_v ile C_v sırası ile surfaktant monomerleri ve miseller için çift-yollu etkileşim terimleridir. Misel oluşumuna bağlı olarak meydana gelen hacim değişimi ΔV_M , aşağıdaki eşitliğe göre V^0 ve V^M kullanılarak hesaplanır.

$$\Delta V_M = V^M - V^0 - A_v \sqrt{\alpha_0 m} - B_v \alpha_0 m \quad (22)$$

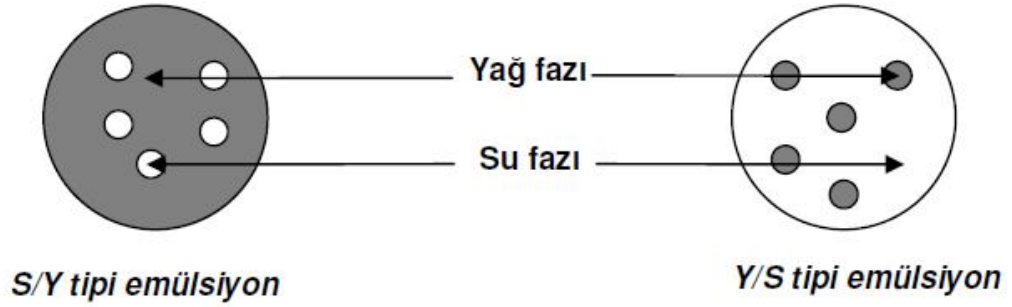
Bundan dolayı detaylı bir termodinamik inceleme, hem monomer hem de misel durumundaki araştırmalar altında yer alan termodinamik özellikler hakkında bilgi sağlamakla kalmaz, ayrıca moleküller arası ve agregatlar arası etkileşimler için bilgi sağladığı kadar, meydana gelen agregatların büyüklüğü hakkında da bilgi sağlar. Bu modelin sınırlılığı, bütün surfaktant konsantrasyon aralığı (ön misel oluşumu, geçiş ve son misel oluşum sonrası bölgeleri için) üzerinde çok miktarda deneysel veri gerektirmesine bağlıdır. Özellikle düşük cmc değerlerine sahip surfaktantlar için ön misel oluşum bölgesinde, enstrumental sınırlamadan dolayı bu gereksinimi karşılamak zor olabilir. Sonuç olarak kütle etki modeli, yüksek cmc değerine sahip kısa alkil zincirli surfaktantlara daha uygun bir şekilde uygulanabilir.

2.7. Mikroemülsiyonlar

2.7.1. Emülsiyonların genel özellikleri

Emülsiyonlar yüzey aktif maddelerin en çok uygulandığı alanlardır. Yağlar, cıllar, pestisitler, margarin, dondurma, kozmetikler, metal temizleyiciler hep emülsiyonlardır.

Bir emülsiyon bir likidin parçacıkları ile ikinci bir likidin karışımı olarak tanımlanabilir ve likidlerden biri hemen hemen değişmeyen sulu karakterde olduğundan, emülsiyonlar; yağın sudaki (Y/S) ve suyun yağdaki (S/Y) emülsiyonları olmak üzere iki tiptedir.



Şekil. 2.5. Emülsiyon tipleri

Bu iki tip şekil 2.5. de gösterilmiştir ve bir fazın (dış faz) sürekliliği, diğer fazın (iç faz) böyle olmadığı açıkça bellidir. Genellikle hangisinin hangisi olduğuna karar vermek çok güç değildir. Sisteme likidin birinden ya da diğerinden katarak fazların hangisi olduğuna karar verilir. Eğer katılan likid dış faz ise, emülsiyon kolayca seyreliş olacaktır. Başka bir yöntemde fazlardan yalnız birinde çözünebilir bir boya sisteme katılır. Eğer boyanın çözündüğü faz dış faz ise, boya genel bir renk vererek kolayca dağılacaktır. Ayrıca, Y/S emülsiyonlarının elektriksel iletkenliği S/Y emülsiyonlarınkinden çok daha yüksektir.

2.7.2. Mikroemülsiyonlar

Mikroemülsiyonlar, iyonik ve iyonik olmayan amfifil moleküllerinin ara yüzey tabakasıyla stabilize edilmiş uygun ve devamlı fazdan yağ ya da suyun benzer damlacıklarından meydana gelen optik açıdan izotropik, akıcı, saydam yağ ve su dispersiyonlarıdır.

Mikroemülsiyonlar şişmiş miseller olarak da adlandırılabilir. Bunlar emülsiyonların aksine termodinamik olarak kararludur, kendiliğinden biçimlenir, aşırı derecede küçük partiküller içerir. Damla yarıçapı 100-1000Å aralığındadır. Saydam ya da yarı saydamdırlar.

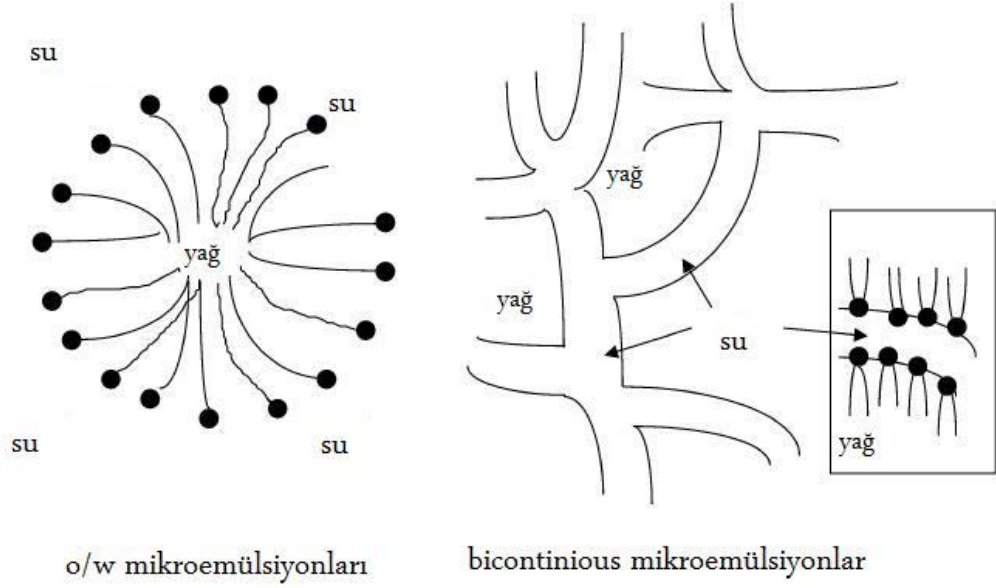
2.7.2.1.Mikroemülsiyonların Genel Özellikleri

- Termodinamik kararlılık
- Kendiliğinden oluşum
- Oluşan süspansiyon damlalarının tek tip boyutu
- Yağ ve suda çözünen maddelerin hemen hemen homojen olması.

2.7.2.2. Mikroemülsiyonların yapısı

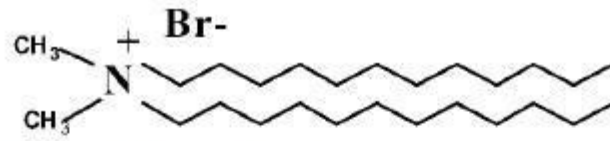
Mikroemülsiyonların benzersiz kararlılık, solubilizasyon ve optik berraklığı nanometre ölçeğindeki yapılara bağlıdır. Akışkanlar içindeki surfaktant molekülleri, yağ-su ara yüzeyinde ve düşük ara yüzey serbest enerjisinde sifra çok yakın, optikçe saydam, termodinamik kararl mikroemülsiyon formülasyonuna dayanır. Yüklü veya polar baş gruplu surfaktantın su içindeki kısmının ara yüzeyi ve hidrokarbon kuyruğu

yağ fazı içinde uzanır. İletken mikroemülsiyonlar klasik elektrokimyasal hücreler içinde elektrolitik uygulamalara kolayca uyum sağlarlar. İletkenlik, iyonik surfaktant veya tuz ve sürekli fazında açığa çıkar. Yağ tanesi içeren mikroemülsiyon örneği, sürekli su fazındadır ve su içinde yağ veya o/w mikroemülsiyonları olarak adlandırılır. Tanecik yarıçapı 10-100 nm arasındadır.

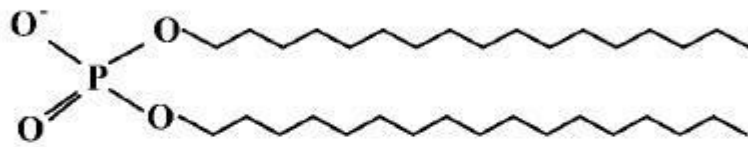


Şekil 2.6. Elektrosentezde kullanılan mikroemülsiyonların fazla basitleştirilmiş temsili yapısı.

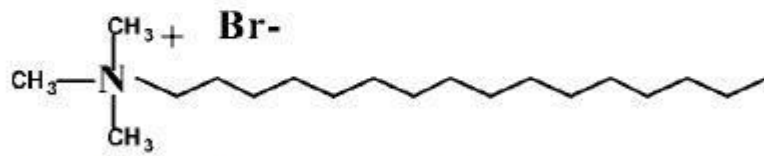
Tanecik yüklü yüzey, 100mV durumunda ara yüzey potansiyeline yol açar. Diğer iletken mikroemülsiyon özelliklerine bir örnek, yağ ve su fazında sarılan dinamik genişletilmiş ağılardır. Bicontinuous mikroemülsiyonları diye adlandırılır. Bazı surfaktantlar kullanılarak hazırlanan mikroemülsiyonlar aşağıda gösterilir.



DDAB=didodesil dimetil amonyum bromür



DHP=dihegzadesil fosfat



CTAB=setiltrimetil amonyum bromür



SDS=sodyumdodesil sülfat

Şekil 2.7. Mikroemülsiyonların yapısında kullanılan bazı surfaktanlar

3. MATERYAL ve METOD

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda aşağıda belirtilen kimyasal maddeler kullanılmıştır. Kullanılan kimyasal maddelerin tümü yeterli derecede analitik saflığa sahiptir.

- Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (Merck, M=364,46 g/mol)
 $C_{19}H_{42}BrN$
- Carboxy methyl cellulose sodium salt (Merck, M=178,16 g/mol)
 $C_6H_9OCH_2COONa$
- Sodium Bromide (Merck, M=102,89 g/mol)
 $NaBr$

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

1- Bidestile su cihazı

GFL-2102 (2L/saat)

2- Terazî

Gec avery (200g'a kadar 0,1mg hassasiyetle okuma yapabilme)

3- Etüv

Elektromag marka (0-240 °C, termostadlı)

4- Vortex

Genie 2 marka, G-560 model mixer (sarsma gücü 120V/60Hz)

5- Çalkalamalı su banyosu

Nüve ST 402 (0-90 °C çalışma aralığında)

6- Isıtıcı ve manyetik karıştırıcı

Chiltern marka (0-300 °C aralığında ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı)

7- Konduktometre

Thermo Orion 3-Star

8- Yüzey gerilim cihazı

Krüss K6 (0-90 mN/m)

9- Yoğunluk ölçer

Anton Paar DMA 4500

3.2. METOD

1. 5 mM' lık 500 mL surfaktant çözeltisinden 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1.0, 1.25, 1.50, 1.75, 2.0, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5, 5.0 mM' lık 50 mL surfaktant çözeltileri hazırlanarak bunların cmc değerleri bulundu.

2. 0.015 g polimer (carboxymethylcellulose sodium salt) tartılıp, 200 mL suda çözüldü. Bu çözeltiden 12.5 mL + surfaktant çözeltisinden 12,5 mL alınarak karıştırıldı ve etkileşimler incelendi.

3. 0.001, 0.005, 0.01, 0.05, 0.1 mM' lık tuz (sodium bromide) ana çözeltisinden surfaktant/polimer çözeltileri hazırlanarak, bu çözeltilerin 25 °C de iletkenlikleri ölçüldü.

3.2.1. Yüzey Gerilimi Ölçümleri

Yüzey gerilimi, Krüss K6 model yüzey gerilimi cihazı ile Du Noüy halka koparma yöntemi ile tayin edildi. Cihazın kalibrasyonu bidestile su kullanılarak yapıldı ve her ölçümden önce platin halka yeterince temizlendikten sonra kullanıldı. Yüzey gerilimi ölçülecek çözeltiler cihazın ölçüm kabına konduktan sonra cihaza bağlı bir termostat ile ölçüm sıcaklığında termal dengeye gelmesi sağlandıktan sonra ölçümler her bir çözelti için en az üç defa tekrarlanarak yapıldı.

3.2.2. Spesifik İletkenlik Ölçümleri

Spesifik iletkenlik, Thermo Orion 3-Star model pil sabiti $0,90 \text{ cm}^{-1}$ olan konduktometre 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.

3.2.3. Yoğunluk Ölçümleri

Yoğunluk ölçümü, Anton Paar DMA 4500 kullanılarak yapıldı. Tayini yapılacak çözeltiler şırınga yardımı ile cihaza enjekte edilip ölçüm sıcaklığında her çözelti için üç ölçüm alınarak yapıldı.

4. DENEYLER ve BULGULAR

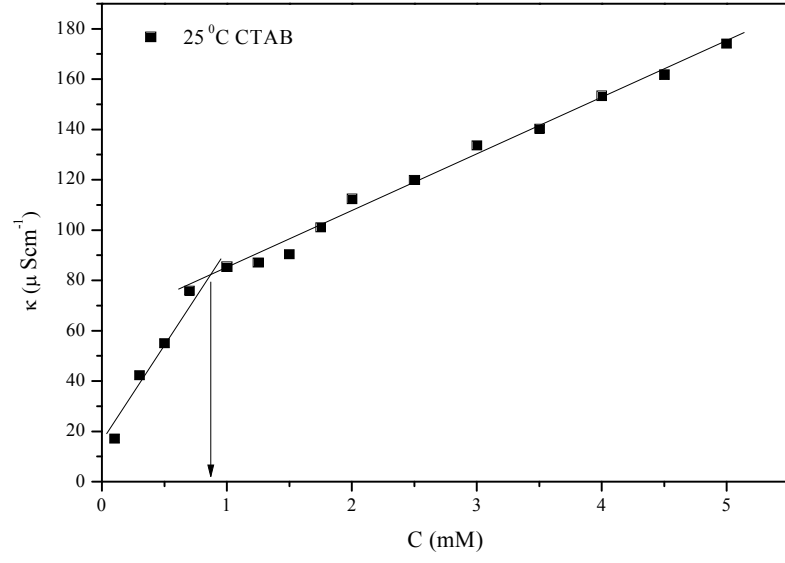
4.1. CTAB' nin Değişik Sıcaklıklarda CMC Tayini

CTAB'nin 25 °C, 30 °C, 35 °C ve 40 °C' de ki iletkenliği, yüzey gerilimi, viskozite ölçümleri ile cmc değerleri tayin edildi. Bunun yanında tuz çözeltisi ile hazırlanan çözeltilerinin cmc değerleri de iletkenliğinin ölçümü ile bulundu.

