T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATYONİK GEMİNİ SURFAKTANTLAR; C.I. REACTIVE RED 180 VE SURFAKTANTLARLA OLAN ETKİLEŞİMLERİ

AYLİN ELEMENLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

DANIŞMAN

Doç. Dr. HALİDE AKBAŞ

EDİRNE-2010

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KATYONİK GEMİNİ SURFATKTANTLAR; C.I. REACTIVE RED 180 VE SURFAKTANTLARLA OLAN ETKİLEŞİMLERİ

AYLİN ELEMENLİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANA BİLİM DALI

Bu tez 05/01/2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Halide AKBAŞ	Prof. Dr. Mehmet İŞCAN	Prof. Dr. Feruzan DANE
(Danışman)	(Üye)	(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Katyonik gemini surfaktantlar; C.I. Reactive Red 180 ve surfaktantlarla olan etkileşimleri

Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Ana Bilim Dalı

Bu çalışmada laboratuvarımızda sentezlenen farklı alkil gruplu m-2-m (m=10, 12) ve farklı bağlayıcı gruplu 16-s-16 (s=2, 6, 10, Ar(8)) alkanedil -α-ω-bis (alkildimetil amonyum bromür) tipi gemini surfaktantlar karakterize edildi. Bu surfaktantların ve bu çalışmada kullanılan diğer monomerik katyonik surfaktantlar DTAB ve CTAB' nin, noniyonik surfaktantlar Triton-X ve Brij-35' in kritik misel konsantrasyonları (KMK), misel iyonlaşma dereceleri (α) ve miselleşme Gibb's serbest enerjileri (ΔG^{o}_{mis}) iletkenlik ölçümlerinden tayin edildi. Gemini surfaktantlar için bulunan KMK değerleri incelendiğinde hidrofobik alkil zincir uzunluğunun etkisinin bağlayıcı gruptan daha önemli olduğu görüldü.

C.I. Reactive Red 180 boyarmaddesi tanındıktan sonra katyonik gemini surfaktant çözeltileriyle olan sistemlerdeki etkileşimleri konduktometrik ve spektrofotometrik olarak incelendi. Anyonik boya sabit 10^{-4} M konsantrasyonda tutulurken katyonik surfaktantlar ise KMK değerinin altında ve üzerindeki konsantrasyonlarda alınarak oluşturulan karışımların konduktometrik ve spektrofotometrik analizleri yapıldı.

16-s-16 (s=2, 6, 10, Ar(8)) tipi katyonik gemini surfaktantların CTAB ile etkileşimi konduktometrik yöntemle incelendi ve bulunan KMK değerleri Rubingh's teorisine göre incelendiğinde β etkileşim parametresinin ideal hale oldukça yakın olduğu bulundu. Ayrıca 12-2-12 ve 16-2-16 tipi katyonik gemini surfaktantlar ile Triton X-100 ve Brij-35'in etkişimi incelenerek ideal halden sapmalar gözlendi ve β etkileşim parametresi yorumlandı. İdeal hale en yakın durum olarak Brij-35 ile daha hidrofobik olan 16-2-16' nın karışımı bulundu (β=0.087).

Bu tez 2010 yılında 133 sayfa olarak sunuldu.

Anahtar Kelimeler: Katyonik gemini surfaktant, bağlayıcı grup, konduktometrik tayin, spektrofotometrik tayin, boyarmadde, noniyonik ve katyonik surfaktant

SUMMARY

Master Thesis

Cationic gemini surfactants; The interactions with C.I.Reactive Red180 and surfactants.

Trakya University, Institue of Natural and Applied Sciences, Chemistry Department.

In this study, gemini surfactants of the type alkyl-edilyl-α-ω-bis (alkyldimethyl ammonium bromide) with different alkyl group m-2-m (m=10, 12) and with different spacer group 16-s-16 (s=2, 6, 10, Ar(8)) which synthsized in our laboratory have been characterized. The critical micelle concentration (CMC), micelle ionization degree (α) and Gibbs free energy of micellization (ΔG^{o}_{mic}) of these surfactants and also used in this study the other monomeric cationic surfactants DTAB and CTAB, nonionic surfactants Triton-X ve Brij-35 have been determined by means of conductivity measurements. When the CMC values found for cationic gemini surfactants examined it was seen that the effect of hydrophobic alkyl chain lenght is more important than spacer group.

Firstly, C.I. Reactive Red 180 dyestuffs is characterized and then its interactions with cationic gemini surfactant solutions have been investigated conductometrically & spectrophotometrically. As the anionic dye is containing a fixed concentration 10^{-4} M also cationic surfactants were taken at below and above concentration of CMC values and the conductometric & spectrophotometric analysis of prepared mixtures are made.

The interactions with the type of 16-s-16 (s=2, 6, 10, Ar(8)) cationic gemini surfactants and CTAB have been investigated by conductometric method . When the found CMC values have been examined according to Rubingh's theory it found that interaction parameter β is close to ideal state. Futhermore the interactions of 12-2-12 and 16-2-16 type gemini surfactants with Triton X-100 and Brij-35 have been examined, deviation from the ideal state observed and β interaction parameter has been interpreted. The closest state to ideal state has been found as mixture of Brij 35 with more hydrophobic 16-2-16 (β=0.087).

This thesis was submitted as 133 pages in 2010.

Key words: Cationic gemini surfactantt, spacer group, conductometric method, spectrofotometric method, dyestuff, nonionic ve cationic surfactant.

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak planlayan ve çalışmam sırasında desteğini hiç eksik etmeyen değerli hocam; Sayın Doç. Dr. Halide AKBAŞ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Başta Kimya Ana Bilim Dalı Başkanı Prof. Dr. Mehmet İŞCAN olmak üzere bölümde emeği geçen tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Tüm yardımlarından dolayı Kimya Bölümü Araştırma Görevlisi Çiğdem BATIGÖÇ'e ve gemini surfaktant sentezini yapan Yard. Doç. Mesut BOZ'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca çalışmalarım sırasında daima yanımda olan değerli aileme ve tez yazımında her türlü desteğini sağlayan nişanlım Ahmet'e teşekkürü borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET……...i

SUMMARY……...ii

TEŞEKKÜR.....iii

1. GİRİŞ 1

2. KURAMSAL TEMELLER..... 4

2.1. BOYARMADDE VE BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI 4

2.1.1. ÇÖZÜNÜRLÜKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRMA..... 4

2.1.2. BOYAMA ÖZELLİKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRMA 7

2.1.3. KİMYASAL YAPILARINA GÖRE SINIFLANDIRMA..... 10

2.2. RENK KAVRAMI 13

2.3. REAKTİF BOYARMADDELER 15

2.3.1. REAKTİF BOYARMADDELERİN KİMYASAL YAPISI 15

2.3.2. REAKTİF BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI..... 16

2.3.3. REAKTİF BOYARMADDELERİN AVANTAJLARI-DEZAVANTAJLARI 17

2.4. C.I. REACTIVE RED 180'NIN YAPI AÇIKLAMASI VE ÖZELLİKLERİ.. 19

2.5. SURFAKTANTLAR..... 20

2.5.1. SURFAKTANTLARIN ÖZELLİKLERİ 20

2.5.2. SURFAKTANTLARIN SINIFLANDIRILMASI 22

2.5.3 MİSEL OLUŞUMU VE YAPISI..... 25

2.5.4. KARIŞIK MİSEL OLUŞUMU VE ETKİLEŞİMİ 28

2.6. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM..... 31

2.6.1. ULTRAVİYOLE VE GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ 31

3. MATERYAL VE METOD 34

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER 34

3.2.GEMİNİ SURFAKTANTLARIN SENTEZİ 36

3.2.1. Metod 1 36

3.2.2. Metod 2 37

3.3. KULLANILAN ALETLER..... 39

3.4. KULLANILAN YÖNTEMLER..... 41

3.4.1. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI..... 41

3.4.2. İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ 41
3.4.3. SPEKTROSKOPİK ÖLÇÜMLER 42
3.4.4. TENSİYOMETRİK ÖLÇÜMLER 42

4. DENEYSEL KISIM 43
4.1. SAF SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNİN KMK DEĞERLERİNİN BULUNMASI VE KMK DEĞERLERİNİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ 43
4.2. BOYARMADDENİN (C.I. REACTIVE RED 180) İNCELENMESİ 61
4.2.1. C.I. REACTIVE RED 180' İN KONDUKTOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI 61
4.2.2. C.I. REACTIVE RED 180' İN TENSİYOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI 63
4.2.3. C.I. REACTIVE RED 180' İN SPEKTROFOTOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI 65
4.3. C.I. REACTIVE RED 180 BOYARMADDESİNİN SAF SURFAKTANTLARLA ETKİLEŞİMİ 68
4.3.1. C.I. REACTIVE RED 180 İLE SURFAKTANTLARIN KONDUKTOMETRİK ETKİLEŞİMİ 68
4.3.2. C.I. REACTIVE RED 180 İLE SURFAKTANTLARIN SPEKTROFOTOMETRİK ETKİLEŞİMİ 84
4.4. KATYONİK GEMİNİ SURFAKTANTLAR İLE SURFAKTANT ETKİLEŞİMİ 97
4.4.1. KATYONİK GEMİNİ SURFAKTANTLAR İLE KATYONİK SURFAKTANT (CTAB)' NİN ETKİLEŞİMİ 97
4.4.2. KATYONİK GEMİNİ SURFAKTANTLAR İLE NON-İYONİK SURFAKTANT (TRITON X-100, BRIJ35)' IN ETKİLEŞİMİ 111
5. DEĞERLENDİRME 125
KAYNAKLAR 130

1. GİRİŞ

Yüzey aktif maddeler suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde sıvı yüzeyini küçülten, yani yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan ***surface active agent*** sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan ***surfactant*** kelimesi de yüzey aktif madde yerine kullanılır. Surfaktant molekülleri hem hidrofilik hem de hidrofobik grup içerirler. Surfaktantların en önemli özelliği, çözeltide belli bir konsantrasyonda *misel* denilen yapıları oluşturmalarıdır. Misel oluşumu, surfaktant moleküllerinin hidrokarbon kısımları arasındaki hidrofobik etkileşmenin ve baş gruplar arasındaki elektrostatik itme ve hidratasyon ile dengelenmesi sonucu oluşur. Miseller ancak bir kritik misel konsantrasyonunun (KMK) üzerinde surfaktant molekül ve iyonlarının bir araya gelmesiyle meydana gelir. Ayrıca miseller şekil ve büyüklük bakımından değişebilen ve sürekli hareket halinde olan sistemlerdir (Atkins 1990, Anainson 1976). Monomer adı verilen bu yapıların sayısı 10-100 arasında değişir ve *agregasyon sayısı* adını alır.

Bazı fiziksel özelliklerin (yüzey gerilimi, viskozite, eşdeğer iletkenlik ve yoğunluk gibi) çözelti konsantrasyonu ile değişimi ölçülerek çözelti konsantrasyonuna karşı grafiği çizildiğinde çözeltilerin ideal davranışlarından sapmaya başladığı konsantrasyon kritik misel konsantrasyonudur (KMK), yani miselin oluşmaya başladığı konsantrasyonudur. KMK' nın değeri bir çok faktöre bağlıdır ama en önemlileri çözelti sıcaklığı, çözeltiye ilave edilen elektrolit konsantrasyonu ve hidrokarbon zincirinin uzunluğudur.

Surfaktantların geniş uygulama alanları vardır. Surfaktantlar tarafından nötral moleküllerin çözünürleştirilmesinden kozmetik, misel katalizi, ayırma işlemleri, tekstil boyaması gibi geniş ölçüde faydalanılır. (Scahmehorn & Harwell, 1989). Yüzeylerin ıslanabilirliğini arttırmak için kaplayıcı olarak, emülsiyonların kararlılığı için emülsiyonlaştırıcı ve yıkama aktivitelerini arttırmak için deterjan olarak kullanılırlar (Hoffman ve Pössnecker 1994). Tekstil sanayisinde ise çözünmeyen boyalar için çözünürleştirici, boyama banyolarında kumaşa adsorpsiyon hızlandırıcı ve seviyeleme

ajanları olarak kullanılırlar. Suda çözünmeyen bir boya olan *Sudan Red B'* nin surfaktant çözeltilerinde çözünürleştirilmesi incelenmiş ve çözünürleştirme üzerine elektolitlerin etkisi araştırlmıştır (H. Akbaş 1992 & M. İşcan 1992,1994).