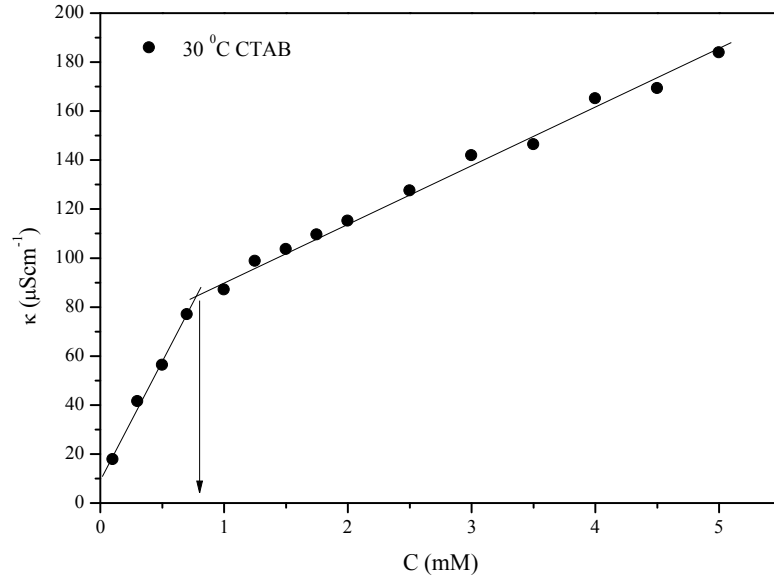
4.1.1. CTAB' nin İletkenlik Ölçüm Değerleri

Tablo 4.1.

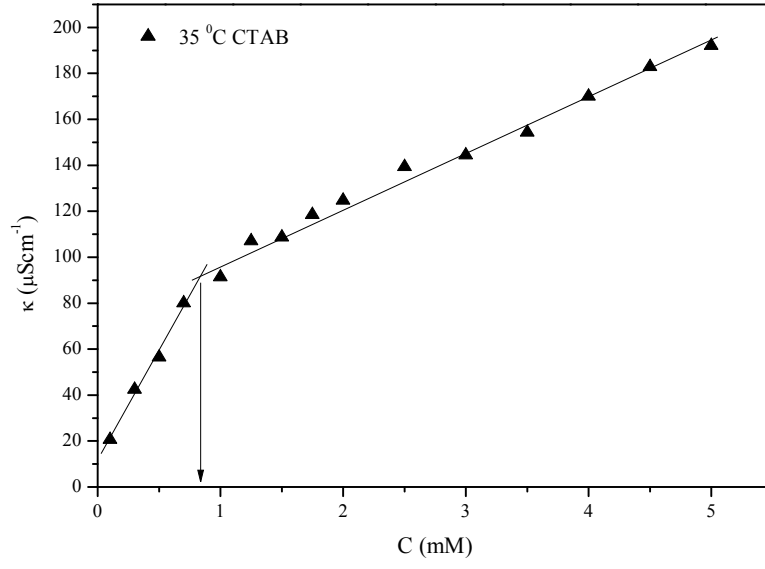
Sürfaktant Konsantrasyonu (mM)	Sıcaklığa göre İletkenlik κ (μScm^{-1})			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
0,10	17,1	17,89	20,6	21,1
0,30	42,3	41,5	42,5	42,5
0,50	55,1	56,4	56,5	57,8
0,70	75,8	77,0	80,1	79,6
1,00	85,4	87,1	91,4	93,2
1,25	87,2	98,8	107,1	109,2
1,50	90,4	103,6	108,7	117,2
1,75	101,1	109,6	118,5	123,6
2,00	112,4	115,2	124,7	129,8
2,50	120,0	127,6	139,4	146,1
3,00	133,7	141,9	144,5	153,4
3,50	140,3	146,4	154,4	163,5
4,00	153,4	165,2	170,0	177,8
4,50	161,8	169,3	182,9	187,3
5,00	174,1	183,9	192,2	202,9



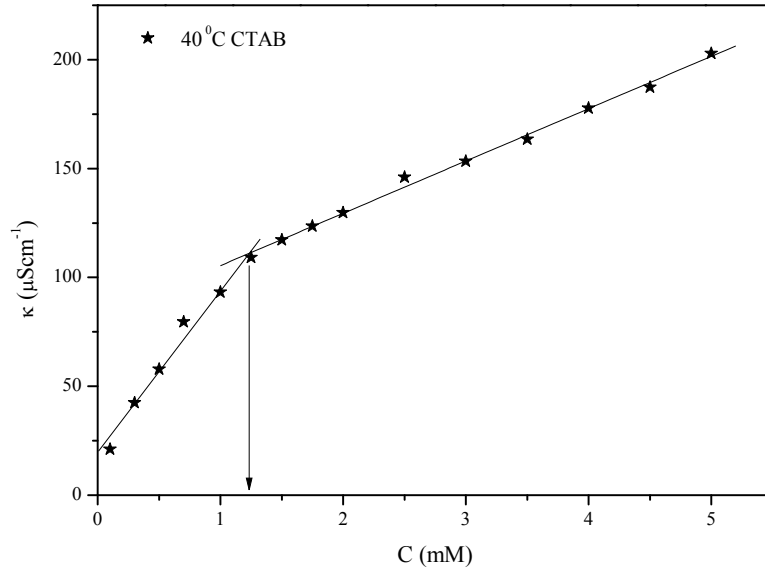
Şekil 4.1. 25 °C’ de CTAB ‘nin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.



Şekil 4.2. 30 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.



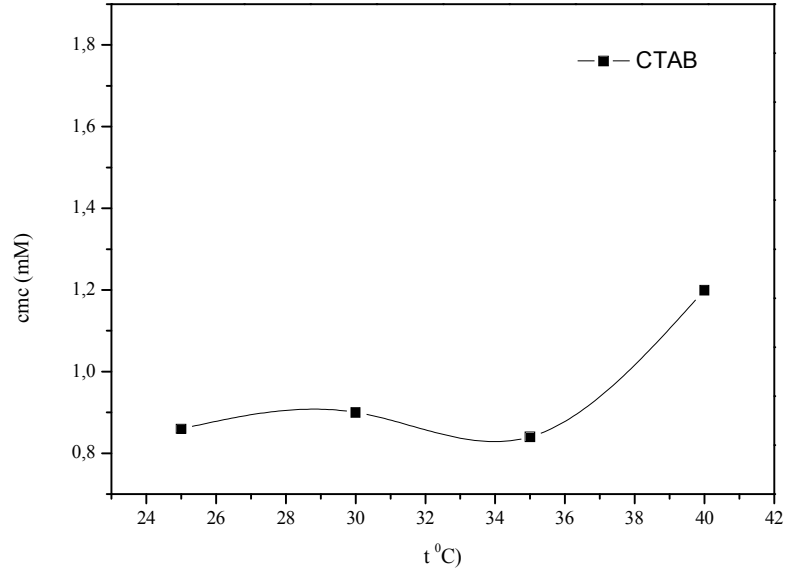
Şekil 4.3. 35 °C’ de CTAB ‘nin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.



Şekil 4.4. 40 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.

Tablo 4.2. Farklı Sıcaklıklardaki cmc Değerleri

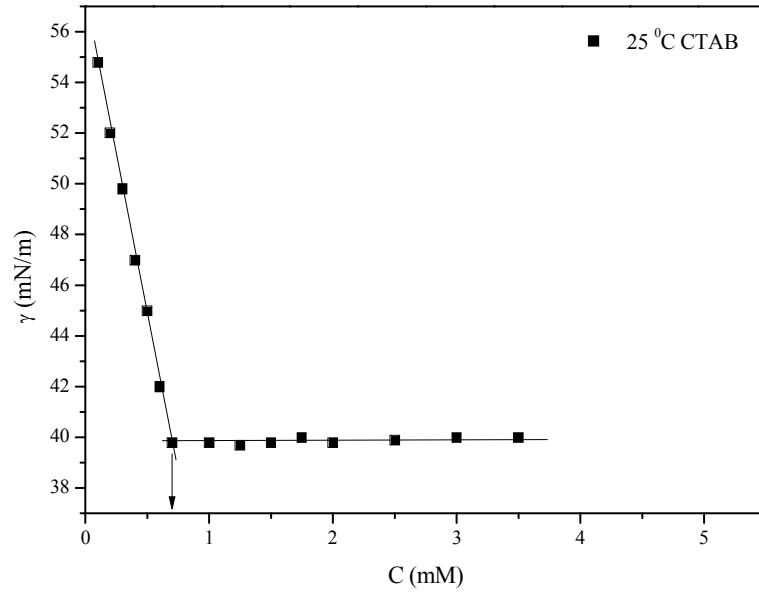
t °C	CMC
25	0,86
30	0,90
35	0,84
40	1,20

**Şekil 4.5. CTAB’ nin kritik misel konsantrasyonunun sıcaklık ile değişim.**

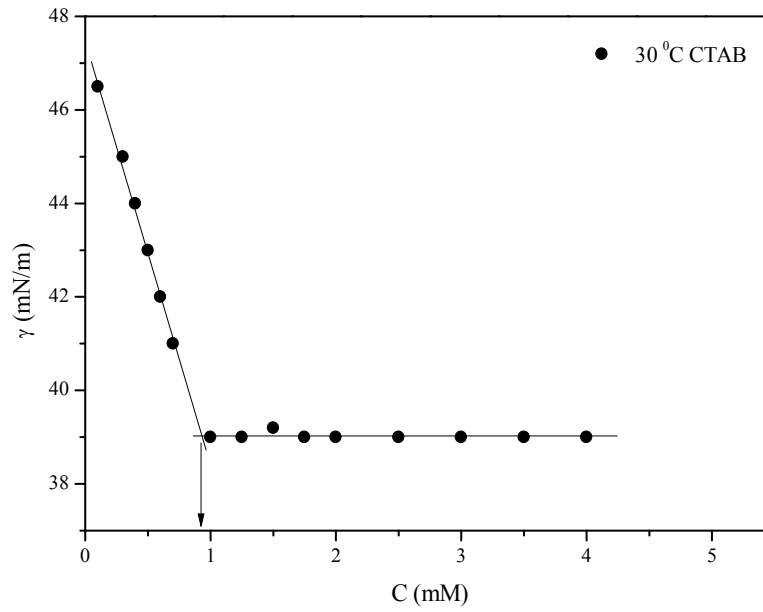
4.1.2. CTAB' nin Yüzey Gerilimi Ölçüm Değerleri

Tablo 4.3.

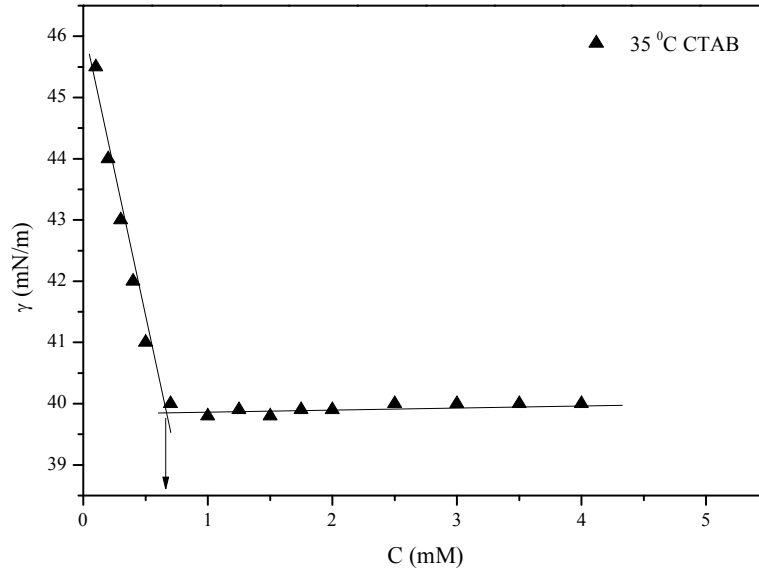
Surfaktant Konsantrasyonu (mM)	Sıcaklığa göre Yüzey gerilimleri γ (mN/m)			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
0,10	54,8	46,5	45,5	44,0
0,30	49,8	45,0	43,0	43,0
0,50	45,0	43,0	41,0	42,0
0,70	39,8	41,0	40,0	41,0
1,00	39,8	39,0	39,8	39,4
1,25	39,7	39,0	39,9	39,0
1,50	39,9	39,2	39,8	39,0
1,75	40,0	39,0	39,9	39,2
2,00	39,8	39,0	39,9	39,0
2,50	39,9	39,0	40,0	39,0
3,00	40,0	39,0	40,0	39,0
3,50	40,0	39,0	40,0	39,0
4,00	40,0	39,0	40,0	39,2
4,50	39,9	39,2	40,0	39,4
5,00	40,0	39,0	39,9	39,4



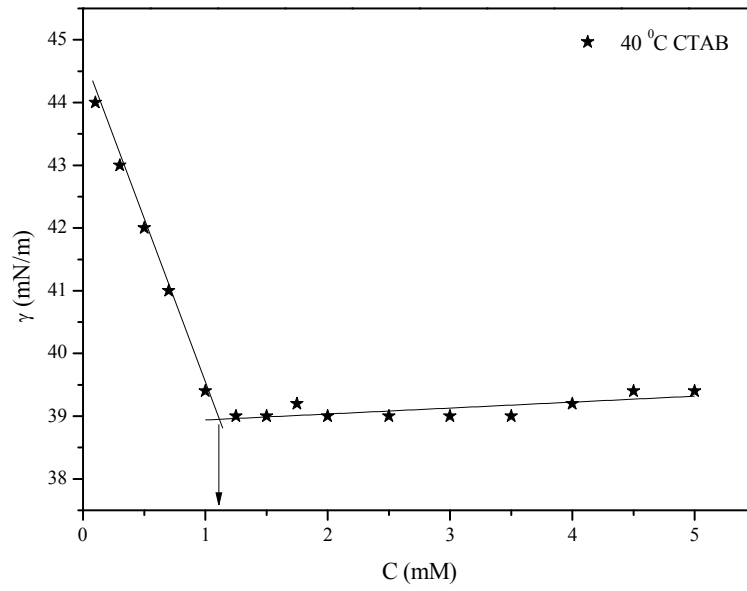
Şekil 4.6. 25 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.



Şekil 4.7. 30 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.