Saf surfaktantlar pratik uygulamalarda yalnız başına değil ikili surfaktant karışım sistemleri olarak kullanılmaktadır. Farklı yapılı surfaktant karışımlarıyla oluşan agregat yapılarını yani karışık misellerin yapılarını ve özelliklerini anlamamız teoriksel ve endüstriyel olarak oldukça önemlidir. Birçok araştırma aktiviteleri anyonik-anyonik, katyonik-katyonik ve iyonik-non-iyonik surfaktant karışık sistemleri üzerinde yoğunlaşmıştır. Tekli sistemlerde yer alacağı beklenmeyen bazı olaylar surfaktant karışımları içeren sulu çözeltilerde oluşur (Rathman & Scahmehorn 1984). Saf surfaktant özellikleri esas olarak bu maddelerin kimyasal yapılarıyla ve bir misel içindeki geometrik düzenlemeleriyle tayin edilir. Fakat uzun zamandır bilindiği gibi surfaktant karışımları diğer bileşiklere kıyasla çok farklı davranış gösterebilir. Farklı surfaktantlar arasındaki etkileşim surfaktantların türüne bağlı olarak "*synergism* ve *antagonism*" e yol açabilir. Synergism gösteren surfaktant çiftleri yüklü veya yüksüz bileşik karışımlardır. Bu durumdaki synergism olayı farklı baş guruplar arasındaki etkileşimden dolayıdır. Diğer yandan antagonism, aynı baş gruplu fakat farklı hidrokarbon zincirli surfaktantların karışımınca oluşturulur (Hoffman ve Pössnecker 1994).

KMK' nın değerlerini bulmak için farklı yöntemler kullanılmıştır. Polimerler ile sulu çözeltilerde çalışmış ve NMR spektrumlarına dayanarak polimerlerin miseller yapısı açıklanmıştır. Polimer yapısındaki önemli bir değişiklik sebebiyle oluşan polimerin fonksiyonel grubundaki hidrofobik etkileşimler, polimerlerin dallanmasına yol açar. Yüzey gerilimi ve viskozite ölçümleri, NMR sonuçlarını desteklemektedir (Sesta & Segre 1996).

Asit boyalar ile surfaktant arasındaki etkileşimi ve boyaların yün boyamadaki rollerini açıklamak için bir çok araştırma yapılmaktadır. Böyle etkileşimler spektrofotometrik ölçümlerle çalışılmıştır (Nemoto & Funahashi 1981).

İki direkt boya ile non-iyonik surfaktant arasındaki etkileşim yüzey gerilim ile çalışılmış ve iki boya ile non-iyonik surfaktantlar arasında hidrofilik ve hidrofobik

komplekslerin oluştuğu gözlenmiştir. Suda çözünebilir anyonik boyalar ve farklı tipte surfaktantların assosiasyonu sulu çözeltilerde çalışılmış ve NMR ölçümlerine dayanarak surafaktantların türüne göre boya ile aralarındaki etkileşim incelenmiştir (Guo ve Arnaud 1994, Pegiadauvd 1986).

Bu çalışmada bir anyonik boya Remazol RedF3B ile monomerik ve dimerik katyonik surfaktantların oluşturduğu sistemlerdeki etkileşimler spektrofotometrik ve konduktometrik olarak incelendi.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. BOYARMADDE VE BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Boyarmadde; bir materyale kendiliğinden veya uygun reaksiyon maddeleri sayesinde afinitesi olan, renk verici maddelerdir. Birlikte muamele edildikleri cisimlere (Kumaş, elyaf v.b.) renklilik kazandırırlar. Ancak her renk veren veya renkli olan madde boyarmadde değildir. Genellikle çözeltiler veya süspansiyonlar halinde çeşitli boyama yöntemleriyle uygulanırlar. Boyarmaddeler organik bileşiklerdir. Bugün kullanılan bütün boyarmaddeler sentez ürünleridir. Boyanacak cisimler boyarmadde ile devamlı ve dayanıklı bir biçimde birleşerek cismin yüzeyini yapı bakımından değiştirirler. Boyarmadde, çoğunlukla cismin yüzeyi ile kimyasal veya fizikokimyasal bir ilişkiye girerek birleşir. Bundan dolayı boyanan yüzey kazıma, silme, yıkama gibi fiziksel işlemlerle başlangıçtaki haline dönüşmez.

Boyarmaddeler karakteristiklerine göre üç grupta sınıflandırılır.

a) Çözünürlüklerine göre sınıflandırılması
b) Boyama özelliklerine göre sınıflandırılması
c) Kimyasal yapılarına göre sınıflandırılması

2.1.1. ÇÖZÜNÜRLÜKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRMA

1. Suda Çözünen Boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddelerin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü

grup içermiyorlarsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir. Suda çözünen boyarmaddeler tuz teşkil eden grubun karakterine göre üçe ayrılır.

a. Anyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler suda çözünen grup olarak en fazla sülfonik ($-SO_3^-$), az olarak da karboksilik ($-COO^-$) asitlerin sodyum tuzlarını içerirler ($-SO_3Na$ ve –COONa). Anyonun mezomerisinden dolayı, renk oluşumu meydana gelir. Direkt ve asit boyar maddeler bu sınıfa girmektedir.

b. Katyonik Suda Çözünen Boyarmaddeler

Moleküldeki sudaki çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin; $-NH_2$) asitlerle tuz meydana getirmiş halde bulunur. Asit olarak inorganik veya organik asitler kullanılır.

c. Zwitter İyon Karakterli Boyarmaddeler

Bu gruptaki maddelerin molekülündeki hem asidik hem de bazik karakterli gruplar bulunmaktadır. Bunlar bir iç tuz teşkil etmiş halde bulunurlar. Boyama esnasında nötral veya bazik ortamda anyonik boyarmadde gibi hareket ederler.

2. Suda Çözünmeyen Boyarmaddeler

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeleri çeşitli gruplara ayırabiliriz.

a. Organik Çözücülerde Çözünen Boyarmaddeler

Bu sınıfa giren boyarmaddeler her çeşit organik çözücüde çözünürler. Solvent boyarmaddeleri de denilen bu boyarmaddeler sprey veya lak halinde uygulanabilirler. Matbaa mürekkebi, vaks ve petrol ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

b. Substratta Çözünen Boyarmaddeler

Suda çok ince süspansiyonları şeklinde dağılarak, en çok sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyar maddeleri bu gruba girer.

c. Geçici Çözünürlüğü Olan Boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içinde iken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyar maddeleri bu prensibe göre uygulanırlar.

d. Polikondenzasyon Boyarmaddeler

Bu boyarmaddeler elyaf üzerine uygulanırken ya da uygulandıktan sonra birbiriyle farklı moleküllerle kondense olarak büyük moleküller oluştururlar. Son yıllarda geliştirilmişlerdir.

e. Elyaf İçinde Oluşturulan Boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyar maddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir.

f. Pigmentler

Pigmentler, elyafa ve başka substratlara karşı afinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıdaki maddelerdir. Bunlar süspansiyonlar şeklinde reçineler ve kuruyan yağlar içinde kullanılırlar.

2.1.2. BOYAMA ÖZELLİKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRMA

1. Asit Boyarmaddeler

Genel formülleri Bm-$SO_3^-Na^+$ şeklindedir (Bm; boyarmadde, renkli kısım). Molekülde bir veya birden fazla -SO_3H sülfonik asit grubu veya –COOH karboksilik asit grubu bulunur.

Bu maddelere asit boyarmaddeler denilmesinin nedeni; uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur. Bu maddeler başlıca yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı olmak üzere kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılmaktadırlar.

2. Bazik Boyarmaddeler

Bazik boyarmaddeler katyonik grubu renkli kısımda taşırlar ve organik bazların hidroklorürleri şeklinde bulunurlar. Yapıları gereği bazik olduklarından anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Boyarmadde katyonu, elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur ki, bu ilişki iyoniktir.

3. Direkt Boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik bazen de karboksilik asitlerin sodyum tuzları şeklindedir. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın, boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan çekilirler. Renkli kısımda bazik grup içeren direkt boyar maddeler, sulu çözeltide zwitter iyon şeklinde bulunurlar. Suya karşı dayanıklılıkları sınırlıdır. Fakat boyama sonrası yapılan ek işlemler sayesinde suya karşı dayanıklılığı iyileştirilebilir.

4. Mordan Boyarmaddeler

Mordan kelimesi, boyarmaddenin elyafa tutunmasını sağlayan madde ya da bileşim anlamı taşımaktadır. Bu sınıfa giren boyar maddelerin çoğu, doğal ve sentetik boyarmaddelerdir. Bu maddeler asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Hayvansal ve bitkisel elyaf ile kararsız bileşik oluştururlar. Mordan olarak Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır ki sebebi suda çözünmeyen hidroksitler oluşturmalarıdır. Boyarmadde molekülleri ile bu tuzların katyonları elyaf üzerinde suda çözünmeyen bileşikler oluştururlar. Yün boyamada kullanımı önem taşıyan yalnız krom tuzlarıdır.

5. Reaktif Boyarmaddeler

Reaktif boyarmaddeler uygun koşullar altında lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent bağ özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. Karakteristikleri küçük ve basit molekül yapılarına sahip olmalarıdır. Küçük partikül özelliği life hızlı bir şekilde nüfuz etmelerini sağlar. Çok parlak renklere sahip boyarmaddeler basit yapılarının sonucu olarak spektrumlarında çok dar ve çok yüksek pikler gösterirler. En çok sarı, mavi, kırmızı ve oranj renklerin eldesi için kullanılırlar.

6. Küpe Boyarmaddeler

Karbonil grup içeren ve suda çözünmeyen maddelerdir. İndirgenme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirler. Daha sonra oksidasyon ile tekrar çözünmez hale getirilirler. İndirgenme için $Na_2S_2O_4$ (sodyumditiyonit), oksidasyon için ise hava oksijeni kullanılır. Daha çok selülozik kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılan bu maddelerin direkt boyarmaddeler gibi elyaf afinitesi yüksektir.

7. İnkişaf Boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülen bütün boyarmaddeler bu gruba girer. Bunlarda elyaf afinitesi olan bileşen önce elyafa emdirilir daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddeye dönüştürülürler. Bu işlemde hemen hemen bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

8. Metal-Kompleks Boyarmaddeler

Metal iyonları ile belirli gruplara sahip bazı azo boyarmaddelerinin kompleks oluşturmasıyla meydana gelen boyarmaddelerdir. Kompleks oluşumunda azo grubu rol sahibidir. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve N iyonları kullanılır. Krom kompleksleri, genellikle yün ve poliamid boyacılığında kullanılırlar.

9. Dispersiyon Boyarmaddeler

Suda eser miktarda çözünebilen, bu nedenle sudaki dispersiyonları halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde boyama işlemi sırasında dispersiyon ortamından hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Boyama, boyarmaddenin

elyaf içinde çözünmesi şeklinde gerçekleşir. Dispersiyon boyarmaddeleri başlıca polyester elyafın boyanmasında kullanılırlar.

10. Pigment Boyarmaddeler

Pigmentlerin elyaf afinitesi yoktur. Tekstil elyafı, organik ya da anorganik pigmentlerle boyanabilir. Kimyasal bağ ve absorbsiyon yapmazlar. Elyaf yüzeyinde bağlanmasını sağlayan bağlayıcı madde denilen sentetik reçinelerdir. Suda çözünmediklerinden sudaki yağ ve yağdaki su emülsiyonları biçiminde dağılmış olarak kullanılırlar. Emülsiyon kumaşa ya da elyafa emdirildikten sonra bozulur. Pigment, elyaf yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Açık renklerde yıkama haslıkları daha iyidir.

2.1.3. KİMYASAL YAPILARINA GÖRE SINIFLANDIRMA

1. Azo Boyarmaddeler

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını oluştururlar. Kükürt ve küpe boyamaddeleri dışında tüm boyarmaddelerin yapısında azo grubu vardır. Azo boyarmaddeleri, yapılarındaki kromofor grup olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilir. Buradaki azot atomları sp^2 hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlı karbon atomlarından biri aromatik halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bundan dolayı molekülde en az bir aril grubu mevcuttur. Azo boyarmaddelerini genel olarak şöyle ifade edebiliriz:

Ar-N=N-R. (Burada R:Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.)

Azo boyarmaddelerinden alifatik grup içerenlerin renk şiddeti düşüktür. Haslık özellikleri farklıdır. Doğal boyarmaddelerde azo grubuna rastlanmaz, bu boyarmaddelerin tümü sentetik olarak elde edilirler.

Moleküldeki azo grubu sayısına göre mono-, dis-, tris- boyarmaddeleri olarak tanımlanırlar. Üç ya da daha çok azo grubu içerenlere poliazo boyarmaddeleri de denmektedir.

2. Nitro ve Nitroso Boyarmaddeler

Bu tip boyarmaddeler kimyasal yapılarında nitro veya nitroso grubu ile birlikte $-OH^-$, $-NH_2$ gibi elektron verici grup ihtiva ederler. Teknikte önemi olan bu boyarmaddelerde nitro ve nitroso grubu ile elektron verici grup birbirine göre orto konumda bulunur.

3. Polimetin Boyarmaddeler

Polimetin boyarmaddeleri renkli bileşikler içinde büyük bir grup oluşturur. Yapıları aşağıdaki mezomer sistem ile tanımlanabilir.

$$[\ X(=C\text{-}C=)_n\ C\text{-}Y\ ]^q \longleftrightarrow [\ X\text{-}C(=C\text{-}C=)_n\ Y\ ]^q$$

Burada X ve Y tek sayıdaki metin grubuna konjuge zincirlerle bağlıdır. Yapısındaki q yüküne göre polimetin boyar maddelerini sınıflandırmak mümkündür. q eğer pozitif ise katyonik, negatif ise anyonik, yüksüz ise nötral polimetin boyar maddeleri olarak isimlendirilir. Ayrıca metin zincirinin uzunluğuna göre de farklandırma yapılabilir. Zincirde n=1 ise trimetin; n=2 ise pentametin boyarmaddeleri adı verilir.

4. Arilmetin Boyarmaddeleri

Bu boyarmaddelerin genel formülleri Ar-X = Ar şeklindedir. Bu formülde X, -CH= veya –N= şeklinde olabilir. X' in –CH= şeklinde olduğu bileşiklere diaril karbonyum, -C(Ar)= şeklindekilere ise triaril karbonyum bileşikleri adı verilir. Bu grup –N= ise azo türevidir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde X ile gösterilen grup absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tip boyarmaddelerin karakteristik reaksiyonları bu grubun elektrofil özelliğine dayanır.

5. Aza (18) Annulen Boyarmaddeler

Ardı ardına C=C ve C-C bağlarından ibaret olan monosiklik halka [n] Annulen olarak da adlandırılabilir. Bu yapıyı bulunduran maddeler Annulen Boyarmaddeleri olarak adlandırılır.

6. Molekül Boyarmaddeler

Molekül yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyar maddeleri adı verilir.

7. Kükürt Boyarmaddeler

Aromatik aminlerin, enollerin, kükürt ve sodyum sülfür veya sodyum polisülfür ile reaksiyonundan oluşan, suda çözünmeyen, makromolekül yapılı, renkli organik bileşikler kükürt boyarmaddeler olarak adlandırılır. Bunlar Bm-S-S-Bm şeklinde gösterilebilirler. (Bm; boyarmadde)

2.2. RENK KAVRAMI

İnsan tarafından renklerin algılanması, ışığa, ışığın cisimler tarafından yansıtılışına ve öznenin göz yardımıyla beyne iletilmesi sayesinde gerçekleşir.

Göz tarafından algılanan ışık, retinada sinirsel sinyallere dönüştürülüp, buradan optik sinir aracılığıyla beyne iletilir. Göz; üç temel birleştirici renk olan, kırmızı, yeşil ve maviye tepki verir ve beyin, diğer renkleri bu üç rengin farklı kombinasyonları olarak algılar. Renklerin algılanışı dış koşullara bağlı olarak değişir. Aynı renk güneş ışığında ve mum ışığında farklı algılanacaktır. Fakat insanın görme duyusu ışığın kaynağına uyum sağlayarak, bizim her iki koşuldakinin de aynı renk olduğunu algılamamızı sağlar.

Telekomünikasyonda kullanılan radyo dalgaları gibi ışık da elektromanyetik dalgadır. Işığın özellikleri, radyo dalgalarından gamma ışınlarına kadar gidebilen, elektromanyetik dalganın boyuna göre değişir. Büyüklükler yaklaşık 400 nm -700 nm arasında değişen dalgalar aracılığıyla taşınan enerji, retinadaki alıcıları uyararak, renk uyarıları üretecektir. CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) 380 nm ile 780 nm arasındaki dalga boylarını "görülebilir" olarak belirlemiştir. İnsanlar öğle ışığını "beyaz ışık" olarak algılarlar. Bu görülen ışığın 400 nm.den (mavi) 700 nm.ye (kırmızı) değişen kombinasyonlarıdır.

Beyaz ışığın bir prizmadan geçtiği esnada ışık kırılır ve gökkuşağının yedi rengine ayrılır. Bu ışık bir cisimle karşılaştığında bir bölümü cismin üstüne yansır. Baktığımız nesnenin rengi olarak algıladığımız şey de işte bu yansımadır.

Bir boya molekülünün yapısında en azından minimum komplekste kinoid yapıya sahip aromatik halkalar vardır ve molekül belirli miktarlarda doymamışlık içerir. Boya molekülündeki bu belirli miktarlardaki doymamışlık, molekülün boya olarak tanınmasının esasını oluşturur.

Cismin beyaz ışıktan absorplandığı ışığın dalga boyu ile cismin görünen rengi Tablo 2.2.1' de gösterilmiştir.

Tablo 2.2.1. Cismin absorblandığı ışığın dalga boyu ve cismin görünen rengi ile absorblanan renk

Absorblandığı Işığın Dalga Boyu (nm)	**Absorblanan Renk**	**Cismin Rengi**
400 – 435 nm	Violet	Yeşilimsi sarı
435 – 480 nm	Mavi	Sarı
480 – 490 nm	Yeşilimsi mavi	Turuncu
490 – 500 nm	Mavimsi yeşil	Kırmızı
500 – 560 nm	Yeşil	Magenta
560 – 580 nm	Sarımsı yeşil	Mor
580 – 595 nm	Sarı	Mavi
595 – 605 nm	Turuncu	Yeşilimsi mavi
605 – 750 nm	Kırmızı	Mavimsi yeşil ve yeşil

2.3. REAKTİF BOYARMADDELER

2.3.1. REAKTİF BOYARMADDELERİN KİMYASAL YAPISI

Bu çalışmada kullanılan boya, kimyasal yapısına göre ‘reaktif boyarmadde’ olduğundan bu bölüm geniş olarak açıklandı.

Reaktif boyarmaddeler, yüksek ölçüde suda çözünebilen boyarmaddelerdir. Ancak direkt boyarmaddelerin tersine düşük sübsantiviteye sahip olacak şekilde geliştirilmiştir.

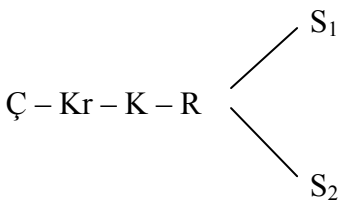
Kovalent bağın oluşumu alkali ortamda olur ve bazen tersinir olabilir. Buharlamada boyarmaddenin fiksajına yardım eder.

Kovalent bağın kuvveti, metal koordinasyon bağlarından kuvvetlidir. Elektrostatik bağlar, hidrojen köprüleri, Van der Waals kuvvetleriyle oluşan bağlar çok daha kuvvetlidir. Bunun sonucu olarak reaktif boyarmaddeler çok iyi yıkama, sürtme ve ışık haslıkları verir.

Reaktif boyar maddeler genel olarak reaktif grubun kimyasal yapısına göre veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırırlar. En yaygın olarak kullanılan boyarmadde tipleri azalan aktiviteye göre şu şekilde sıralanır;

1. Diklortriazin
2. Diflorkloroprimidin
3. Vinilsülfon
4. Monoklortriazin
5. Kloroprimidin
6. Akriloamino
7. Monoflortriazin

Reaktif boyarmaddelerin kimyasal yapısı ;



Ç: Çözünürlük Sağlayan Grup

Kr: Kromofor Grup

K: Köprü Grup

R: Reaktif Grup

S_1: Substitusyon Reaksiyonu Sırasında Yerdeğiştiren Grup

S_2: Diğer Substituentlerdir.

2.3.2. REAKTİF BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Reaktif boyarmaddeler üç gruba ayrılır.

1. Yüksek reaktifliğe sahip, soğukta boyanan maddeler:

Soğukta boyanan reaktif boyarmaddeler için sıcaklık 20 – 40 ^{o}C arasındadır. Reaktiflik yüksek olduğu için sıcaklık yükseltmeden ve alkali ilavesini arttırmadan elyaf ile çok kolay reaksiyona girerler.

2. Orta derecede reaktifliğe sahip, ılıkta boyanan boyarmaddeler;

Bu tip monoklortriazin (M.C.T) veya triklorprimidin (T.C.P) grubu içeren boyarmaddelerdir.

Boyama sıcaklıkları 60-80 ^{o}C arasındadır, reaksiyon kabiliyetleri zayıf oldukları için sıcaklığı yükseltmek ve alkali ilavesini arttırmakla aktivite sağlanır. Sıcak boyamada sıcaklık yüksekliği nedeniyle çok düzgün boyamalar elde edilir ve boyarmadde nüfuzu mükemmeldir.

Bu gruptaki boyarmaddelerin en büyük avantajı; hidroliz tehlikesinin az olması ve daha iyi nüfuz etmesidir.

2.3.3. REAKTİF BOYARMADDELERİN AVANTAJLARI -DEZAVANTAJLARI

Reaktif boyarmaddelerin avantajları, dezavantajlarından fazla olduğundan tercih edilen boyarmaddelerdir.

Avantajları :

1. Yıkama haslıkları iyi, ışık haslıkları mükemmeldir.

2. Parlak ve canlı renkleri vardır.

3. Maliyetleri direkt ve küpe boyarmaddeleri arasındadır.

4. Yüksek ölçüde tekrarlanabilirlik mevcuttur.

5. Düzgün boyama elde etmek kolaydır.

6. Renk paleti mükemmeldir.

7. Hemen hemen tüm sürekli ve yarı-sürekli yöntemler uygundur.

Dezavantajları:

1. Klor haslıkları ve bazik çözelti haslıkları iyi değildir.

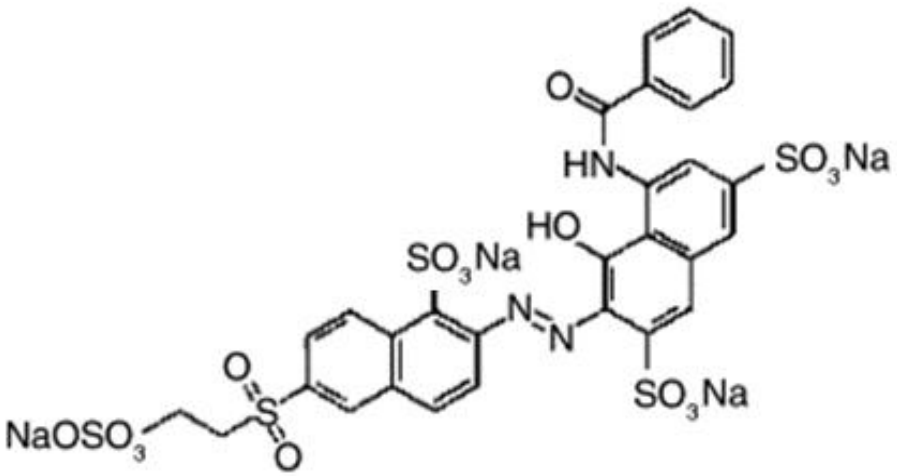
2. Bazik işlemde özellikle sıcaklık yüksek ise liflere kovalent olarak bağlanan boyarmaddenin bir kısmı kopar ve lifle reaksiyona girme yeteneğini kaybeden boyarmadde şekline dönüşür.

3. Reaktif boyarmaddelerde boyama ya da baskı sonrası işlemler uzun ve zaman alıcıdır.

2.4. C.I. REACTIVE RED 180'NIN YAPI AÇIKLAMASI VE ÖZELLİKLERİ

"C.I. Reactive Red 180" (Remazol Brilliant Red F3B) boyasının genel yapısı aşağıdaki gibidir.

- C.I. Reactive Red 180 (Remazol Brilliant Red F3B)' nin kimyasal yapısı



Reactive Red 180, boyarmaddelerin boyama özelliğine göre sınıflandırmasında reaktif boyarmaddeler sınıfına girer. Çözünürlüğüne göre sınıflandırmada ise, (-SO_3Na) "sülfonik asit sodyum tuzu" içerdiğinden dolayı anyonik suda çözünen boyarmaddeler sınıfında yer alır. Bir azo grubu içerdiğinden, kimyasal yapıya göre monoazo boyarmaddeler sınıfına girer.