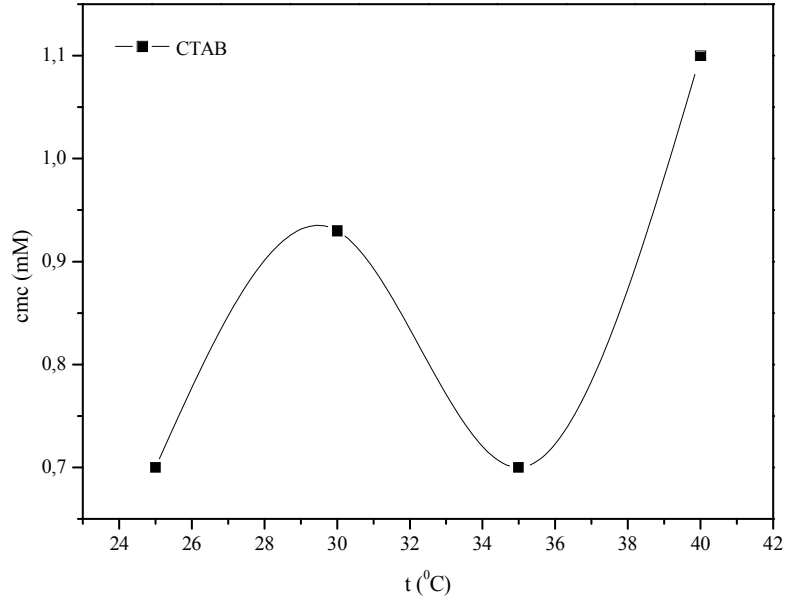
Şekil 4.8. 35 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.



Şekil 4.9. 40 °C’ de CTAB’ nin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.

Tablo 4.4. Farklı Sıcaklıklardaki cmc Değerleri

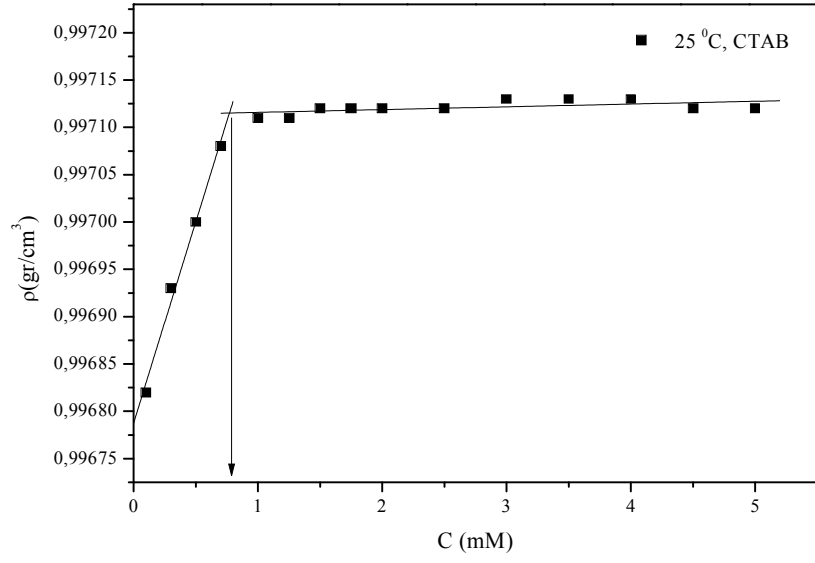
t °C	cmc
25	0,70
30	0,80
35	0,70
40	1,10

**Şekil 4.10. CTAB’ nin kritik misel konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi**

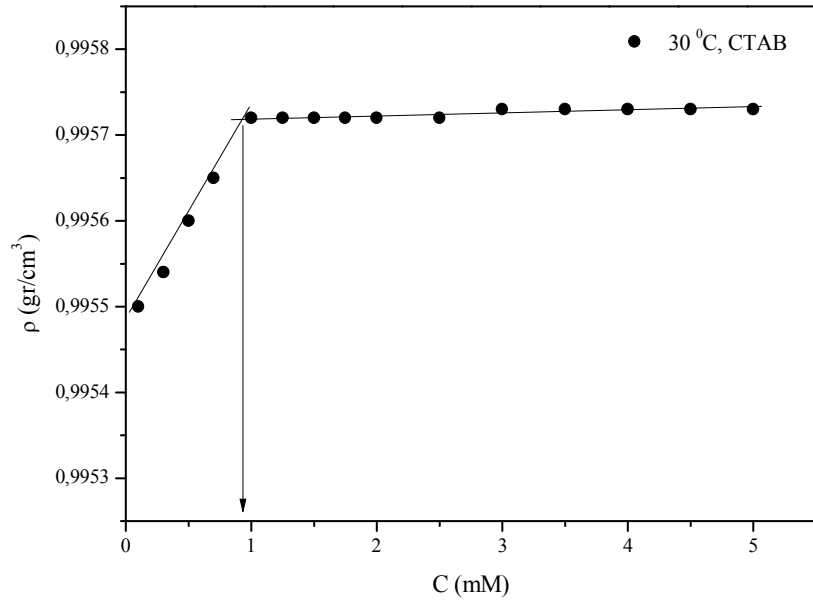
4.1.3. CTAB' nin Yoğunluk Ölçüm Değerleri

Tablo 4.5.

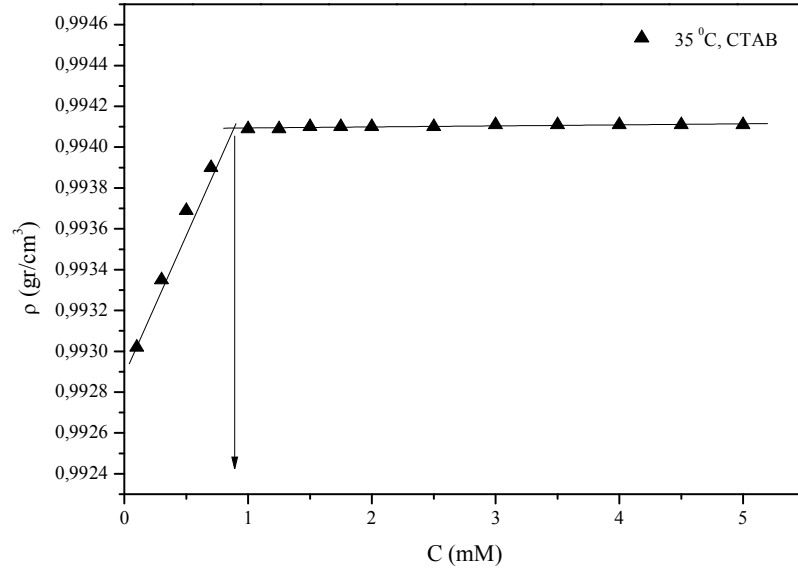
Surfaktant Konsantrasyonu (mM)	Sıcaklığa göre Yoğunluk Değişimleri ρ (g/cm ³)			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
0,10	0,99682	0,99550	0,99302	0,98796
0,30	0,99693	0,99554	0,99335	0,98909
0,50	0,99700	0,99560	0,99369	0,99008
0,70	0,99708	0,99565	0,99390	0,99127
1,00	0,99711	0,99572	0,99409	0,99198
1,25	0,99711	0,99572	0,99409	0,99227
1,50	0,99712	0,99572	0,99410	0,99228
1,75	0,99712	0,99572	0,99410	0,99228
2,00	0,99712	0,99572	0,99410	0,99222
2,50	0,99712	0,99572	0,99410	0,99228
3,00	0,99713	0,99572	0,99411	0,99228
3,50	0,99713	0,99573	0,99411	0,99229
4,00	0,99713	0,99573	0,99411	0,99229
4,50	0,99712	0,99573	0,99411	0,99226
5,00	0,99712	0,99573	0,99411	0,99227



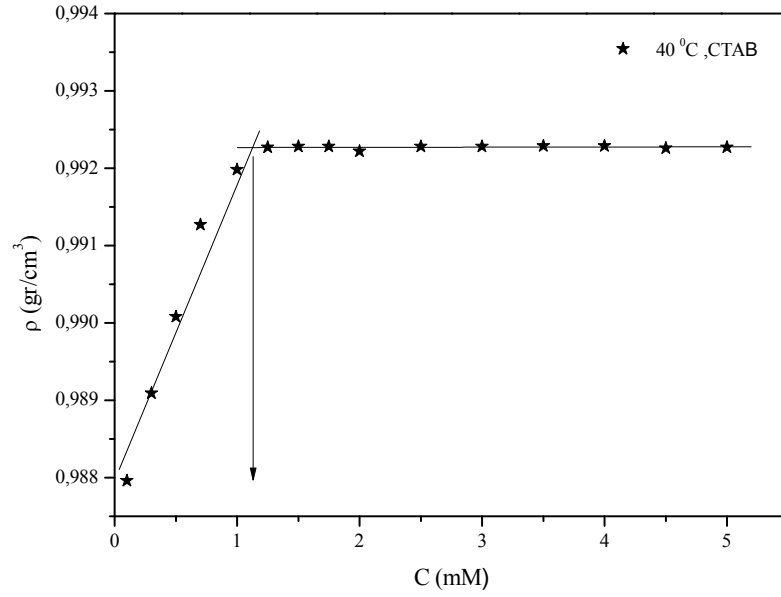
Şekil 4.11. 25 °C’ de CTAB’nin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.



Şekil 4.12. 30 °C’ de CTAB’nin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.



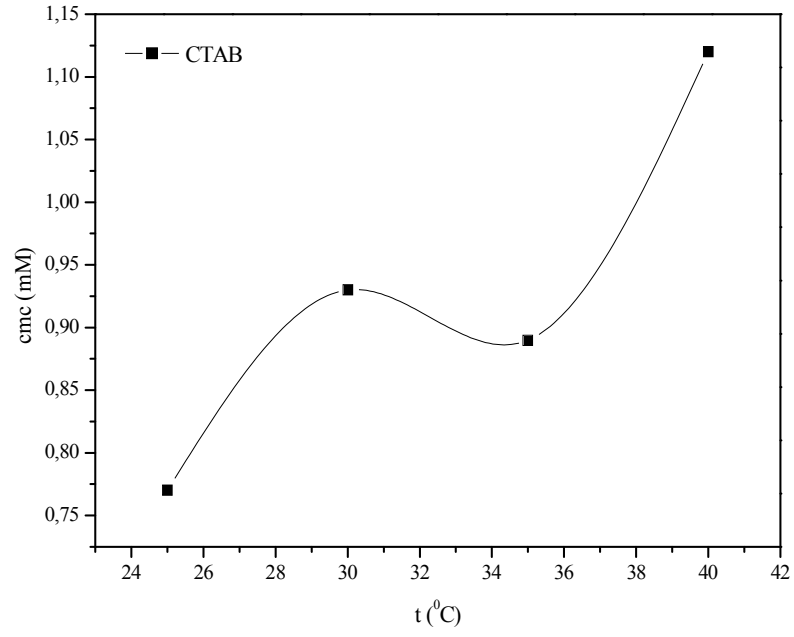
Şekil 4.13. 35 °C’ de CTAB’nin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.



Şekil 4.14. 40 °C’ de CTAB’nin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.

Tablo 4.6. Farklı Sıcaklıklardaki cmc Değerleri

t °C	CMC
25	0,77
30	0,93
35	0,89
40	1,12

**Şekil 4.15. CTAB’ nin kritik misel konsantrasyonunun sıcaklık ile değişim**

4.2. Katyonik Sürfaktant ile Anyonik Polimer Etkileşimleri

Katyonik surfaktan CTAB ile anyonik polimer Na-CMC arasındaki etkileşimler 25, 30, 35 ve 40 °C’de incelendi.

Bu sıcaklıklarda, surfaktanın her bir polimer ile olan etkileşimleri; yüzey gerilimi, konduktometre ve dansimetre kullanılarak belirlendi.

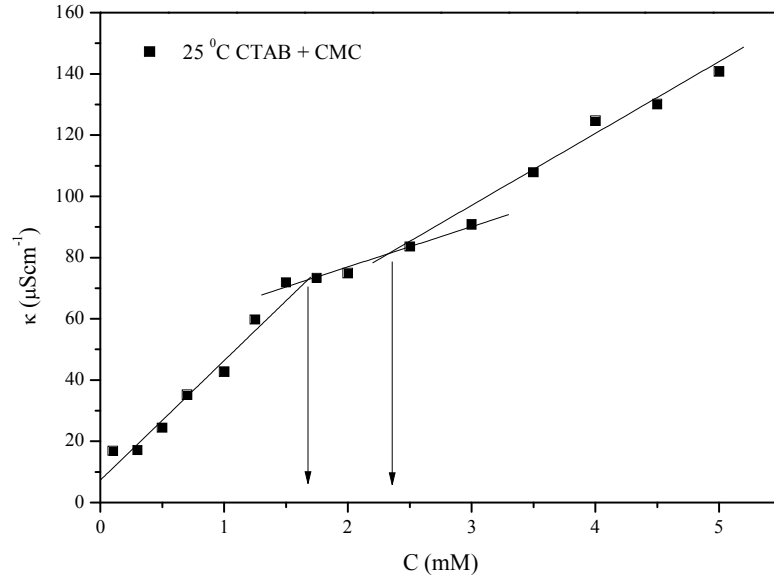
Aşağıda elde edilen deneysel sonuçlar tablolar halinde ve bu ölçüm sonuçlarından yararlanılarak çizilen grafikler verilmektedir.

4.2.1. CTAB – Na CMC Etkileşimi

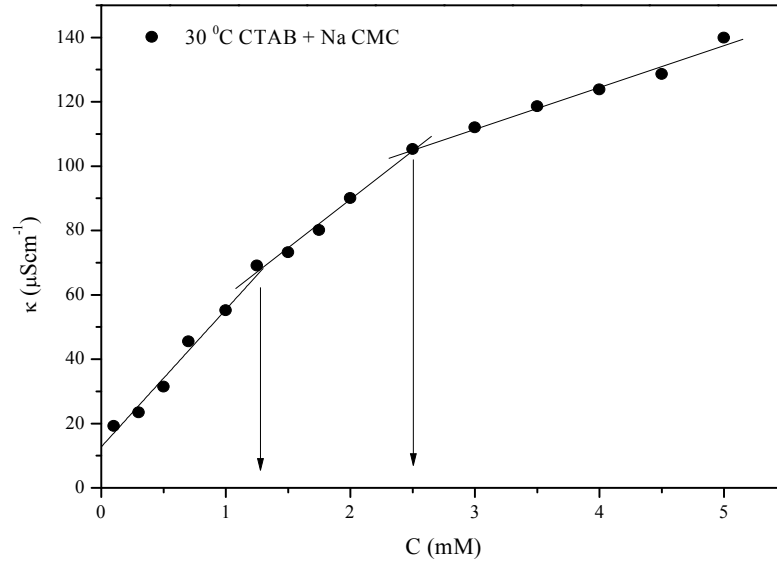
4.2.1. CTAB – Na CMC İletkenlik Ölçüm Değerleri

Tablo 4.7.

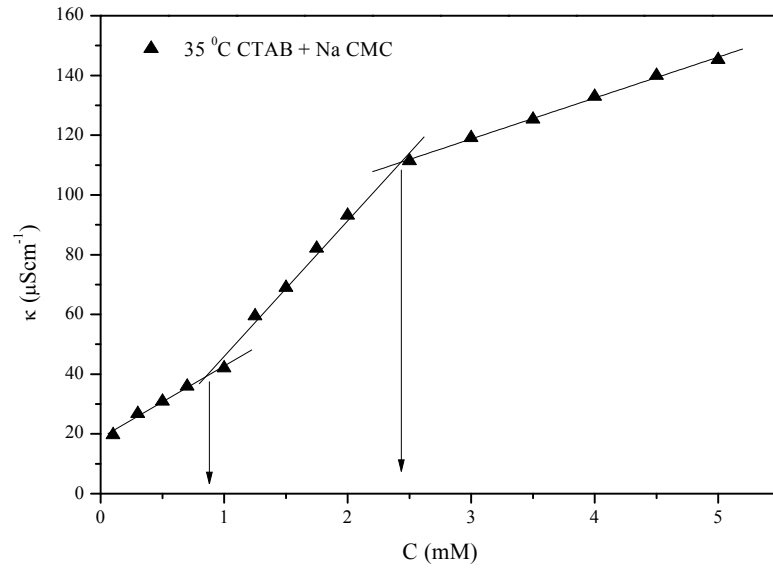
Sürfaktant Polimer Konsantrasyonu (mM)	Sıcaklığa göre İletkenlik κ (μScm^{-1})			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
0,10	16,95	19,21	19,64	20,19
0,30	17,20	23,41	26,77	27,17
0,50	24,40	31,40	30,90	31,30
0,70	35,20	45,46	35,89	43,40
1,00	42,80	55,20	42,00	54,80
1,25	59,80	69,10	59,50	60,20
1,50	72,00	73,20	69,00	72,80
1,75	73,40	80,10	82,10	84,80
2,00	74,90	90,00	93,20	95,40
2,50	83,60	105,30	111,40	114,50
3,00	90,80	112,00	119,10	125,70
3,50	107,90	118,60	125,30	130,50
4,00	124,80	123,80	133,00	138,90
4,50	130,20	128,60	140,00	145,80
5,00	140,80	139,90	139,90	156,50



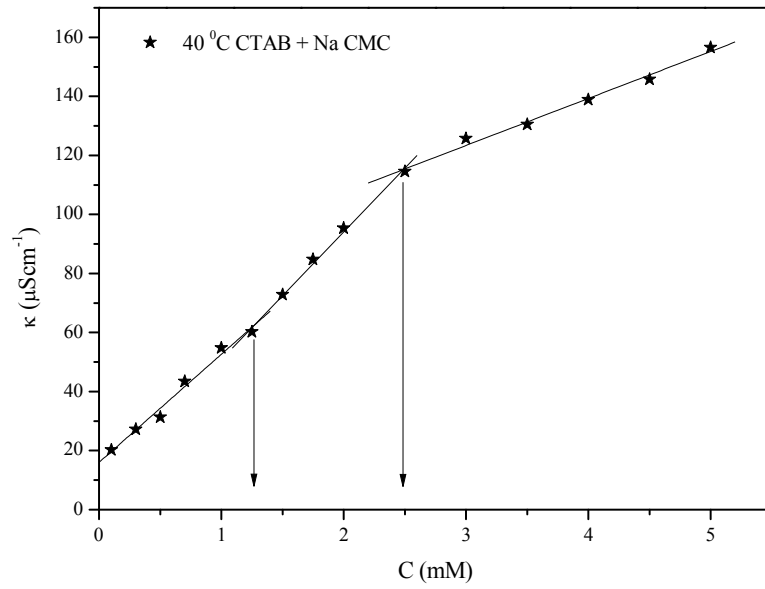
Şekil 4.16. 25 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.



Şekil 4.17. 30 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.



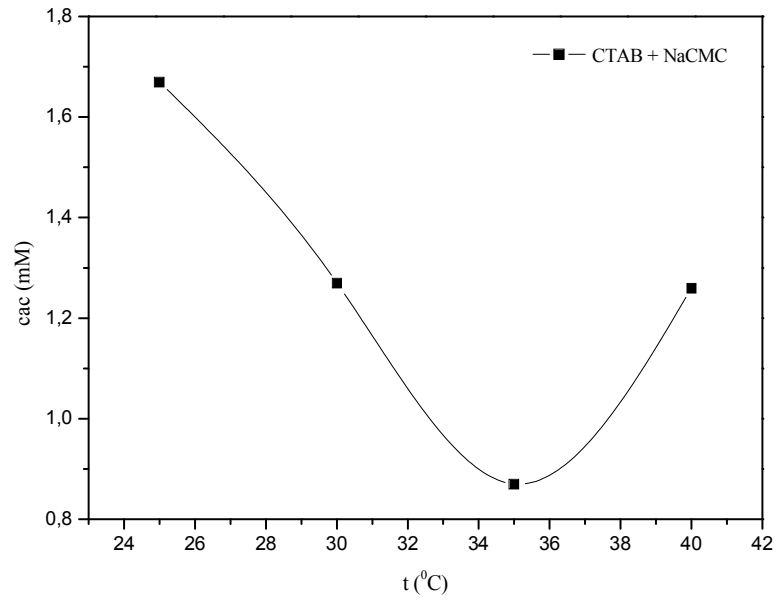
Şekil 4.18. 35 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.



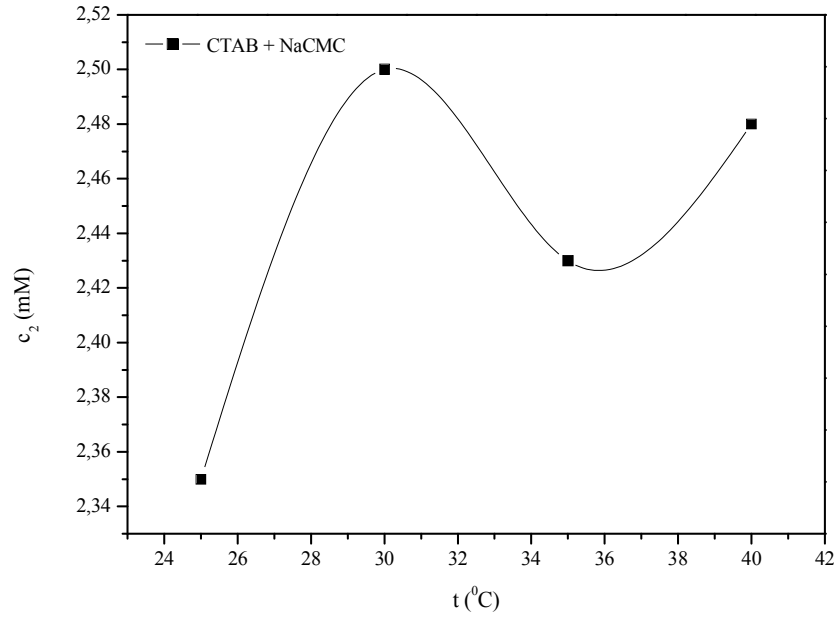
Şekil 4.19. 40 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı iletkenlik değişimi.

Tablo 4.8. Farklı Sıcaklıklardaki cac ve C₂ Değerleri

t °C	cac	C₂
25	1,67	2,35
30	1,27	2,50
35	0,87	2,43
40	1,26	2,48



Şekil 4.20. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda cac'nin sıcaklık ile değişimi.

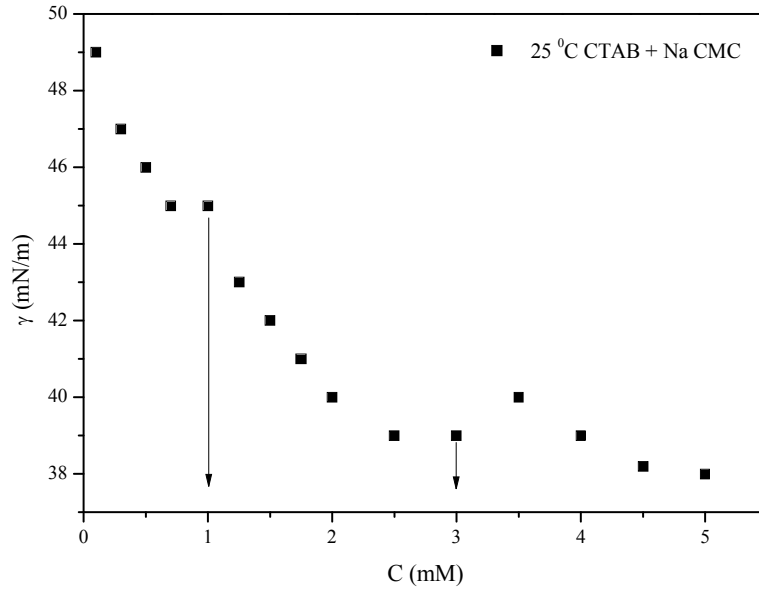


Şekil 4.21. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda C_2 'nin sıcaklık ile değişimi.

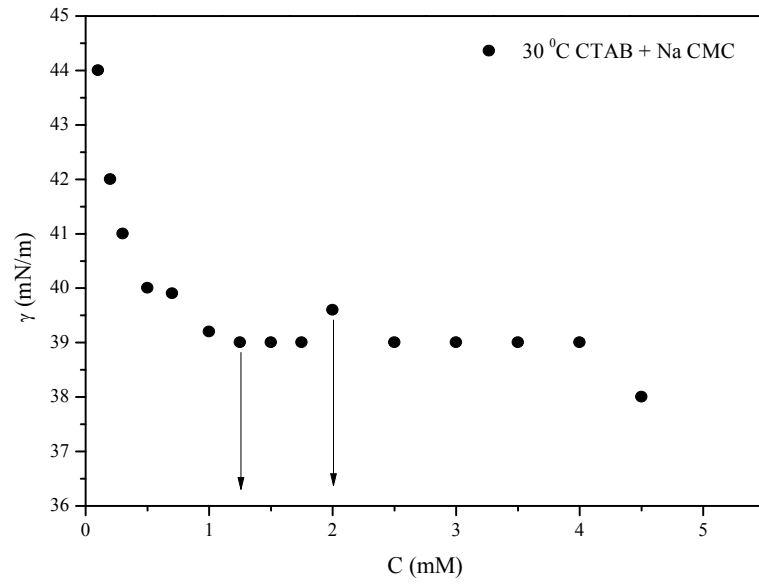
4.2.2. CTAB – Na CMC Yüzey Gerilimi Ölçüm Değerleri

Tablo 4.9. Farklı Sıcaklıklardaki yüzey gerilim değerleri

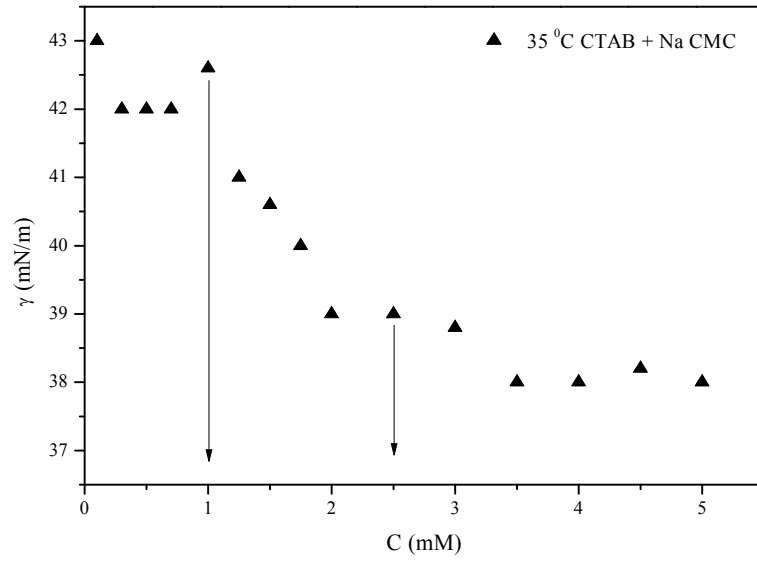
Surfaktant Polimer Konsantrasyonu (mM)	Sıcaklığa göre Yüzey gerilimleri γ (mN/m)			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
0,10	49,0	44,0	43,0	44,0
0,30	47,0	42,0	42,0	43,0
0,50	46,0	41,0	42,0	42,0
0,70	45,0	40,0	42,0	41,0
1,00	45,0	39,9	42,6	40,0
1,25	43,0	39,2	41,0	38,0
1,50	42,0	39,0	40,6	38,0
1,75	41,0	39,0	40,0	38,0
2,00	40,0	39,0	39,0	38,0
2,50	39,0	39,6	39,0	39,0
3,00	39,0	39,0	38,8	38,0
3,50	40,0	39,0	38,0	37,0
4,00	39,0	39,0	38,0	37,2
4,50	38,2	38,0	38,2	37,0
5,00	38,0	37,0	38,0	37,6



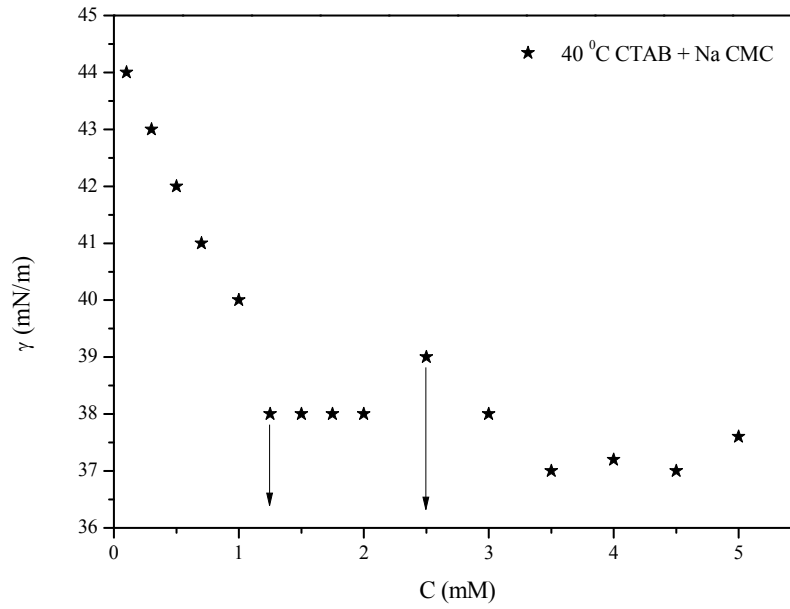
Şekil 4.22. 25 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.



Şekil 4.23. 30 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.