Remazol boyarmaddelerin avantajları :

- Daha hızlı boyama yapmak
- Daha az kimyasal tüketimi
- Daha az enerji tüketimi
- Yüksek boyarmadde verimi
- Tekrarlanabilme olanağının yüksek oluşu

2.5. SURFAKTANTLAR

Surfaktantlar suda, sulu bir çözeltide veya susuz ortamda çözündüklerinde yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Surfaktant denince akla, daha çok alkil sülfat, alkil sülfonat, etoksillenmiş yağ asitleri, sodyum tuzları gibi organik türevler gelir.

Surfaktantlar genellikle yapısal olarak uzun bir molekülün ucundaki ilgisi fazla grupla karakterize edilir. Surfaktantlar bu grubun kimyasal durumu açısından iyonik ve iyonik olmayan (noniyonik) olarak üzere iki sınıfa ayrılırlar.

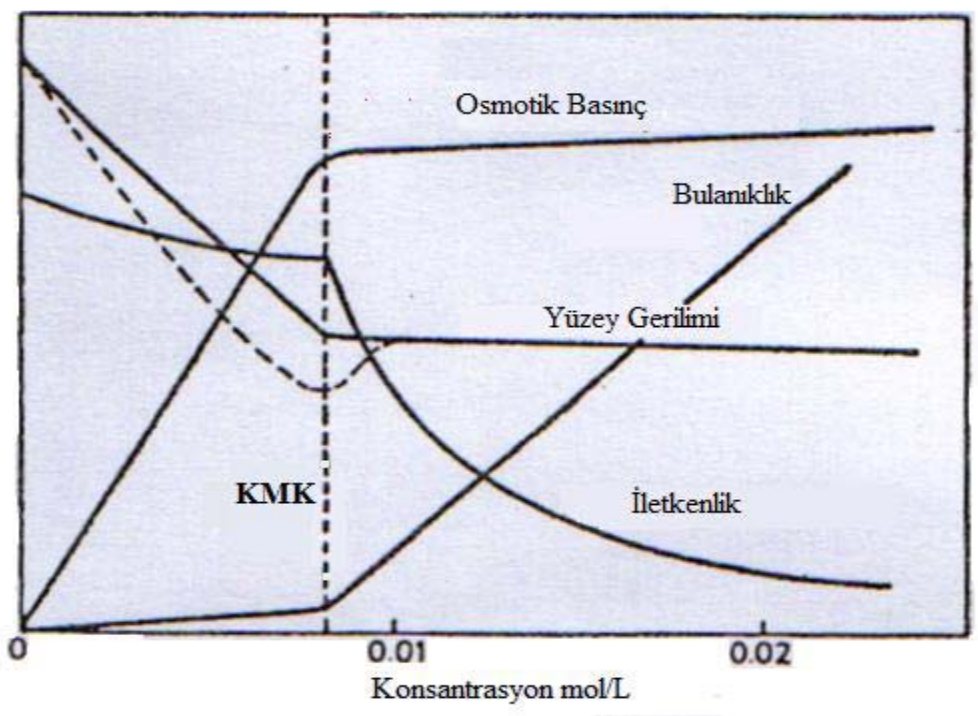
2.5.1. SURFAKTANTLARIN ÖZELLİKLERİ

Surfaktantlarda kimyasal reaksiyonların çoğu tek tek atomlar, moleküller ve iyonlar gibi küçük taneciklerle değil, daha çok 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 bir sıvı içinde (köpük), bir sıvının diğer bir sıvı içinde (emülsiyon) olduğu gibi 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 adlandırılır. Surfaktantların çoğu polidispers sistemlerdir. Surfaktantlarda polidisperslik, aynı tipte fakat farklı zincir uzunluğunda veya diğer yapısal özelliklerinin bazılarında farklılık olan ürün, olarak tarif edilir.

Yüzey aktif maddelerin, sudaki çözeltilerinin göstermiş olduğu özelliklerin başında çözelti içinde misel oluşturmaları gelir. Sentetik yüzey aktif maddeler çözeltilerinde 10^{-4} M'dan daha düşük konsantrasyonlarda amfolitik maddeler kuvvetli elektrolit gibi davranırlar. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise, dar bir konsantrasyon aralığında, ara yüzey gerilimi, elektrik iletkenliği, elektromotor kuvveti, pH, yoğunluk,

spesifik ısı, osmotik basınç, viskozite ile çözeltinin optik ve spektroskopik özellikleri gibi fiziksel özelliklerde ani, belirgin bir değişme gösterirler. Surfaktant konsantrasyonuna bağlı olarak bu fiziksel özelliklerinin bazılarındaki değişim Şekil 2.5.1'de görülmektedir.

Şekil 2.5.1. Surfaktant konsantrasyonunun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerindeki değişim



Şekilde görülen ani değişmenin nedeni olarak, genellikle misellerin oluşumu kabul edilir. Kritik misel konsantrasyonu (KMK) denilen konsantrasyon, surfaktant konsantrasyonunun çok az bir miktar değişmesiyle, misel konsantrasyonunun aniden arttığı noktadır. KMK, surfaktantların uygulama alanlarında ve surfaktant seçiminde oldukça önemlidir. Surfaktantlar misel oluşumu dışında ıslatma, temizleme, köpük verme, emülsiye etme, flotasyon gibi fonksiyonel özelliklere de sahiptirler. Örneğin; surfaktant çözeltilerinin suda çözünmeyen maddeleri çözme ve çözündürme özelliği KMK'da başlar ve misel konsantrasyonu arttıkça artar. Ayrıca KMK'da deterjanların temizleme ve köpürme yetenekleri maksimumdur.

2.5.2. SURFAKTANTLARIN SINIFLANDIRILMASI

Surfaktantlar oluşumları bakımından iki grupta incelenir.

- Doğal Surfaktantlar
- Sentetik Surfaktantlar

Doğal Surfaktantlar

Doğal olarak oluşan amfifiller, basit lipidler (Örneğin; karboksil asit esterleri), kompleks lipidler (Örneğin; fosfor,azot veya şeker içeren yağ asitleri), kolik ve deoksikolik asit gibi safra asitlerini içerirler. Doğada kolayca parçalanabilirler, zehir etkileri yoktur.

Sentetik Surfaktantlar :

Surfaktantlar; amfifilik, organik ve organometalik bileşiklerdir. Amfifilik maddeler hidrofobik ve hidrofilik karakterli farklı bölgelere sahip moleküllerdir. Surfaktantlar hidrofobik kısma bitişik hidrofilik kısmın kimyasal yapısına dayanarak dört sınıfta incelenebilir.

1. Anyonik Surfaktantlar

Suda çözündüklerinde hidrofilik grup negatif yük taşır. En iyi bilinen anyonik yüzey aktif maddeler sabunlardır. Sodyum dodesil sülfat, sodyum dodesil sülfonat örnek verilebilir. Köpürme ve temizleme yetenekleri yüksek olduğu için çamaşır ve bulaşık makinesi deterjanlarında ve şampuanlarda kullanılırlar.

2. Katyonik Surfaktantlar

Suda çözündüklerinde hidrofilik grup pozitif yük taşır. Aminler ve kuarterner amonyum tuzları örnek verilebilir (dodesilamonyum klorür). Yumuşaklığı sağladıkları için kumaş yumuşatıcılarında ve dezenfeksiyon özelliklerinden dolayı ev ve banyo temizlik ürünlerinde kullanılırlar.

3. Non-iyonik Surfaktantlar

İyonlaşmayan surfaktantlardır. Yağı çok iyi uzaklaştırabildikleri için deterjanlarda ve ev temizleme ürünlerinde kullanılırlar. Polioksietilen ve polioksipropilen türevleridir. Polioksietilen(4)laurileter, polioksietilen(10)laurileter örnektir. Negatif veya pozitif yük içermedikleri için sert suya karşı dayanıklıdırlar. Yağı çok iyi uzaklaştırabildikleri için çamaşır deterjanlarında, ev temizleyicilerinde ve elde bulaşık yıkama ürünlerinde kullanılırlar.

4. Amfoterik (Zwitter İyonik) Surfaktantlar

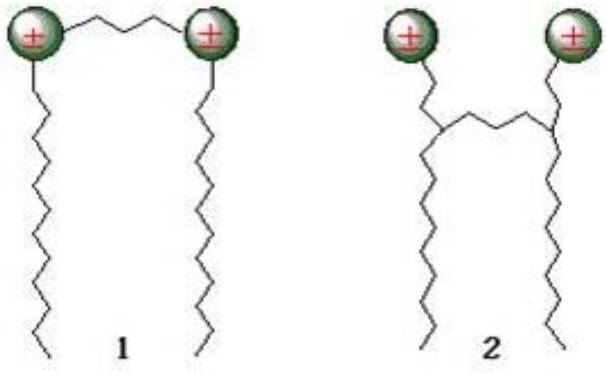
Aynı molekül içerisinde anyonik ve katyonik hidrofilik grubu birlikte bulundururlar. Bulundukları ortamın pH'ına göre pozitif, negatif veya yüksüz hal alırlar. Mükemmel dermotolojik özelliklere sahip olduklarından genellikle kişisel bakım ve kozmetik ürünlerinde kullanılılırlar. 3-(dodesilmetilamonyum)propil sülfat örnek gösterilebilir.

5. Diğer Sentetik Surfaktantlar

Gemini (ikizler veya dimerik) Surfaktantlar

Gemini surfaktantlar tek molekülde bağlayıcı bir grup (spacer) ile, iki hidrofilik baş grubun ve iki hidrofobik alkil zincirinin birleşmesiyle oluşurlar.

Bağlayıcı grup iyonik baş gruba doğrudan bağlı olabilir (1) ya da iki benzer amfifili ortadan birleştirebilir (2).



Gemini surfaktantların sulu çözeltileri aynı hidofobik ve hidrofilik grupları bulunduran basit surfaktantlara kıyasla daha düşük KMK, daha yüksek adsobsiyon yeteneği, daha iyi çözünürlük, köpük oluşturma, ıslatma gibi özelliklere sahiptir.

Bu avantajları nedeniyle cilt bakımı, ilaç sektörü, petrol kimyası gibi pek çok alanda tercih edilmektedir.

2.5.3 MİSEL OLUŞUMU VE YAPISI

Amfifilik ve iyonik bir misel, gerek şekil gerekse agregasyon sayısı bakımından sürekli değişken bir yapıdır. Bu nedenle moleküler boyutta miselin büyüklüğünü tanımlamak oldukça zordur. Araştırmalar sonucunda; bazı varsayımlar öne sürülerek basit bir model geliştirilmiştir. Bu varsayımlar şunlardır:

1. Miseli oluşturan agregatlar yeterli sayıda molekülden oluşurlar ve böylece agragatların özellikleri makroskobik bir sisteminkine benzer.

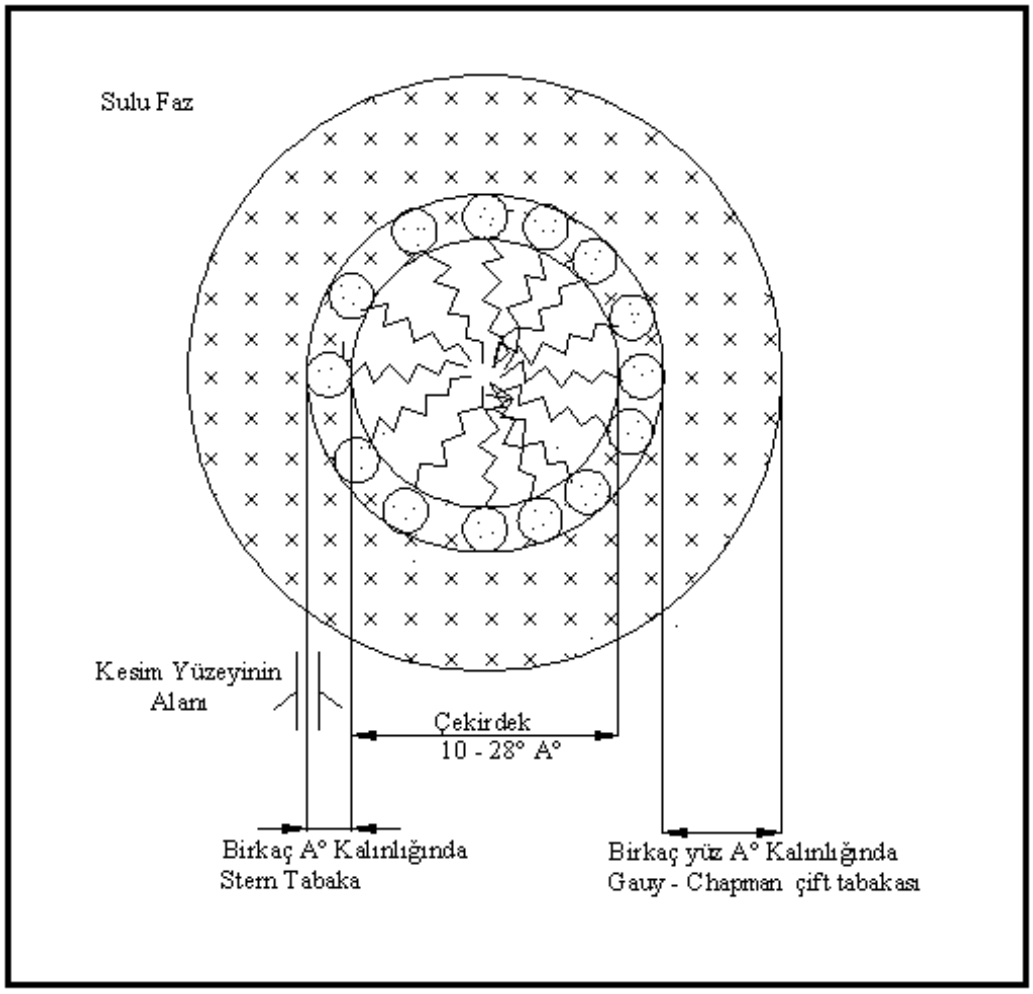
2. Miselin iç kısmının tamamen sıvı karakterlerden oluştuğu varsayılır. Su molekülleri ve karşıt iyonlar miselin iç kısmına geçemez.