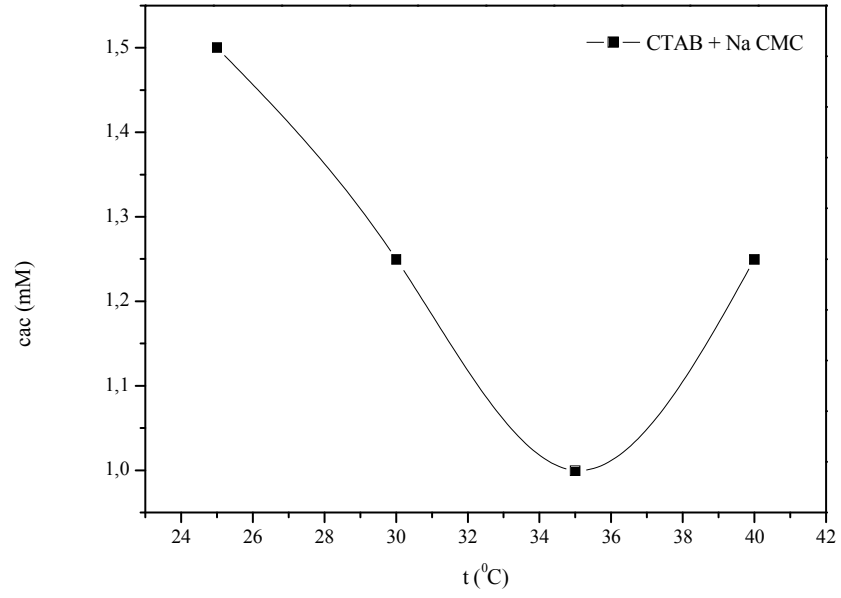
Şekil 4.24. 35 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.

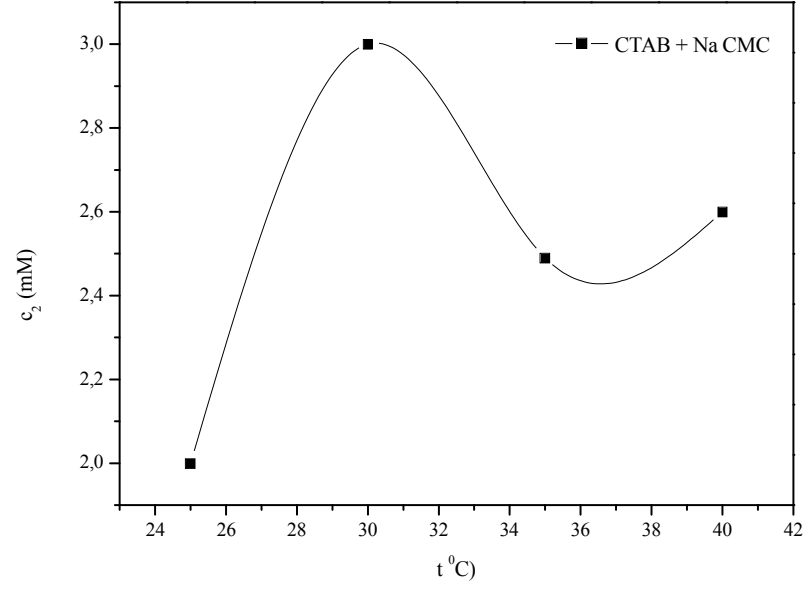


Şekil 4.25. 40 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yüzey gerilimi değişimi.

Tablo 4.10. Farklı Sıcaklıklardaki cac ve C_2 Değerleri

t °C	cac	C_2
25	1,50	2,00
30	1,25	3,00
35	1,00	2,49
40	1,25	2,60

**Şekil 4.26. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda cac’nin sıcaklık ile değişimi.**

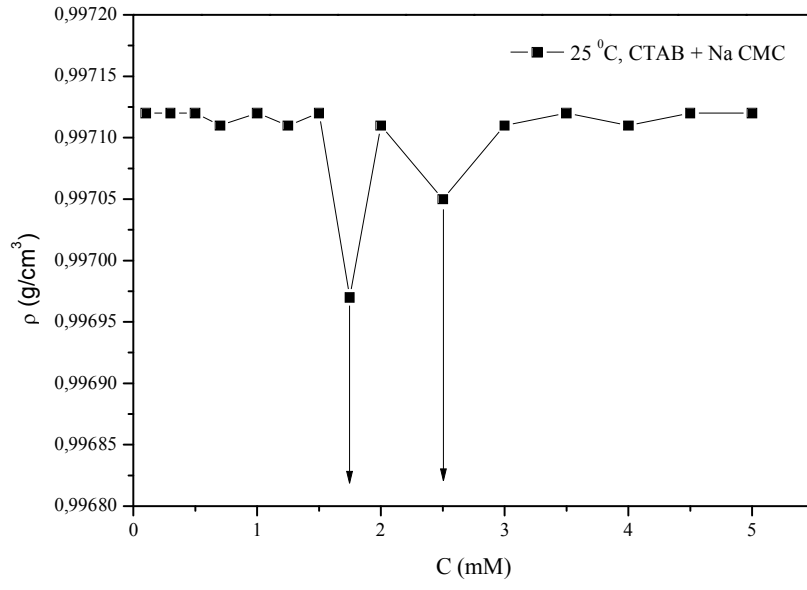


Şekil 4.27. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda C_2 'nin sıcaklık ile değişimi.

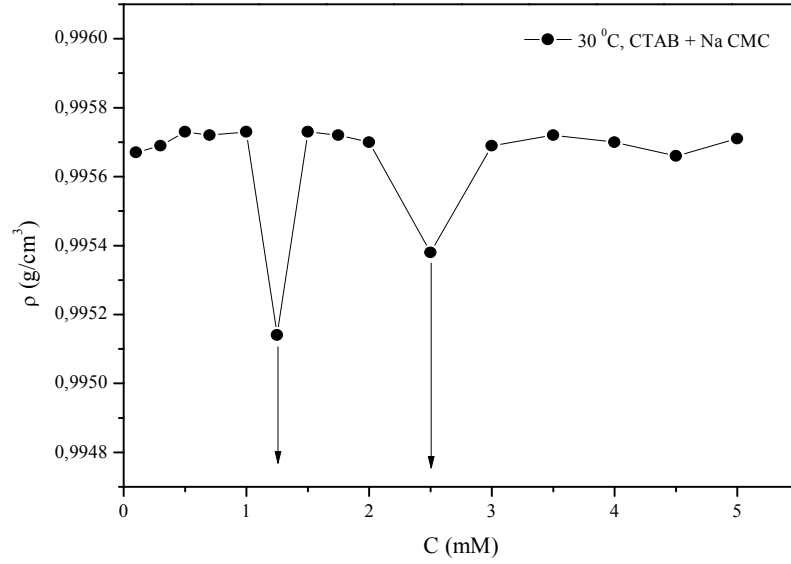
4.2.3. CTAB – Na CMC Yoğunluk Ölçüm Değerleri

Tablo 4.11.

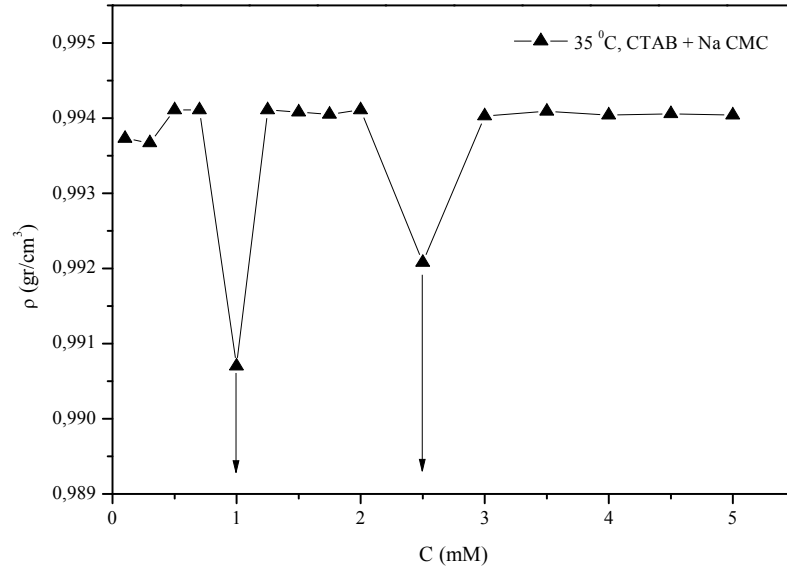
Surfaktant Polimer Konsantrasyonu (mM)	Sıcaklığa göre Yoğunluk P (g/cm ³)			
	25 °C	30 °C	35 °C	40 °C
0,10	0,99712	0,99567	0,99373	0,99223
0,30	0,99712	0,99569	0,99367	0,99221
0,50	0,99712	0,99573	0,99411	0,99229
0,70	0,99711	0,99572	0,99411	0,99229
1,00	0,99712	0,99573	0,9907	0,98785
1,25	0,99711	0,99514	0,99411	0,99041
1,50	0,99712	0,99573	0,99408	0,99212
1,75	0,99697	0,99572	0,99405	0,99238
2,00	0,99711	0,99570	0,99411	0,99233
2,50	0,99705	0,99538	0,99208	0,98871
3,00	0,99711	0,99569	0,99403	0,99211
3,50	0,99712	0,99572	0,99409	0,99221
4,00	0,99711	0,99570	0,99404	0,99223
4,50	0,99712	0,99566	0,99406	0,99224
5,00	0,99712	0,99571	0,99404	0,99224



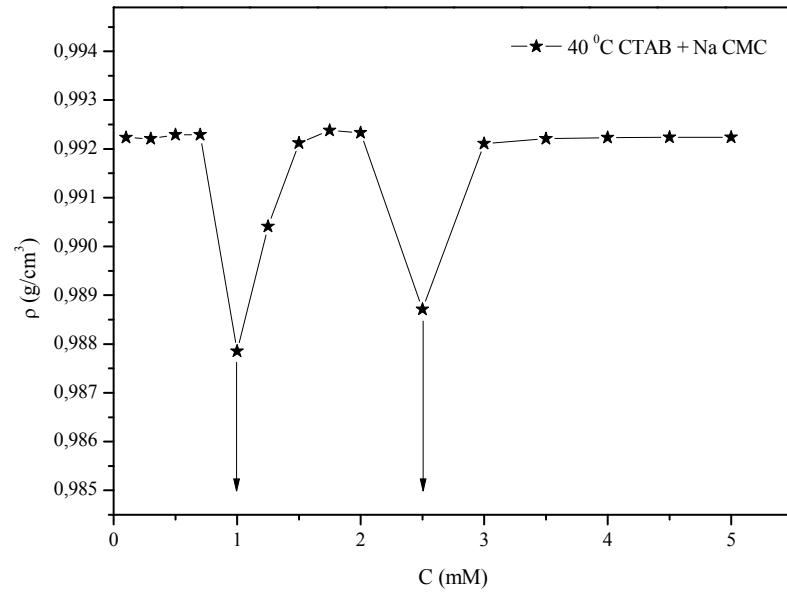
Şekil 4.28. 25 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.



Şekil 4.29. 30 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi



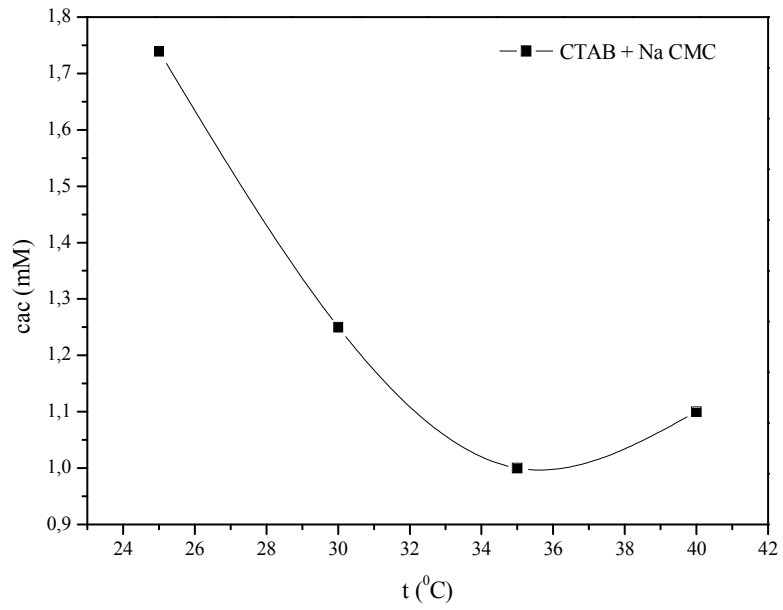
Şekil 4.30. 35 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.

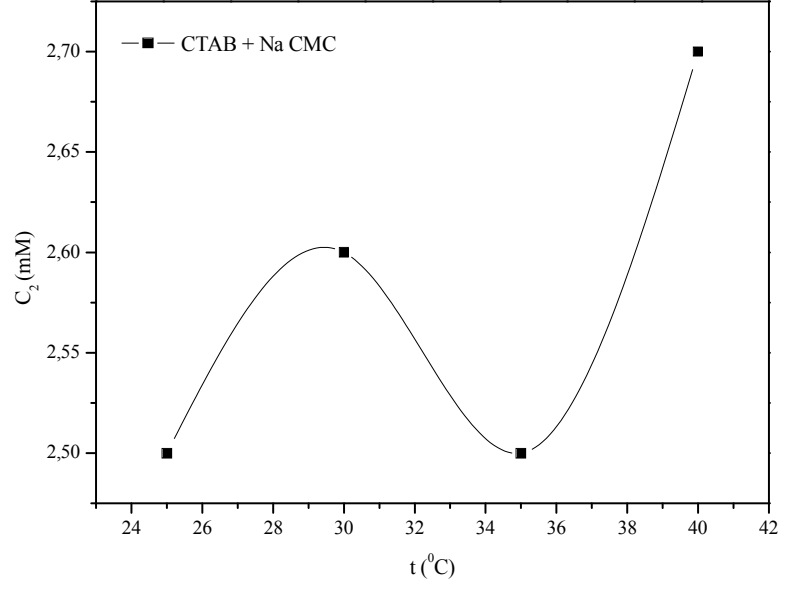


Şekil 4.31. 40 °C’ de CTAB – Na CMC etkileşiminin konsantrasyona karşı yoğunluk değişimi.

Tablo 4.12. Farklı Sıcaklıklardaki cac ve C₂ Değerleri

t °C	Cac	C ₂
25	1,74	2,50
30	1,25	2,60
35	1,00	2,50
40	1,10	2,70

**Şekil 4.32. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda cac'nin sıcaklık ile değişimi.**



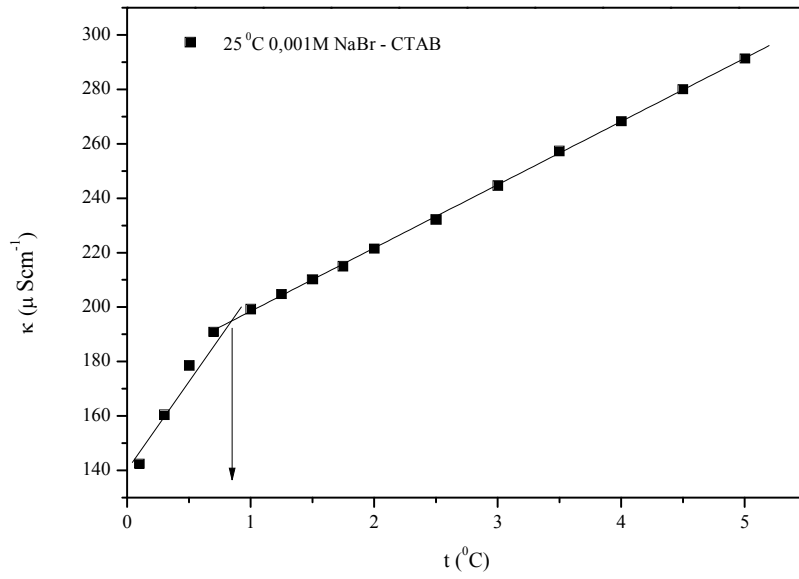
Şekil 4.33. CTAB – Na CMC etkileşimi sonucunda C_2 'nin sıcaklık ile değişimi.