3. Bir sistemdeki misellerin hepsi aynı agregasyon sayısına sahiptir.

4. Miselin iki bölgeden oluştuğu varsayılır. Çekirdek (iç bölge) ve polisade tabakası (dış bölge).

5. Belli bir konsantrasyona kadar miselin küresel yapıda olduğu varsayılır.

Yukarıdaki varsayımlara dayanarak bir misel, iki boyutlu uzayda şematik olarak Şekil 2.5.2'de gösterilmiştir.



Şekil 2.5.2. Küresel iyonik bir miselin yapısının 2 boyutlu şematik gösterilişi. X: Karşıt iyonlar, O: Baş gruplar, ww: Hidrokarbon zinciri

Tipik bir misel, KMK' ya yakın konsantrasyonlarda kabaca küreseldir. Ortalama 12-30 A^o yarıçaplıdır ve 20-100 monomerden oluşmuştur. Miselin hidrofobik kısmının oluşturduğu çekirdek 10-28 A^0 yarıçapındadır. İyonik baş gruplar, misel-su ara yüzeyinde su molekülleri ile temasta olup, stern tabakası ya da polisade tabakası diye bilinen yoğun bölgeye yerleşmişlerdir. Karşıt iyonların hemen hemen hepsi Gauy-Chapman elektriksel çift tabakada yerleşmiş ve yüklü agregattan tamamen kopmuşlardır.

Misellerin şekil ve boyutuyla ilgili bir çok görüş ortaya çıkmıştır. Hartley ve arkadaşları misel adını verdikleri bir model ileri sürmüşlerdir. McBain ise bir tane büyük lamel misel ve bir tane de küresel misel olarak iki misel olduğunu bildirmiştir. Harkins ve arkadaşları da X-ışını kırınımlarını silindirik misellerle açıklamışlardır. Bu modeller esas itibariyle farklılık taşımaz ve bu nedenle, genel olarak uzun hidrokarbon kuyruklarını yan yana sıralayan ve suya polar uçlarını yönelten birkaç düzine molekülün misel içinde toplanması şeklinde ifade edilebilir.

Son zamanlarda Debye ve Anacker, misel taneciklerini kabul etmenin doğru olacağını belirtmiştir. Ancak miseller genellikle polidispers haldedir ve misellerin şekilleri konsantrasyon ile değişir. Misellerin küresel olması mümkündür fakat bu küresellik KMK civarındadır, KMK üzerinde gittikçe yassılaşır ve bu konsantrasyonun çok üstünde miseller, iki molekül kalınlığındaki lamelli misel denilen uzamış paralel levhalar halindeki yapıdadır.

Tekli sistemde surfaktantın miselleşme derecesi olarak tanımlanan α iyonizasyon derecesi, konsantrasyona karşılık ölçülen iletkenlik değerleriyle çizilen eğrilerin oranlanmasıyla elde edilir. α iyonizasyon derecesinin hesaplanmasından sonra saf surfaktantlar için miselleşme Gibbs serbest enerjisi ΔG_M^o hesabı yapıldı.

Monomerik yapıdaki katyonik surfaktantlar (DTAB ve CTAB) için;

$$\Delta G_M^o(\text{monomer}) = RT(2-\alpha)\ln X_{KMK}$$

Monomerik yapıdaki noniyonik surfaktantlar (Triton X-100 ve Brij-35) için;

$$\Delta G_M^o\,(\text{monomer}) = RT\ln X_{KMK}$$

Dimerik yapıdaki surfaktantlar (gemini surfaktantlar) için;

$$\Delta G_M^o(\text{dimer}) = 2RT(1.5-\alpha)\ln KMK$$

denklemleri kullanıldı (Roul Zana, 2002).

2.5.4. KARIŞIK MİSEL OLUŞUMU VE ETKİLEŞİMİ

İkili surfaktant sistemleri, konsantrasyonun fonksiyonu olarak bazı fiziksel özelliklerde göze çarpan değişim gösterirler. Bu değişimler bir tek surfaktant çözeltisindeki misellerin oluşumu ile birleştirilir. İkili çözeltilerde oluşan miseller her iki surfaktanttan ibaret bulunabilir ve sulu fazdaki monomerik türler ile dengededir (Rubingh 1979). KMK civarında, misel oluşumunu sağlayan iki surfaktant karışımının oluşturduğu çözeltinin özellikleri tekli surfaktant çözeltilerinin çözelti özelliklerinin arasında ya da bunların dışında yer alır (Okano ve Tamuro 2000).

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

- Monomer konsantrasyonunun birinci derece önemli olduğu, *çözündürme*
- Misel konsantrasyonunun ilginç parametreler olduğu, *çözündürme*

olayıdır. Karışık misellerde ilk önce KMK analitik olarak tanımlanmalıdır.

Benzer yapılı surfaktant karışımlarından ibaret miseller hemen hemen idealdir. Yani o bir *pseudo* faz olarak düşünüldüğünde ideal çözelti teorisi karşımının termodinamiğini tanımlar (Shinoda 1963). Bununla birlikte iyonik ve noniyonik veya anyonik-katyonik surfaktant içeren karışık miseller ideallikten sapma gösterirler (Funasaki 1979). İdeal olmayan karışık sistemlerin farklı kombinasyonları arasında florokarbon ve hidrokarbon surfaktantlarından ibaret olan böyle karışımların da ideal karışımdan kesin bir sapma gösterdikleri bulunmuştur (Clint 1975). Ayrıca karışık misel bileşimi, surfaktantların mol oranıyla değişmektedir. Karışık misel oluşumunun gözlendiği çözeltilerde, karışık misel oluşumu noniyonik surfaktantın moleküler karakterizasyonuna bağlıdır (Ogino vd. 1984). Polioksietilen zincirleriyle çevrili hidrokarbon çekirdeğinde anyonik ve noniyonik surfaktant küreseldir (Tokiwa vd. 1972). Karşık misellerdeki etilenoksit zincirleri, miselar özelliklerde önemli rol oynamaktadır (Meguro vd. 1976). Rubingh, miselleşme faz ayrım modelini ve düzenli

çözelti yaklaşımını kullanarak bu ideal olmayan davranışı başarılı bir şekilde açıklamıştır (Rubingh, 1979).

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

Pseudo faz ayrım modelini misellere uygulamak için,

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

düşünülür.

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

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

Burada α_1, toplam karışık çözünende surfaktant 1'in mol kesri; C_1 ve C_2 surfaktant 1 ve 2'nin KMK değerleri, f_1 ve f_2 , surfaktant 1 ve 2'nin fugasitesidir. İdeal davranış durumunda $f_1=f_2=1$ olacağından eşitlik (1) şu şekli alır.

$$\frac{1}{C^*} = \frac{\alpha_1}{C_1} + \frac{(1-\alpha_1)}{C_2} \qquad (2)$$

Rubingh ideal davranıştan sapmayı açıklamak için miselleşmenin faz ayrım modelini ve düzenli çözelti yaklaşımını kullanarak şu eşitliği elde etti.

$$\frac{x_1^2 \ln(\alpha_1 C^* / x_1 C_1)}{(1-x_1)^2 \ln[(1-\alpha_1)C^* /(1-x_1)C_2]} = 1 \qquad (3)$$

Burada X_1; karışık miselde surfaktant 1' in mol kesridir. X_1 değerini elde etmek için eşitlik (3) ardıl olarak çözülebilir ve etkileşim parametresi β hesaplanır.

$$\beta = \frac{\ln(\alpha_1 C^* / x_1 C_1)}{(1-x_1)^2} \tag{4}$$

β değerleri, ideal davranıştan sapmayı gösteren iki surfaktant arasındaki etkileşim miktarını gösterir. β'nin negatif değeri karışık misel oluşumunda sinerjiyi belirtirken pozitif değer antagonizmi belirtir ve eğer β=0 ise o zaman karışık misel oluşumu idealdir. Sinerjistik etki daha küçük negatif etkileşim parametreli anyonik-anyonik veya katyonik-katyonik karışık surfaktant sistemlerinde gözlenir. Bir anyonik ve noniyonik surfaktant karışımı sodyum dodesil sülfatpolioksietilen lauril etherin monomeri ile dengedeki ile karışık misel kompozisyonu hesaplanmış ve etkileşim parametresi β=-14.5 olarak bulunmuştur (Akbaş H., 2000).

2.6. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM

2.6.1. ULTRAVİYOLE VE GÖRÜNÜR BÖLGE MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ

Spektrofotometride absorpsiyon, kimyasal türlerin elektromanyetik ışımanın belirli frekanslarını seçimli olarak azaltması şeklinde tanımlanabilir. Kuantum kuramına göre; her atom, iyon veya molekülün kendine özgü enerji düzeyleri vardır ve bunlardan en düşük enerjili olanına temel enerji düzeyi adı verilir. Boltzman Dağılım Yasasına göre; oda sıcaklığında atom, iyon veya moleküllerin büyük çoğunluğu temel düzeyde bulunur. Bu atom, iyon veya moleküller, elektromanyetik ışıma ile etkileştirdiğinde gönderilen foton enerji bunların enerji düzeyleri arasındaki farka eşit ise absorpsiyon olayı gerçekleşir. Böylece atom iyon veya molekül, uyarılmış enerji düzeyi adı verilen daha büyük enerjili bir düzeyine çıkarılmış olur.

$$M + h\upsilon \rightarrow M^*$$

M* ışın absorplayarak uyarılmış olan bir atom, iyon veya moleküldür. Atom, iyon veya molekül bu yüksek enerjili kararsız durumdan, 10^{-6} ile 10^{-9} saniye gibi kısa bir süre sonra, ışımalı veya ışımasız olarak iki yolla kurtulabilir.

$$M^* \rightarrow M^* + h\upsilon$$

$$M^* \rightarrow M^* + \text{ısı}$$

Beer' e göre aynı derinlikte bir çözeltiden geçen ve çözelti tarafından absorplanan monokromatik bir ışın demetinin şiddeti çözeltinin konsantrasyonuyla logaritmik üstel veya geometrik olarak alır. Bu gerçek logaritmik olarak,

$I=I_0\, e^{-bC}$ veya;

$I=I_0\, 10^{-aC}$ (a=b/2.303) , şeklinde verilir.

"I_0" gelen ışının şiddeti, "I" çözeltiyi terk eden ışının şiddeti, "a" çözeltinin türüne ve monokromatik ışının dalga boyuna bağlı sabit, "C" ise çözeltinin konsantrasyonudur.

Lambert'e göre bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin derinliği ile (çözelti içinde aldığı yolla) logaritmik veya üstel veya geometrik olarak azalır. Bu gerçek logaritmik olarak,

$I=I_0\ e^{-bl}$ veya;

$I=I_0\ 10^{-al}$ (a=b/2.303) , şeklinde gösterilir.