4.3. Tuzun Katyonik Surfaktant ile Anyonik Polimer Etkileşimi Üzerindeki etkisi

0.001 , 0,005 , 0.01 , 0.05 ve 0.1 M' lık NaBr çözeltilerinden hazırlanan CTAB ve CTAB-Na CMC çözeltilerinin 25 °C' de ki iletkenlikleri ölçüldü. Elde edilen deneysel sonuçlar tablolar halinde ve bu ölçüm sonuçlarından elde yararlanılarak çizilen grafikler verilmektedir. Diğer hazırlanan çözeltilerden tek fark, saf su yerine belirtilen konsantrasyonlarda NaBr çözeltisinin kullanılmasıdır.

Tablo 4.13. 0,001 M NaBr

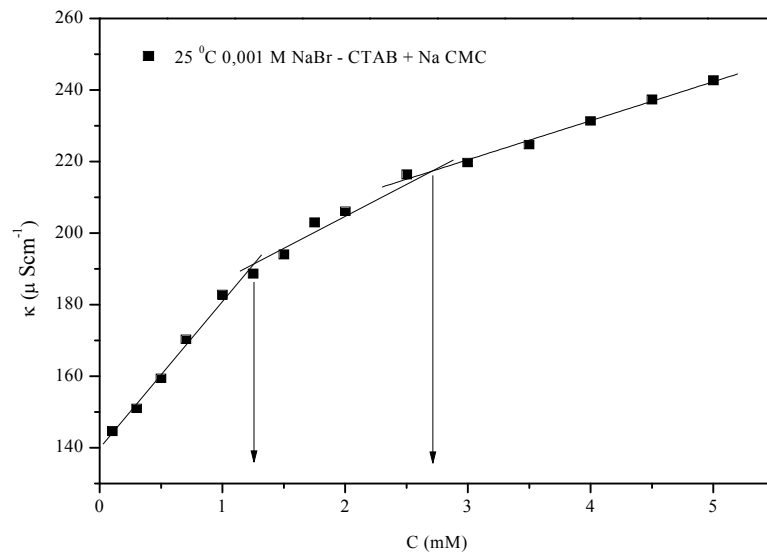
0,001 M NaBr' de CTAB Konsantrasyonu (mM)	25 °C İletkenlik Değerleri κ (μScm^{-1})
0,10	142,4
0,30	160,5
0,50	178,5
0,70	190,9
1,00	199,2
1,25	204,8
1,50	210,2
1,75	215,1
2,00	221,5
2,50	232,2
3,00	244,6
3,50	257,3
4,00	268,4
4,5	280,1
5,0	291,4



Şekil 4.34. 0,001 M NaBr çözeltisindeki surfaktantın iletkenlik değişimi

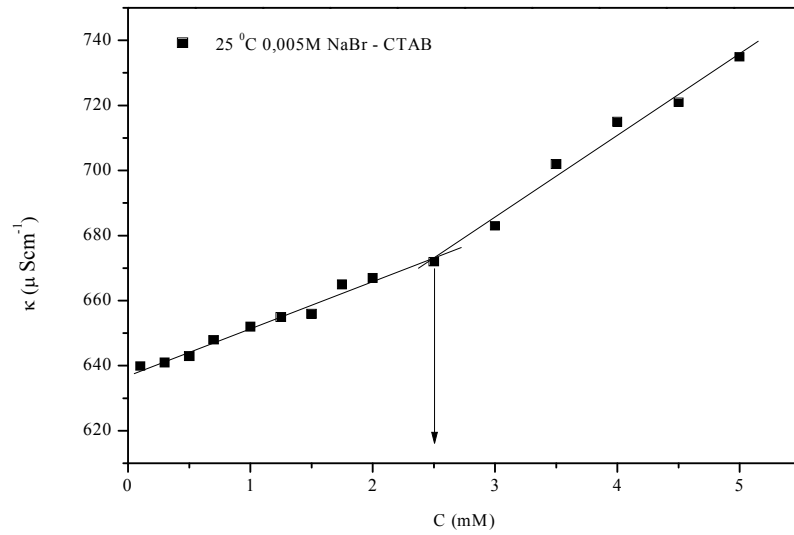
Tablo 4.14. 0,001 M NaBr

0,001 M NaBr' de CTAB-Na CMC Konsantrasyonu (mM)	25 °C İletkenlik Değerleri κ (μScm^{-1})
0,10	144,7
0,30	151,0
0,50	159,4
0,70	170,4
1,00	182,8
1,25	188,7
1,50	194,0
1,75	203,0
2,00	206,1
2,50	216,4
3,00	219,7
3,50	224,7
4,00	231,3
4,50	237,3
5,00	242,7

**Şekil 4.35. 0,001 M NaBr çözeltisindeki surfaktant-polimer iletkenlik değişimi**

Tablo 4.15. 0,005 M NaBr

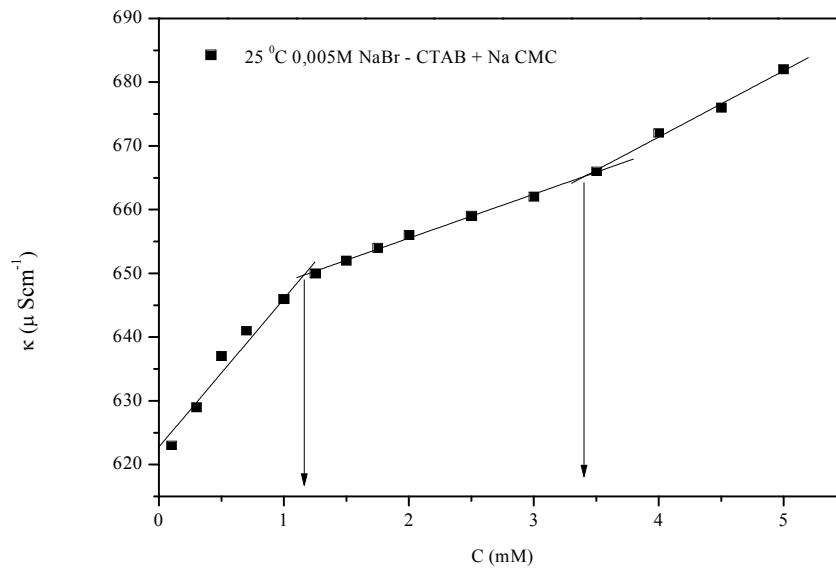
0,005 M NaBr' de CTAB Konsantrasyonu (mM)	25 °C İletkenlik Değerleri κ (μScm^{-1})
0,10	640
0,30	641
0,50	643
0,70	648
1,00	652
1,25	655
1,50	656
1,75	665
2,00	667
2,50	672
3,00	683
3,50	702
4,00	715
4,5	721
5,00	735



Şekil 4.36. 0,005 M NaBr çözeltisindeki surfaktantın iletkenlik değişimi

Tablo 4.16. 0,005 M NaBr

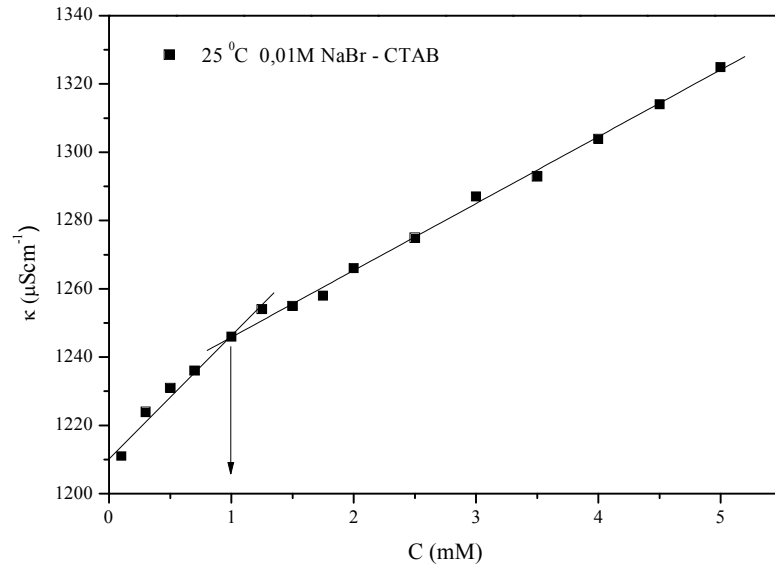
0,005 M NaBr' de CTAB-Na CMC Konsantrasyonu (mM)	25 °C İletkenlik Değerleri κ (μScm^{-1})
0,10	623
0,30	629
0,50	637
0,70	641
1,00	646
1,25	650
1,50	652
1,75	654
2,00	656
2,50	659
3,00	662
3,50	666
4,00	672
4,50	676
5,00	682



Şekil 4.37. 0,005 M NaBr çözeltisindeki surfaktant-polimer iletkenlik değişimi

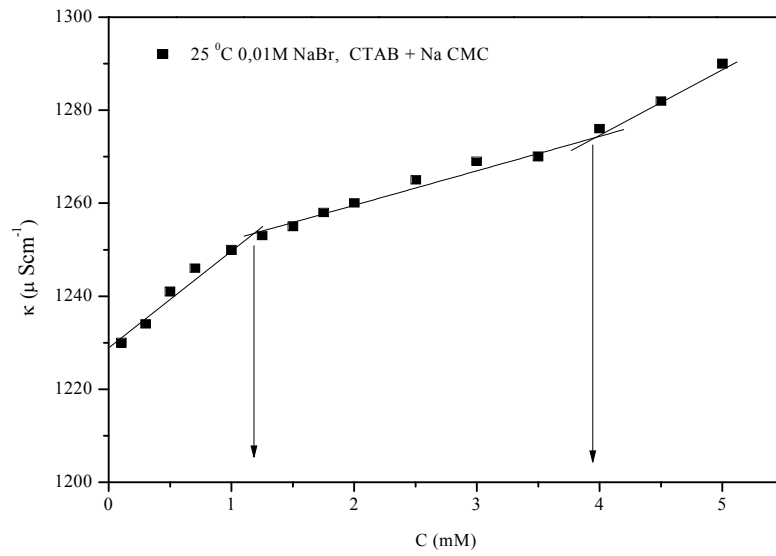
Tablo 4.17 0,01 M NaBr

0,01 M NaBr' de CTAB Konsantrasyonu (mM)	25 °C İletkenlik Değerleri κ (μScm^{-1})
0,10	1211
0,30	1224
0,50	1231
0,70	1236
1,00	1246
1,25	1254
1,50	1255
1,75	1258
2,00	1266
2,50	1275
3,00	1287
3,50	1293
4,00	1304
4,50	1314
5,00	1325

**Şekil 4.38. 0,01 M NaBr çözeltisindeki surfaktantın iletkenlik değişimi**

Tablo 4.18. 0,01 M NaBr

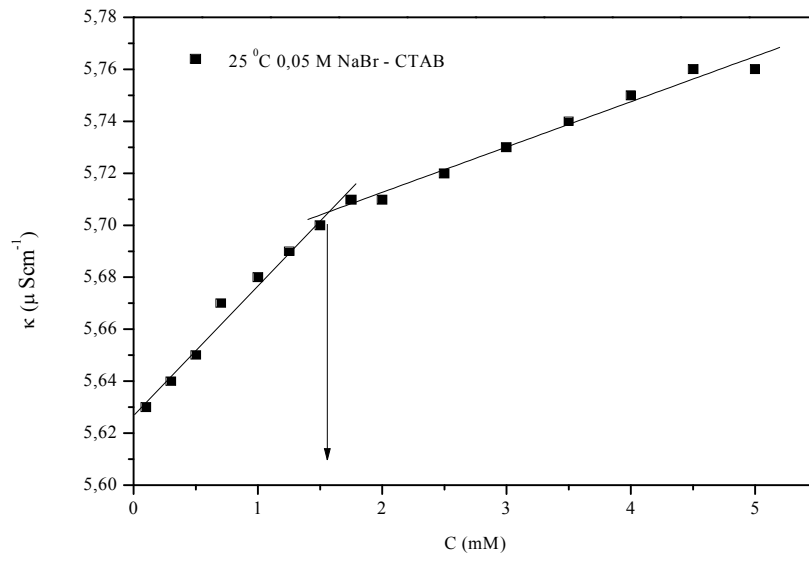
0,01 M NaBr' de CTAB–Na CMC Konsantrasyonu (mM)	25 °C İletkenlik Değerleri κ (μScm^{-1})
0,10	1230
0,30	1234
0,50	1241
0,70	1246
1,00	1250
1,25	1253
1,50	1255
1,75	1258
2,00	1260
2,50	1265
3,00	1269
3,50	1270
4,00	1276
4,50	1282
5,00	1290



Şekil 4.39. 0,01 M NaBr çözeltisindeki surfaktant-polimer iletkenlik değişimi

Tablo 4.19. 0,05 M NaBr

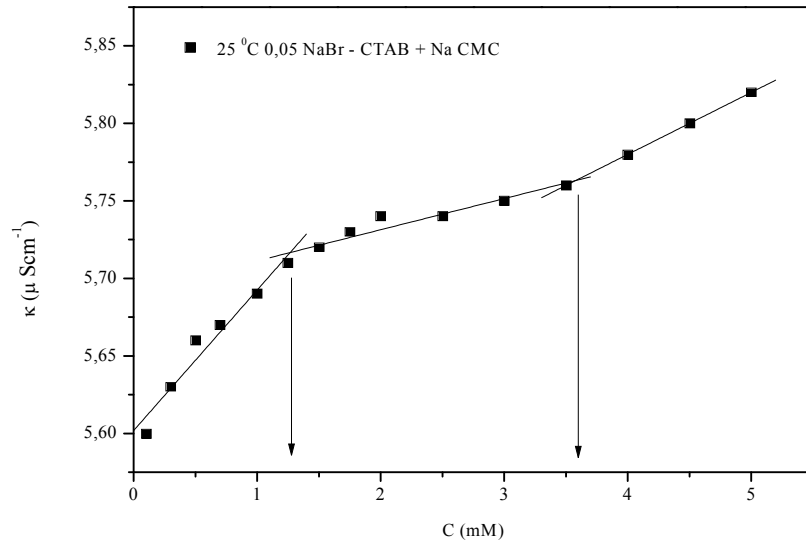
0,05 M NaBr' de CTAB Konsantrasyonu (mM)	25 °C İletkenlik Değerleri κ (μScm^{-1})
0,10	5,63
0,30	5,64
0,50	5,65
0,70	5,67
1,00	5,68
1,25	5,69
1,50	5,70
1,75	5,71
2,00	5,71
2,50	5,72
3,00	5,73
3,50	5,74
4,00	5,75
4,50	5,76
5,00	5,76



Şekil 4.40. 0,05 M NaBr çözeltisindeki surfaktantın iletkenlik değişimi

Tablo 4.20. 0,05 M NaBr

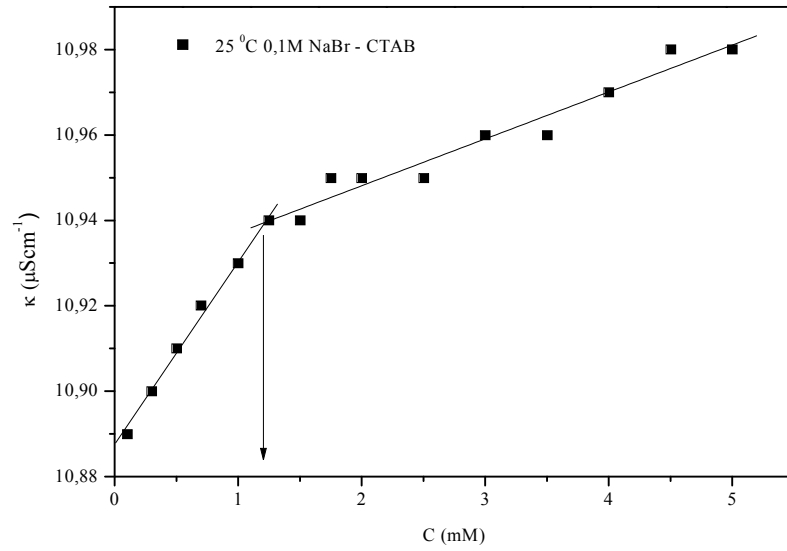
0,05 M NaBr' de CTAB–Na CMC Konsantrasyonu (mM)	25 °C İletkenlik Değerleri κ (μScm^{-1})
0,10	5,60
0,30	5,63
0,50	5,66
0,70	5,67
1,00	5,69
1,25	5,71
1,50	5,72
1,75	5,73
2,00	5,74
2,50	5,74
3,00	5,75
3,50	5,76
4,00	5,78
4,50	5,80
5,00	5,82



Şekil 4.41. 0,05 M NaBr çözeltisindeki surfaktant-polimer çözeltinin iletkenlik değişimi

Tablo 4.21. 0,1 M NaBr

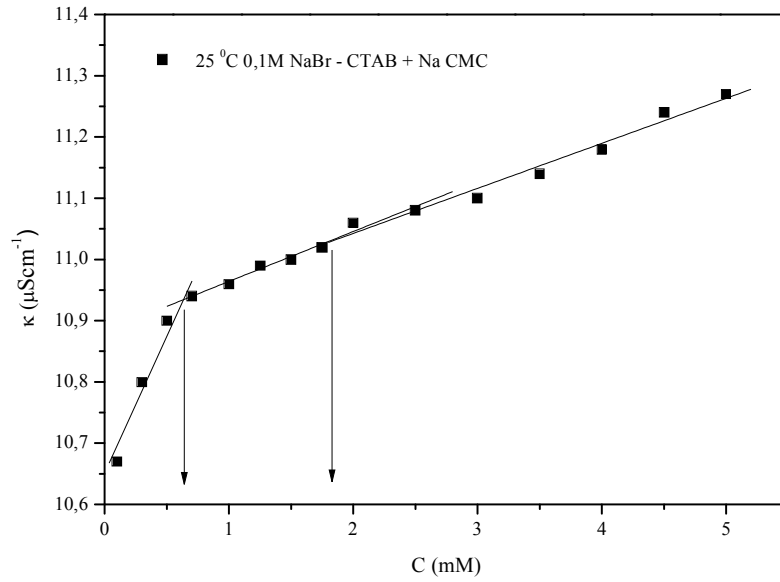
0,1 M NaBr' de CTAB Konsantrasyonu (mM)	25 °C İletkenlik Değerleri κ (μScm^{-1})
0,10	10,89
0,30	10,90
0,50	10,91
0,70	10,92
1,00	10,93
1,25	10,94
1,50	10,94
1,75	10,95
2,00	10,95
2,50	10,95
3,00	10,96
3,50	10,96
4,00	10,97
4,50	10,98
5,00	10,98



Şekil 4.42. 0,1 M NaBr çözeltisindeki surfaktant iletkenlik değişimi

Tablo 4.22. 0,1 M NaBr

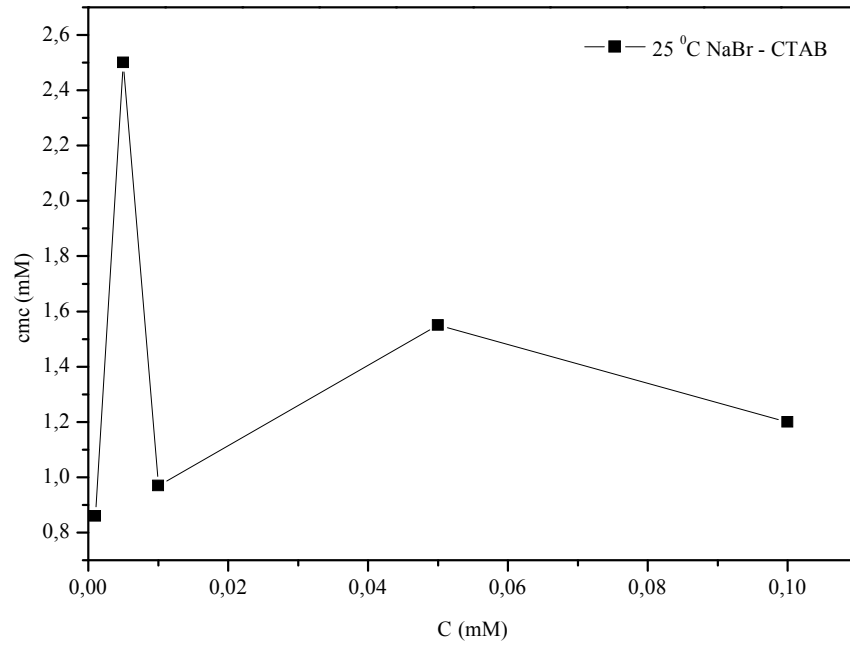
0,1 M NaBr' de CTAB–Na CMC Konsantrasyonu (mM)	25 °C İletkenlik Değerleri κ (μScm^{-1})
0,10	10,67
0,30	10,80
0,50	10,90
0,70	10,94
1,00	10,96
1,25	10,99
1,50	11,0
1,75	11,02
2,00	11,06
2,50	11,08
3,00	11,10
3,50	11,14
4,00	11,18
4,50	11,24
5,00	11,27

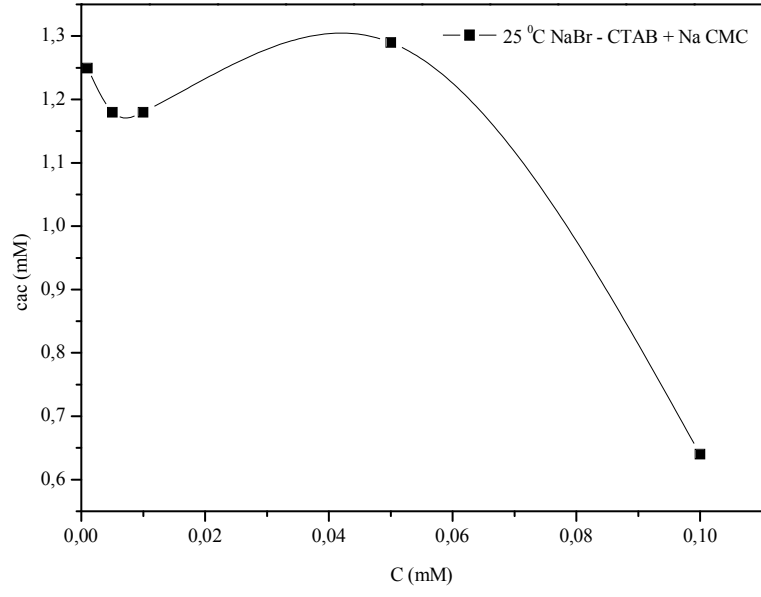


Şekil 4.43. 0,1 M NaBr çözeltisindeki surfaktant-polimer iletkenlik değişim

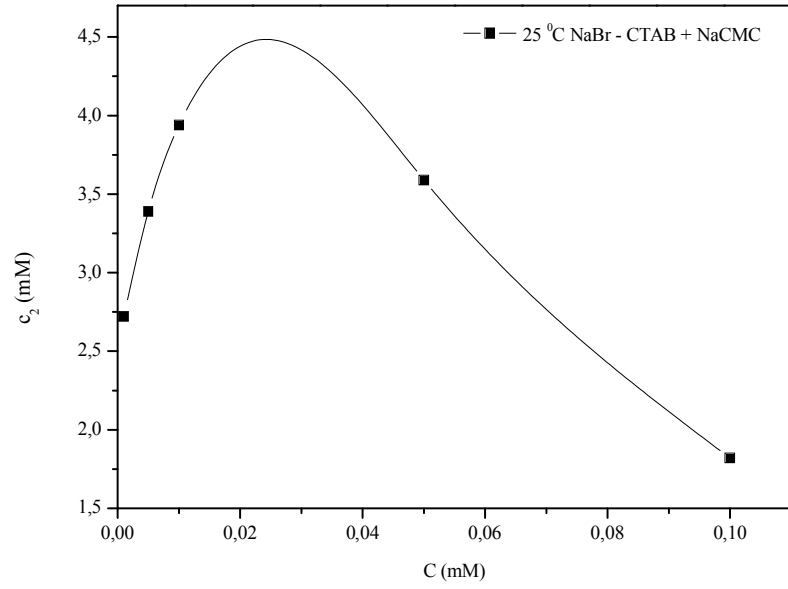
Tablo 4.23. NaBr konsantrasyonlarına göre cmc, cac ve C₂ değerleri

C (mM)	0,001 M NaBr	0,005 M NaBr	0,01 M NaBr	0,05 M NaBr	0,1 M NaBr
cmc	0,86	2,50	0,97	1,55	1,20
cac	1,25	1,18	1,18	1,29	0,64
C ₂	2,72	3,39	3,94	3,59	1,82

**Şekil 4.44. NaBr konsantrasyonlarına göre cmc değişim grafiği**



Şekil 4.45 NaBr konsantrasyonlarına göre c_{ac} değişim grafiği



Şekil 4.46 NaBr konsantrasyonlarına göre C_2 değişim grafiği

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Surfaktantlar sulu çözeltilerde makromoleküllerle karıştırıldığında (polimerler veya proteinler), makromoleküllere surfaktantın bağlanması sonucu bir kompleks oluşumu meydana gelir. Etkileşimin gücü hem makromoleküllere hem surfaktanta hem de onların çözüldüğü ortamın özelliklerine bağlıdır. Bu çalışmada bizde buradan yola çıkarak katyonik surfaktant ile anyonik polimerler arasındaki etkileşimleri inceledik.

İlk olarak Tablo 4.1' e baktığımızda, iletkenliğin sıcaklık ile arttığını gördük. Buna surfaktant ile çözücü arasındaki etkileşim neden olmaktadır. Sıcaklığın surfaktantın iletkenliğini arttırdığı görülmektedir. Bunun yanı sıra sabit sıcaklıkta artan surfaktan konsantrasyonu ile iletkenlikte artış görülmüştür. Artan surfaktant konsantrasyonu iletkenliği arttırmıştır. Çözücü ile surfaktant arasındaki bağların etkileşimi buna neden olmuştur.

Tablo 4.3' de baktığımızda ise, sabit konsantrasyonda sıcaklık artışı ile yüzey geriliminde bir düşüş söz konusudur. Sıcaklık artışı ile yüzey gerilimi düşer. Sıcaklık artımı ile moleküllerin termik hareketlerindeki değişim yüzey gerilimini düşürmektedir. Bunun yanı sıra sabit sıcaklıkta artan surfaktan konsantrasyonu ile yüzey geriliminde ilk bir düşüş sonra ise bir sabitlik görülmüştür. Bu ölçümlerimizde ki sıcaklık değişimi ile elde ettiğimiz değişimler, Magne Ivar Gjerde, Willy Nerdal ve Harald Høiland (1997)'ın surfaktant ölçümleri ile paraleldir

Tablo 4.5' de surfaktant konsantrasyonunu yoğunluk değişimi bakımından inceledik. Konsantrasyonda sıcaklık artışı ile yoğunlukta bir düşüş söz konusudur. Bu ölçümlerimizde ki sıcaklık değişimi ile elde ettiğimiz değişimler, J. L. Del Castillo, J. Czapkiewicz, A. González Pérez, J. R. Rodríguez (1999) tarafından yapılmış olan çalışma ile paraleldir. Sıcaklığın molekül hareketlerine olan etkisi sonucunda yoğunluktaki düşüş kaçınılmazdır. Bunun yanı sıra sabit sıcaklıkta artan surfaktan konsantrasyonu ile yoğunluk arasında, konsantrasyon artışına bağlı olarak artış görülmüştür.

Katyonik surfaktant CTAB' nin 25, 30, 35 ve 40 °C' de cmc değeri kondüktometrik yöntem kullanılarak ile sırasıyla 0.86, 1.73, 0.84 ve 1.2 mM olarak tayin edildi (Şekil 4.1, Şekil 4.2, Şekil 4.3, Şekil 4.4). Yüzey gerilimi ölçüm yöntemi

ile CTAB' nin 25, 30, 35 ve 40 °C' de cmc değeri sırasıyla 0.7 , 0.93, 0.7 ve 1,1 mM olarak tayin edildi (Şekil 4.6, Şekil 4.7, Şekil 4.8 ve Şekil 4.9)..

Daha sonra yoğunluk tayini ile CTAB' nin 25, 30, 35 ve 40 °C' de cmc değerleri sırasıyla 0.77, 0.93, 0.89 ve 1.12 mM olarak tayin edildi (Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14). Şekil 4.5, Şekil 4.10 ve Şekil 4.15' de sıcaklık artışı ile cmc değerinin önce artıp daha sonra azalmaya ve yine artmaya başladığı görülmektedir.

CTAB ve polimerler arasındaki etkileşimler onların karşılıklı konsantrasyonuna bağlıdır. Sabit polimer konsantrasyonları CTAB'ye ilave edildiğinde üç bölge ortaya çıkar. Düşük konsantrasyonlarda CTAB molekülleri çözülmüş monomerler olarak kalır. Orta aralıkta, surfaktant polimer ile etkileşir ve polimer üzerinde agregatları oluşturur. Surfaktant polimere kritik bir konsantrasyonda bağlanır ve bu da cac olarak isimlendirilir. Surfaktant cac'da polimer üzerinde misele benzer agregatlar oluşturur (Goddard, 1986, Cabane, 1977 ve Cabane ve Dublessix, 1982). CTAB misel agregasyon sayısı cac değerinde, polimer olmayan çözeltideki alışılmış misellerin misel agregasyon sayısı ile karşılaştırıldığında artış olduğu görülmüştür.