Yukarıda açıklanan iki kanun birleştirilerek,

$$I=I_0\ e^{-\varepsilon/C}$$

şeklinde Lambert-Beer Kanunu olarak verilir. Eşitlikte "I_0" gelen ışın demetinin şiddeti;

"ε" çözeltinin absorplanma katsayısı, "I" çözeltiyi terk eden ışın demetinin şiddeti, " l" ışın demetinin içinden geçtiği çözeltinin kalınlığı, "C" ise çözeltinin konsantrasyonudur.

Eşitliğin eksi logaritması alınırsa,

$$\log I/I_0 = \varepsilon / C$$

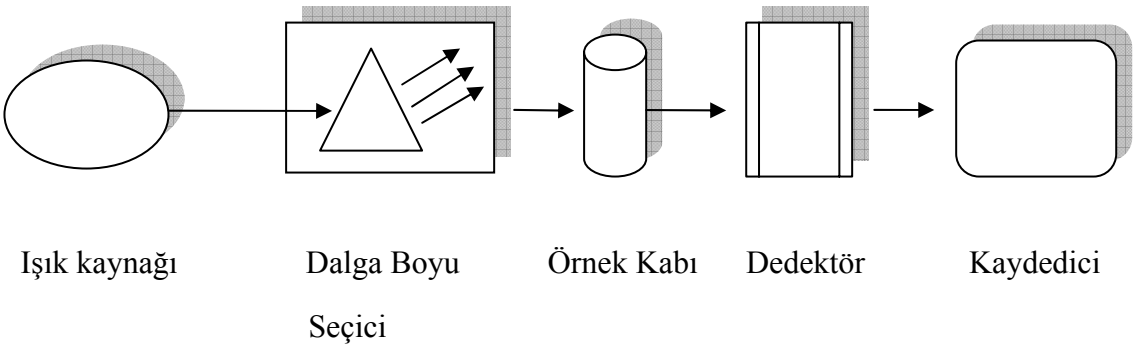
olur. $\log I/I_0$' a absorbans denir ve A ile gösterilir.

$$A= \log I/I_0 = \varepsilon / C$$

Şekil 2.6.1’ de bir spektrofotometrenin temel bileşenleri;

1. İlgilenilen dalga boyu aralığında ışıma yapabilen bir ışık kaynağı,
2. İstenilen dalga boyu bandını, lambanın sürekli spektrumundan ayıran bir monokramatör,
3. Işıma enerjisini elektrik enerjisine çeviren dedektör,
4. Dedektörden çıkan sinyali kaydetmek için kullanılan bir kaydedici

gösterilmektedir.



Şekil 2.6.1. Bir spektrofotometrenin şematik görünümü

3. MATERYAL VE METOD

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

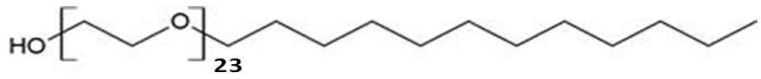
1. Katyonik Surfaktantlar

- N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiyl-diamonyum dibromür (10-2-10),
- N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiyl-diamonyum dibromür (12-2-12),
- N,N'-dihekzadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiyl-diamonyum dibromür (16-2-16),
- N,N'-dihekzadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-hekzandiyl-diamonyum dibromür (16-6-16),
- N,N'-dihekzadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiyl-diamonyum dibromür (16-10-16),
- N,N'-(1,4-fenilenbis(metilen)bis(N,N-dimetithekzadekan-1-amonyum) bromür (16-Ar(8)-16)
- Dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB) ($CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_3Br^-$)
- Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ($CH_3(CH_2)_{11}N^+(CH_3)_3Br^-$)

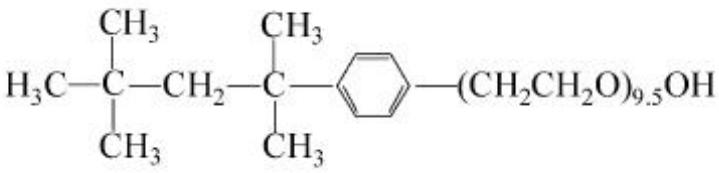
Dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB) ve Setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) "Merck" ten temin edilmiştir. Gemini Surfaktantlar ise Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü Laboratuvarlarında sentezlenmiştir.

2. Noniyonik Surfaktantlar

- Brij35 (Polioksietilen 23 lauril eter); ($C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{23}OH$)



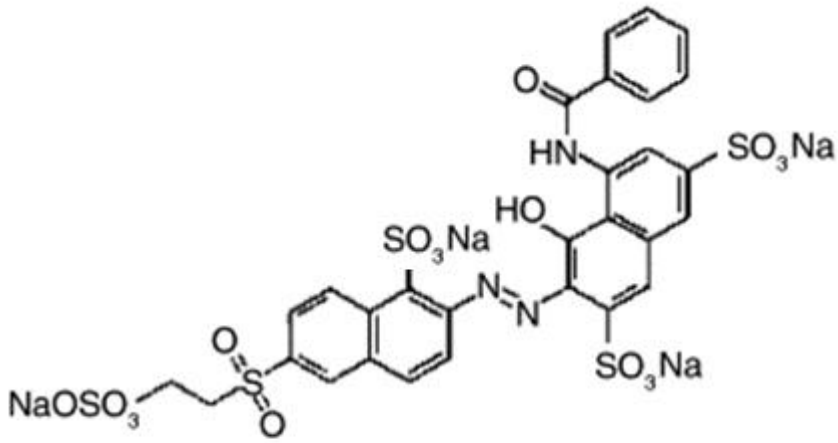
- Triton X-100 ($C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$)



Brij 35 ve Triton X-100 “Sigma” dan temin edilmiştir.

3. Boyarmadde

- C.I. Reactive Red 180 (Remazol Brilliant Red F3B)



Formül 3.1.2. Boyarmaddenin kimyasal yapısı

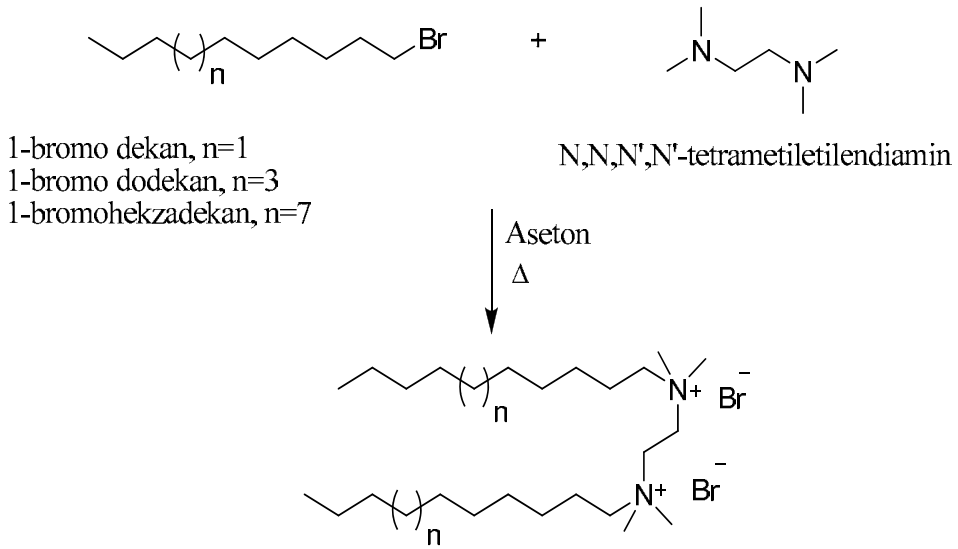
Deneylerde kullanılan C.I. Reactive Red 180 Dystar’dan temin edilmiştir.

3.2.GEMİNİ SURFAKTANTLARIN SENTEZİ

Tüm katyonik gemini surfaktantlar iki farklı metod kullanılarak sentezlendi (Zana v.d., 1991). Her iki metotta da çözücü olarak kuru aseton kullanıldı (Menger v.d., 2000). Reaksiyon ürünleri yaklaşık %90-97 verimle elde edildi ve saflık kontrolleri Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) kullanılarak gerçekleştirildi.

3.2.1. Metod 1

10-2-10, 12-2-12, 16-2-16 tipi katyonik Gemini YAM'leri sentezlemek için N,N,N',N'-tetrametiletilendiamin ve uygun alkil bromür karışımı 24 saat asetonda geri soğutucu altında kaynatıldı. Beyaz katı olarak elde edilen katyonik Gemini YAM'ler asetonda tekrar kristallendirilerek vakum altında kurutuldu ve Şekil 3.2.1.1'de şematik olarak gösterildi.

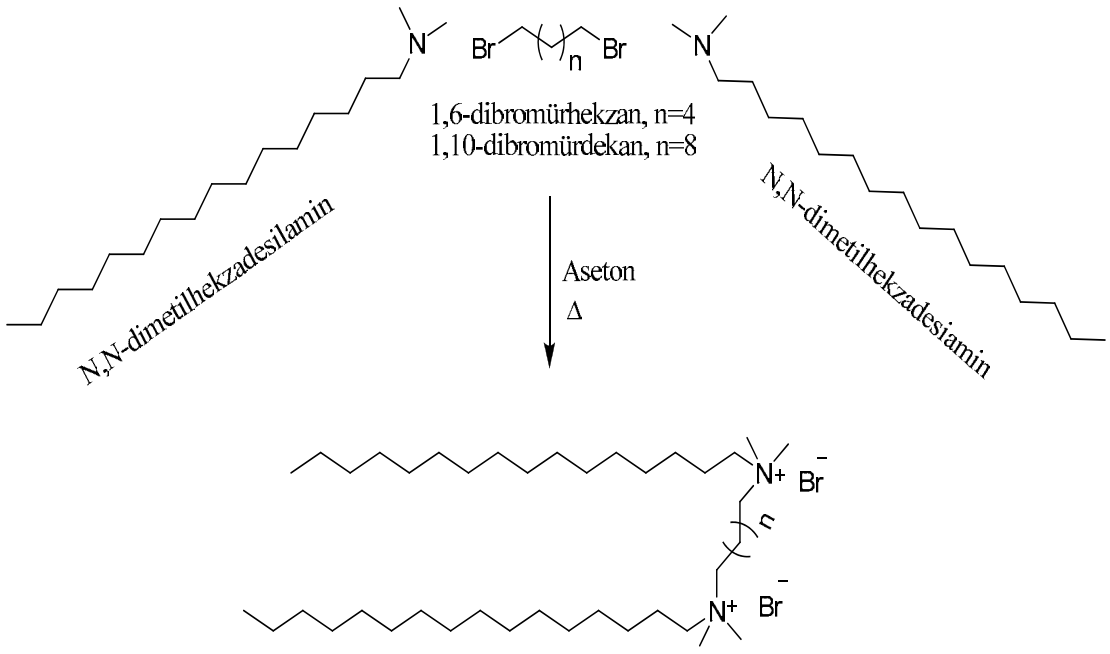


N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiyl-di-amonyum dibromür (10-2-10), n=1
N,N'-didodesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiyl-di-amonyum dibromür (12-2-12), n=3
N,N'-dihekzadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiyl-di-amonyum dibromür (16-2-16), n=7

Şekil 3.2.1.1. 10-2-10, 12-2-12, 16-2-16 katyonik Gemini YAM'lerin sentezi.

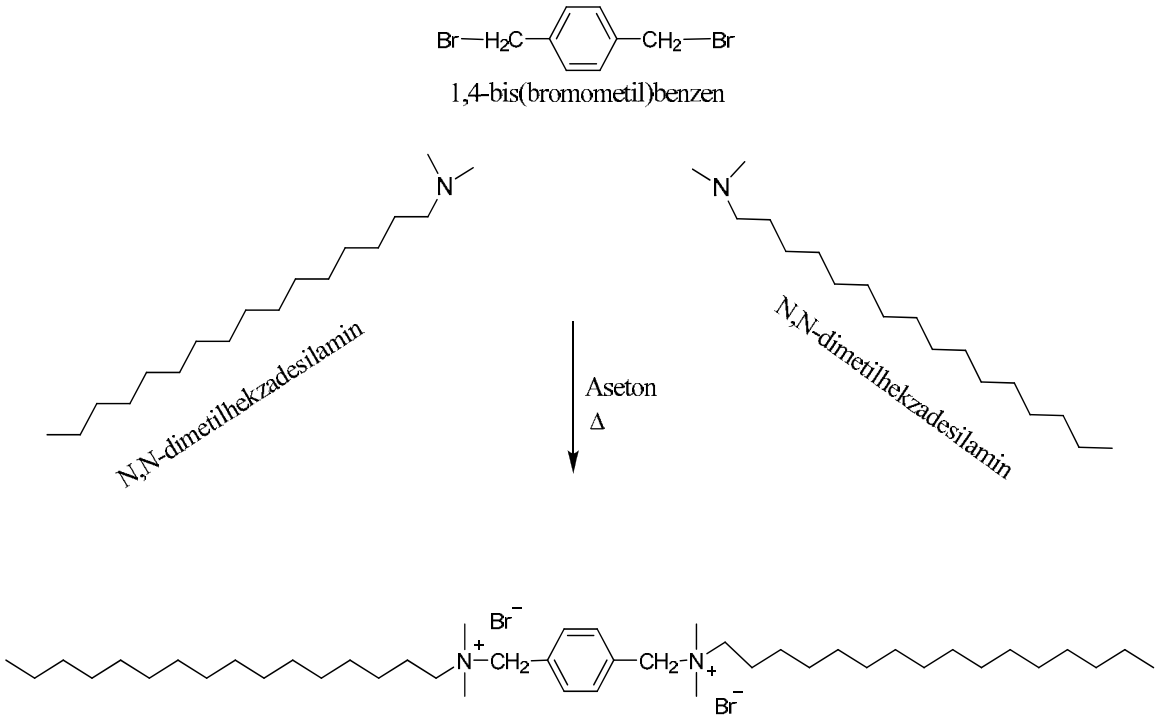
3.2.2. Metod 2

16-6-16, 16-10-16 ve 16-*X*(8)-16 tipi katyonik Gemini YAM'leri sentezlemek için N,N-dimethylhexadecylamine ve uygun alkil dibromür karışımı 24 saat asetonda geri soğutucu altında kaynatıldı. Beyaz katı olarak elde edilen katyonik Gemini YAM' ler asetonda tekrar kristallendirilerek vakum altında kurutuldu ve Şekil 3.2.2.1 ve Şekil 3.2.2.2'te şematik olarak gösterildi.



N,N'-dihekzadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-hekzandiyl-di-amonyum dibromür (16-6-16), n=4
N,N'-dihekzadesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-dekandiyl-di-amonyum dibromür (16-10-16), n=8

Şekil 3.2.2.1. 16-6-16, 16-10-16 tipi katyonik Gemini YAM'lerin sentez basamakları



N,*N*'-(1,4-fenilenbis(metilen)bis(*N*,*N*-dimetithekzadekan -1-amonyum) bromür (16-Ar(8)-16)

Şekil 3.2.2.2. 16-*X*(8)-16 tipi katyonik Gemini YAM'nin sentez basamakları

3.3. KULLANILAN ALETLER

3.3.1. SPEKTROFOTOMETRE

Boya-surfaktant çözeltilerinin spektrum ölçümleri, CPS 240 A termostatlı (80-100 ^{o}C) "Shimadzu UV-1700" spektrofotometresinde, yol uzunluğu 10 mm olan kuvartz hücreler kullanılarak alındı. Sıcaklık, alete bağlı 0-110 ^{o}C sıcakılık aralığında çalışan **Peltier Sistem** içeren $\pm$ 0,1 ^{0}C hassasiyette termostat ile kontrol edildi. **Peltier** tarafından iki metalin ekleminde bir akım geçirildiğinde, akım bir yönde aktığında eklemde ısının yutulduğunu, akımın yöne ters çevrildiğinde ise ısının açığa çıktığını bulunmuştur.

3.3.2. KONDUKTOMETRE

Bu çalışmada çözeltilerin KMK değerlerinin bulunmasında WTW Terminal 740 marka konduktometre kullanıldı. Elektrodunun pil sabiti k=0,485 cm^{-1} olan alet aynı anda sıcaklığı 0.1 ^{0}C hassasiyetle ölçerek iletkenlik değerlerini beraberinde verebilmektedir.

3.3.3 YÜZEY GERİLİM ÖLÇME CİHAZI

Çalışmada farklı derişimlerdeki boya çözeltilerinin yüzey gerilimini ölçmede KSV Sigma 702 marka yüzey gerilim cihazı kullanılmıştır.

3.3.4. ISITICI VE MANYETİK KARIŞTIRICI

Kullanılan ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı Yellowline marka olup 0-300 ^{0}C aralığında 10 ayrı derecede ısıtma ve aynı zamanda 10 ayrı kademede karıştırma yapabilmektedir.

3.3.5. VORTEX KARIŞTIRICI

Karıştırma işlemi Vortex-Genie 2 Mixer, G-502 model vortex karıştırıcı ile yapılmış olup cihazın sarsma gücü 120 V/60Hz'dir.

3.3.6. ÇALKALAMALI SU BANYOSU

Çalışmada 0-90 ^{o}C çalışma aralığında olan Nüve ST402 marka dijital göstergeli çalkalamalı su banyosu kullanılmıştır. İstenilen sıcaklık ve süre dijital olarak ayarlanabilmektedir ayrıca 10 ayrı kademede çalkalama yapabilmektedir.

3.3.7. ANALİTİK TERAZİ

Çalışmada tartım alırken Precisa-XB 220A marka dijital göstergeli analitik terazi kullanılmıştır. Terazi minimum 0,0001g, maksimum 220g'a kadar okuma yapabilmektedir.

3.3.8. BİDESTİLE SU CİHAZI

Çözeltileri hazırlarken kullanılan bidestile su, "GFL-2102" marka cihazla elde edildi. Bu cihaz 2L/saat kapasiteye sahiptir.

3.3.9. ETÜV

Elektromag marka 0-240 ^{o}C aralığında çalışan etüv kullanıldı. Kullanılan cam malzemeler iyice temizlendikten sonra etüvde kurutulmaya bırakıldı.

3.4. KULLANILAN YÖNTEMLER

3.4.1. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Saf surfaktant çözeltilerinin belirli konsantrasyonlara karşılık ölçülen fiziksel değerleri (iletkenlik ve yüzey gerilimi ölçümleri) arasında çizilen grafiklerden, her bir surfaktant için KMK değeri bulundu. Bulunan bu değerlerden faydalanarak her bir surfaktant için belirli konsantrasyonda stok çözeltileri hazırlandı. Daha önceki çalışmalardan (Halide Akbaş, Çiğdem Kartal Yüksek Lisans Tezi) ve de boyanın spektrofotometrik ve tensiyometrik ölçümlerinden yararlanarak uygun çalışma aralığı olarak boyanın konsantrasyonu tüm karışık çözeltilerde 10^{-4} M olarak sabit tutuldu. Karışımı oluşturacak surfaktant ve boyanın belli hacimleri kullanılarak farklı konsantrasyonda boya-surfaktant çözeltileri hazırlandı.

Saf surfaktant çözeltilerinin belirli konsantrasyonlara karşılık gelen ölçülmüş fiziksel değerler yardımıyla çizilen grafiklerden, her bir surfaktant için KMK değeri bulunduktan sonra her surfaktantın aynı konsantrasyonda stok çözeltileri hazırlandı. Sonra karışımı oluşturacak surfaktant ve diğer surfaktantın belli hacimleri kullanılarak farklı mol kesirlerine sahip surfaktant – surfaktant çözeltileri hazırlandı.

3.4.2. İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

Bu çalışmada kullanılan katyonik surfaktantlar ve ve katyonik surfaktant ile boyarmadde karışımlarından oluşan çözeltilerin 20-50 ^{o}C aralığında 7 farklı sıcaklıkta iletkenlik değerleri ölçüldü. Çözeltiler 25 ml'lik behere konularak ve homojenliği sağlamak için manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak ve ısıtılarak istenilen sıcaklıklarda ölçümler alındı. İletkenlik değerleri $\mu S.cm^{-1}$ cinsinden ölçüldü. İletkenliklerine karşı konsantrasyon grafikleri çizilerek KMK değerleri bulundu. Ayrıca bu iletkenlik eğrilerinin iki lineer parçasının eğimlerinin oranlanmasıyla misellerin

α iyonizasyon derecesi hesaplandı. Daha sonra ΔG_M^o hesapları yapılarak miselleşme Gibbs Serbest Enerjisi bulundu.

3.4.3. SPEKTROSKOPİK ÖLÇÜMLER

Hazırlanan ikili çözelti (surfaktant–boyarmadde karışımı) 30 ^{0}C'da termal dengeye getirildikten sonra 450 nm-650 nm dalga boylarındaki absorbans değerleri UV Spektrofotometresinde ölçüldü.

Ölçümler her surfaktant – boya karışımı için çalışılan konsantrasyondaki boya içermeyen çözeltiler (referans çözelti) kullanılarak alındı. Böylece surfaktant çözeltisinden gelen absorbans değeri referans çözeltisi kullanılarak yok edildi.

3.4.4. TENSİYOMETRİK ÖLÇÜMLER

Hazırlanan farklı derişimlerdeki boya çözeltileri 24 saat boyunca Nüve ST402 marka çalkalamalı su banyosunda 30 ^{0}C'da termal dengeye gelmesi için bekletildikten sonra KSV Sigma 702 marka yüzey gerilim cihazında yüzey gerilimi okundu.

4. DENEYSEL KISIM

4.1. SAF SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNİN KMK DEĞERLERİNİN BULUNMASI VE KMK DEĞERLERİNİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

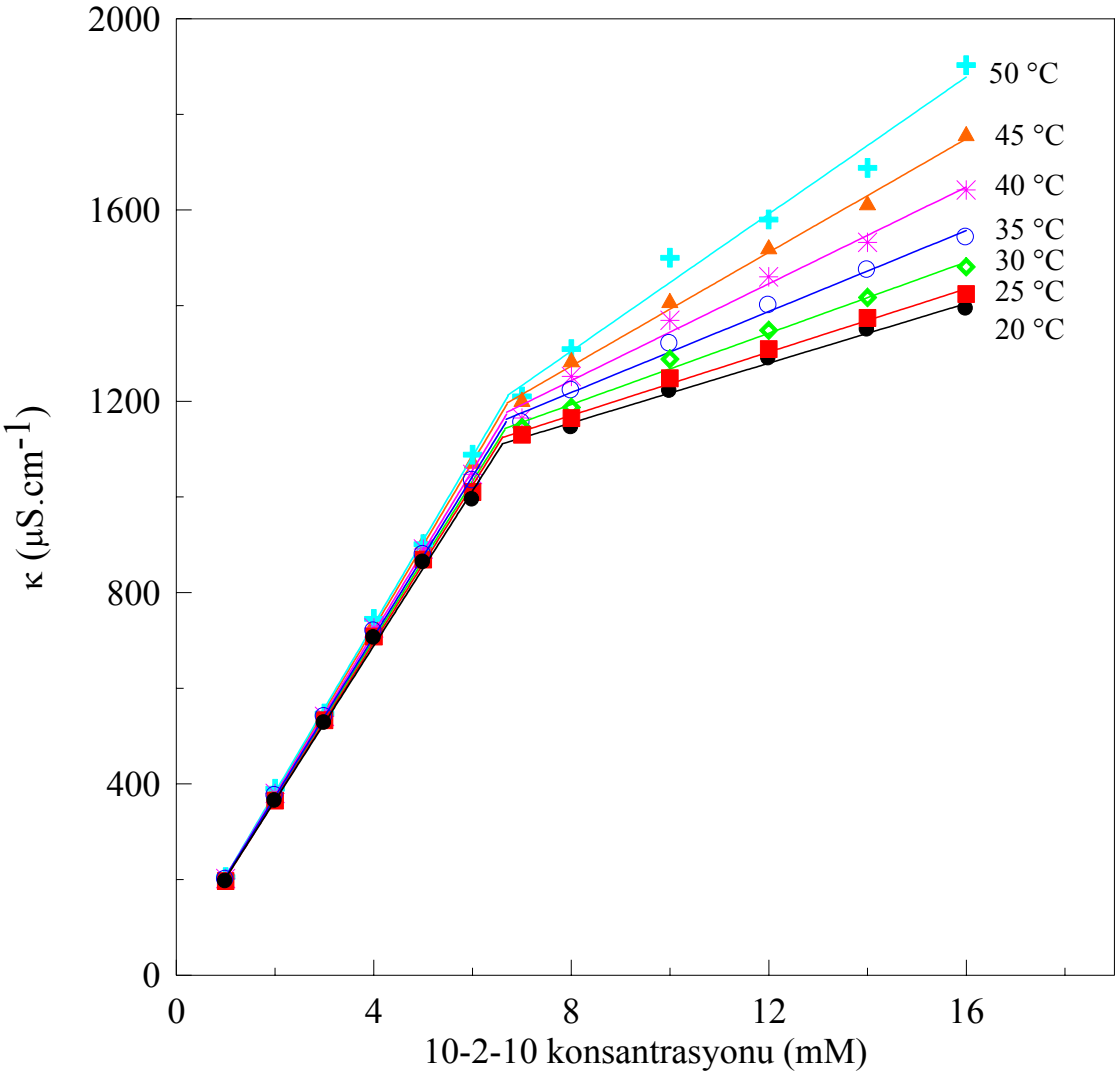
10-2-10, 12-2-12, 16-2-16, 16-6-16, 16-10-16, 16-Ar(8)-16 katonik gemini surfaktant çözeltilerinin, DTAB ve CTAB katyonik monomerik surfaktant çözeltilerinin ve non-iyonik surfaktant olan Triton-X 100 ile Brij-35 çözeltilerinin kritik misel konsantrasyonları (KMK) iletkenlik ölçümlerinden faydalanılarak bulundu ve bulunan KMK değerlerine göre en uygun konsantrasyon aralıkları tespit edildi.