Yeteri kadar yüksek surfaktant konsantrasyonlarında çözeltide alışılmış miseller oluşmaya başlar (Jones, 1967, Cabane, 1977 ve Cabane ve Dublessix, 1982). Bu noktada CTAB molekülleri ya suda serbest monomerler ya da polimere bağlı surfaktant agregatları olarak veya normal miseller olarak bulunabilir. Çözeltide alışılmış misellerin oluştuğu surfaktant konsantrasyonu C_2 olarak isimlendirilir ve cmc ile cac değerlerine göre çok farklıdır. Surfaktant konsantrasyonu C_2 değerine ulaştığında polimerin surfaktant molekülleri ile doyduğu beklenir (Cabane ve Dublessix, 1982). C_2 değerinin ölçülmesinde yüzey gerilimi, iletkenlik ve yoğunluk kullanılmıştır.

Tablo 4.7' e baktığımızda, iletkenliğin sıcaklık ile arttığını gördük. Buna surfaktant-polimer ile çözücü arasındaki etkileşim neden olmaktadır. Sıcaklığın surfaktant-polimer arasındaki etkileşimi etkilediği ve iletkenliği arttırdığı görülmektedir. Bunun yanı sıra sabit sıcaklıkta artan surfaktan-polimer konsantrasyonu ile de iletkenlikte artış görülmüştür. Bu sonuçlarımız Inmaculada García-Mateos, Soraya Pérez ve M. Mercedes Velázquez (1997)' in çalışmaları ile paralel olup iletkenlik artışı görülmüştür.

Tablo 4.9' a baktığımızda ise, sabit konsantrasyonda sıcaklık artışı ile yüzey geriliminde bir düşüş söz konusudur. Sıcaklık artışı ile yüzey gerilimi düşer. Sıcaklık artımı ile moleküllerin termik hareketlerindeki değişim yüzey gerilimini düşürmektedir.

Bunun yanı sıra sabit sıcaklıkta artan surfaktan-polimer konsantrasyonu ile yüzey geriliminde düşüş görülmüştür.

Tablo 4.11' de surfaktant-polimer konsantrasyonunu yoğunluk değişimi bakımından inceledik. Konsantrasyonda sıcaklık artışı ile yoğunlukta bir düşüş söz konusudur. Sıcaklığın molekül hareketlerine olan etkisi sonucunda yoğunlukta düşüş kaçınılmazdır. Bunun yanı sıra sabit sıcaklıkta artan surfaktan-polimer konsantrasyonu ile yoğunluk arasında, konsantrasyon artışına bağlı olarak çok az değişim görülmüştür.

CTAB ile Na CMC etkileşimini inceledik. Gjerda ve Nerdal'a göre iletkenlik ve yüzey gerilimi metotları surfaktant moleküllerine duyarlıdır (Gjerda ve Nerdal, 1998) ve bizde bu iki metodu ek olarak yoğunluk ölçüm metodunu da kullanarak cac ile c_2 değerlerini elde ettik. Şekil 4.16 - 4.33 farklı CTAB konsantrasyonlarının Na CMC içeren çözeltilerinin 25, 30, 35, 40 °C'de yüzey gerilimi, spesifik iletkenlik ve yoğunluk grafiklerini göstermektedir. Her üç yöntemle de bulunan değerlerin birbirlerine yakın olduğu görülmüştür. Etkileşimin sıcaklık ile olan ilişkisini 25 °C (Şekil 4.16-22-28), 30 °C (Şekil 4.17-23-29), 35 °C'de (Şekil 4.18-24-30) ve 40 °C' de (Şekil 4.19-25-31) her bir polimer konsantrasyonundaki CTAB ile olan etkileşimlerin spesifik iletkenlik, yüzey gerilimi ve yoğunluk grafiklerini çizerek cac ve C_2 değerlerini bulduk.

Deneysel sonuçlar bütün sıcaklıklarda bulunan cac değerlerinin, surfaktantın sulu çözeltisindeki cmc değerinden daha yüksek olduğunu göstermektedir. Bu da surfaktantın polimer ile cmc değerinden daha yüksek bir değerde (cac) etkileşime başladığını göstermiştir. Şekil 4.36 cac değerlerinin polimer konsantrasyonu ile olan değişimini göstermektedir. Burada görüldüğü gibi cac değeri polimer konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır. Şekil 4.20, Şekil 4.26 ve Şekil 4.32 cac değerlerinin sıcaklık ile olan ilişkisini göstermektedir. Sıcaklık artışı ile cac değeri azalmakta yani surfaktant-polimer etkileşimleri daha düşük konsantrasyonlarda başlamaktadır.

Şekil 4.21, Şekil 4.27 ve Şekil 4.33 C_2 değerlerinin sıcaklık ile olan değişimini göstermektedir. Elde edilen bütün sonuçlardan görüleceği gibi daima C_2 değerleri surfaktantın cmc değerinden yüksektir. Sıcaklık artışı ile C_2 değerleri arasında tıpkı cmc değerleri ile olan ilişki gibi artış- azalma- artış görülmektedir. Bu da artan sıcaklık ile beraber surfaktantın agregasyon sayısının değişimindendir. Dr. L. J. Engels (1990)' in çalışmaları ile benzerdir.

Son olarak farklı konsantrasyonlarda ki tuzun (0.001, 0.005, 0.01, 0.05 ve 0.1M) katyonik surfaktant olan CTAB ile anyonik polimer etkileşimi üzerindeki etkiyi 25 °C'

de konduktometre kullanılarak tayin ettik. İlk olarak tuzun CTAB üstündeki etkisine bakılmıştır. Şekil 4.34-35-36-37-38 aynı sıcaklıkta farklı tuz konsantrasyonlarındaki surfaktan iletkenlilerini göstermektedir. Tuz konsantrasyonunda ki artışın surfaktantın cmc değerini etkilediği tayin edilmiştir (Şekil 4.44). Farklı konsantrasyonda ki tuz çözeltileri ile hazırlanan surfaktant ve surfaktant - polimer çözeltilerinde ki cmc, cac ve C_2 değişim grafikleri Şekil 4.44-45-46' da verilmiştir. Bulduğumuz sonuçlar, Yan-Qing Nan , Hong-Lai Liu , Ying Hu (2005)' nun çalışmaları ile paraleldir.

Tuzun, CTAB' nin cmc değerini arttırdığı görülmüştür. Buna karşılık cac değerinin azaldığı ve c_2 değerinin arttığı gözlenmiştir. (Jitendra Mata, Jaykumar Patel, Nirmesh Jain, Gautam Ghosh, P. Bahadur, 2005)

Tablo 4.13' e baktığımızda, 25 °C' de 0.001M NaBr çözeltisinde artan surfaktant konsantrasyonu, iletkenliği arttırmıştır. Tuz ile surfaktant arasındaki bağların etkileşimi buna neden olmuştur.

Tablo 4.14' e baktığımızda ise, 25 °C' de 0.001M NaBr ile hazırlanan surfaktant polimer çözeltisinde konsantrasyon artışı ile iletkenlik artmıştır.

Tablo 4.15' e baktığımızda, 25 °C' de 0.005M NaBr çözeltisinde artan surfaktant konsantrasyonu, iletkenliği arttırmıştır.

Tablo 4.16' ya baktığımızda ise, 25 °C' de 0.005M NaBr ile hazırlanan surfaktant polimer çözeltisinde konsantrasyon artışı ile iletkenlik artmıştır.

Tablo 4.17' ye baktığımızda, 25 °C' de 0.01M NaBr çözeltisinde artan surfaktant konsantrasyonu, iletkenliği arttırmıştır.

Tablo 4.18' e baktığımızda ise, 25 °C' de 0.01M NaBr ile hazırlanan surfaktant polimer çözeltisinde konsantrasyon artışı ile iletkenlik artmıştır.

Tablo 4.19' a baktığımızda, 25 °C' de 0.05M NaBr çözeltisinde artan surfaktant konsantrasyonu, iletkenliği arttırmıştır.

Tablo 4.20' ye baktığımızda ise, 25 °C' de 0.05M NaBr ile hazırlanan surfaktant polimer çözeltisinde konsantrasyon artışı ile iletkenlik artmıştır.

Tablo 4.21' e baktığımızda, 25 °C' de 0.1M NaBr çözeltisinde artan surfaktant konsantrasyonu, iletkenliği arttırmıştır.

Tablo 4.22' ye baktığımızda ise, 25 °C' de 0.1M NaBr ile hazırlanan surfaktant polimer çözeltisinde konsantrasyon artışı ile iletkenlik artmıştır.

6. KAYNAKLAR

1. Brackman, J. C., and Engberts, J. B. F. N.. *Langmuir* 7, 2097 (1991).
2. Brackmm, J.C. and Engberts, J.B.FN. (1993), *Chem. Soc. Rev.* 85.
3. Brackman, J.C. and Engberts, J.B.F.N. (1994), *Langmuir*, 8,424.
4. Brackman, J.C. aud Engberts, JBSN. (1991), *Langmuir*, 7,46.
5. Brackman, J. C., and Engberts, J. B. F. N.. *Langmuir* 7, 2097 (1991).
6. Brackmm, J.C. and Engberts, J.B.FN. (1993), *Chem. Soc. Rev.* 85.
7. Brackman, J.C. and Engberts, J.B.F.N. (1994), *Langmuir*, 8,424.
8. Brackman, J.C. aud Engberts, JBSN. (1991), *Langmuir*, 7,46.
9. Cabane, B., *J. Phys. Chem.* 81, 1639 (1977).
10. Cabane, B., and Duplessix, R., *J. Phys.* 43, 1529 (1982).
11. Cabane B., and Duplessix R., *Colloids surfaces* 13, 19, (1985).
12. Cabane, B., and Duplessix, R., *J. Phys.* 48, 651 (1987).
13. *Chemistry, Biology, and Technology Meet*, 1 ed.; VCH Publishers, Inc.
14. D. Forciniti, C.K. Hall, M.R. Kula, *J. Biotechnol.* 16 (1990) 279.
15. E.F. Marques, *Langmuir* 16 (2000) 4798.
16. E.S. Blackmore, G.J. Tiddy, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 84 (1988) 1115.
17. G. Petzold, N. Kochurova, *Polymer–surfactant complexes as flocculants*, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 298 (2007) 139–144.
18. Goddard, E.D., *Colloids Surf.* 19, 255 (1986).
19. G.X. Zhao, J.X. Xiao, *J. Colloid Interface Sci.* 177 (1996) 513.
20. H.N. Teng, L. Chen, H.L. Liu, Y. Hu, *Acta Chim. Sinica* 59 (3) (2001) 383, in Chinese.
21. Horin, S., and Arai, H., *J. Colloid Interface Sci.* 32, 547 (1970).
22. H. Yin, M. Mao, J. Huang, H. Fu, *Langmuir* 18 (2002) 9198.
23. J.G. Huddleston, A. Lyddiatt, *Appl. Biochem. Biotechnol.* 26 (1990) 249.
24. J. R. Rodriguez, J. Czapkiewicz, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Aspect* 101 (1995) 107.
25. J. Ryden, P.A. Albertsson, *J. Colloid Interface Sci.* 37 (1971) 219.
26. J.X. Xiao, U. Sivals, F. Tjerneld, *J. Chromatogr. B* 743 (2000) 327.

27. Jonsson, B., Lindman, B., Holmberg, K. and Kronberg, B. (1998) *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*; John Wiley & Sons: Chichester.
28. L. Zhang, L. Luo, S. Zhao, J. Yu, J. *Colloid Interface Sci.* 251 (2002) 166.
29. Lindman, B.; Thalberg, K. In *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*; Goddard, E. D., Ananthapadmanabhan, K. P., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1993; Chapter 5.
30. Marcel Dekker, New York, 1970, p. Chapter 7.
31. M. Mao, J. Huang, B. Zhu, J. Ye, J. *Phys. Chem. B* 106 (2002) 219. M.J. Rosen, X.Y. Hua, J. *Colloid Interface Sci.* 86 (1982) 164.
32. M.J. Rosen, B.Y. Zhu, J. *Colloid Interface Sci.* 99 (1984) 427.
33. N. Voros, P. Proust, A. Fredenslund, *Fluid Phase Equilib.* 90 (1993) 333.
34. P. Ding, B. Wolf, W.J. Frith, A.H. Clark, I.T. Norton, A.W. Pacck, J. *Colloid Interface Sci.* 253 (2002) 367.
35. P. Lianos, J. Lang., J. *Colloid Interface Sci.* 96 (1983) 222.
36. Piculell, L.; Lindman, B. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1992, 41, 149.
37. R. Zana, J. *Colloid Interface Sci.* 78 (1980) 330.
38. R. Zana , *Micellization of Cationic Surfactants*, in: D.H. Rubingh, P.M. Holland (Eds.), *Surface Science Series*, vol. 37, Marcel Dekker, New York, 1991.
39. S. Bamberger, G.V.F. Seaman, K.A. Sharp, D.E. Brooks, J. *Colloid Interface Sci.* 99 (1984) 194.
40. V.K. Aswal, P.S. Goyal, *Chem. Phys. Lett.* 357 (2002) 491.
41. V.K. Aswal, P.S. Goyal, *Chem. Phys. Lett.* 364 (2002) 44.
42. Winnik, F. M. In *Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins*; Goddard, E. D., Ananthapadmanabhan, K. P., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 1993; Chapter 9.
43. Y.T. Wu, Z.Q. Zhu, L.H. Mei, J. *Chem. Eng. Data* 41 (1996) 1032.
44. Z.B. Li, Y.G. Li, J.F. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1133.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımın her aşamasında, pratik ve teorik bilgilerini, tecrübelerini ve manevi desteğini benden esirgemeyen, çalışma süresince beni daima doğru şekilde yönlendiren sayın hocam Doç. Dr. Yüksel BAYRAK' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tüm yardımlarından dolayı Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Mehmet İŞCAN ile Yrd. Doç. Ünal GEÇGEL'e teşekkürlerimi sunarım.

Selin TÜFEKÇİ

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında İstanbul’ da doğdum. İlkokulu Bakırköy Hamdi Akverdi İlköğretim Okulu, orta öğretimimi ise Halil Bedii Yönetken İlköğretim Okulu’ nda tamamladım. 2002 yılında Ataköy Lisesi’ nden mezun olarak aynı yıl Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nde eğitimime devam ettim. 2006 yılından Uludağ Üniversitesi’ nden mezun olarak 2007 yılında Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya Anabilim Dalı’ nda Yüksek Lisans eğitimi yapmaya hak kazandım.