Bu kısımda N,N'-didesil-N,N,N',N'-tetrametil-N,N'-etandiyl-diamonyum dibromür (10-2-10), surfaktantının iletkenlik değerleri artan molar konsantrasyonlarına göre 20 ^{0}C'den başlayıp, 50 ^{0}C'ye kadar 5 ^{0}C arttırılarak yedi farklı sıcaklıkta ölçüldü. Ölçülen değerler Tablo 4.1.1. de verildi. Tablolardaki değerlerden faydalanılarak çizilen grafik ise Şekil 4.1.1. de gösterildi.

Bu grafiklerde iki doğrunun kesiştiği nokta yani iletkenliğin ani değişim yaptığı noktalardan KMK değerleri bulundu. Bulunan KMK değerleri Tablo 4.1.1.1'de verildi. Tablodan saf surfaktantın KMK değerlerinin sıcaklıkla pek fazla değişmediği gözlendi ve diğer surfaktantların KMK değerleri için 30 ^{0}C'deki iletkenlik ölçümleri alındı.

Tablo 4.1.1. (10-2-10)'un farklı konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

(10-2-10) Konsantrasyonu (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**						
	20 ^{0}C	**25 ^{0}C**	**30 ^{0}C**	**35 ^{0}C**	**40 ^{0}C**	**45 ^{0}C**	**50 ^{0}C**
$1.0x10^{-3}$	195	196	198	199	202	204	205
$2.0x10^{-3}$	364	365	374	375	380	385	390
$3.0x10^{-3}$	527	533	535	540	541	542	547
$4.0x10^{-3}$	705	708	715	719	726	732	745
$5.0x10^{-3}$	863	869	875	879	891	902	901
$6.0x10^{-3}$	994	1010	1028	1034	1047	1070	1088
$7.0x10^{-3}$	1100	1130	1140	1155	1165	1199	1210
$8.0x10^{-3}$	1145	1165	1187	1222	1252	1282	1309
$1.0x10^{-2}$	1221	1248	1288	1320	1369	1406	1500
$1.2x10^{-2}$	1289	1309	1348	1400	1460	1518	1580
$1.4x10^{-2}$	1349	1374	1417	1474	1532	1610	1688
$1.6x10^{-2}$	1393	1424	1481	1542	1642	1755	1903



Şekil 4.1.1. (10-2-10) çözeltisinin iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

Tablo 4.1.1.1. (10-2-10) surfaktant çözeltisinin sıcaklıkla KMK değişim değerleri

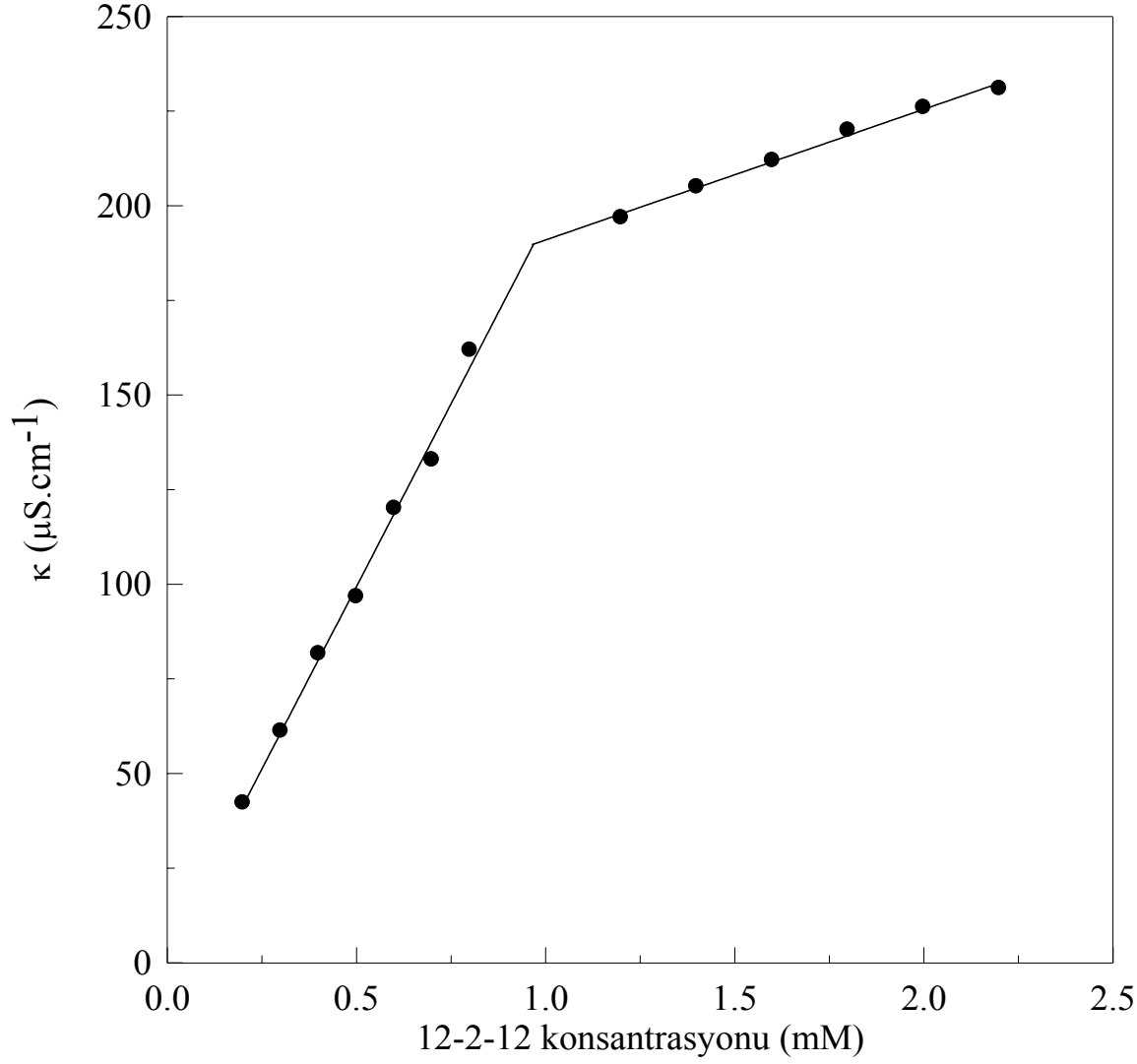
SICAKLIK	**20 ^{0}C**	**25 ^{0}C**	**30 ^{0}C**	**35 ^{0}C**	**40 ^{0}C**	**45 ^{0}C**	**50 ^{0}C**
(10-2-10) KMK (mM)	6.60	6.61	6.65	6.68	6.69	6.70	6.71

Tablo 4.1.2. (12-2-12) saf surfaktant çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ve 30 ^{0}C'da iletkenlik değerleri

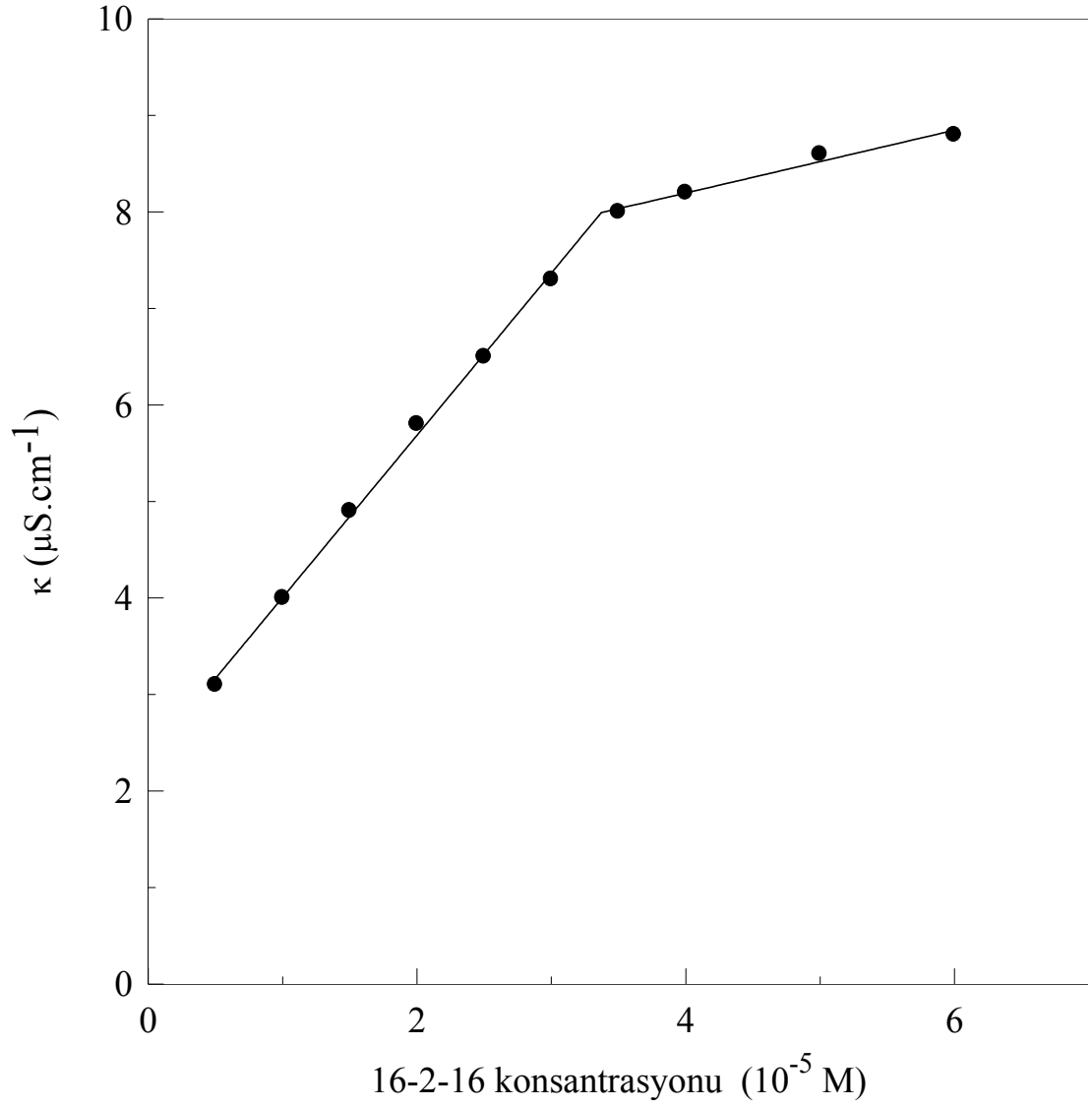
(12-2-12) Konsantrasyonu (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**
$2.0x10^{-4}$	42.2
$3.0x10^{-4}$	61.2
$4.0x10^{-4}$	81.6
$5.0x10^{-4}$	96.7
$6.0x10^{-4}$	120.0
$7.0x10^{-4}$	132.8
$8.0x10^{-4}$	161.8
$1.2x10^{-3}$	196.8
$1.4x10^{-3}$	205.0
$1.6x10^{-3}$	212.0
$1.8x10^{-3}$	220.0
$2.0x10^{-3}$	226.0
$2.2x10^{-3}$	231.0

Tablo 4.1.3. (16-2-16) saf surfaktant çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ve 30 ^{0}C'da iletkenlik değerleri

(16-2-16) Konsantrasyonu (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**
$5.0x10^{-6}$	3.1
$1.0x10^{-5}$	4.0
$1.5x10^{-5}$	4.9
$2.0x10^{-5}$	5.8
$2.5x10^{-5}$	6.5
$3.0x10^{-5}$	7.3
$3.5x10^{-5}$	8.0
$4.0x10^{-5}$	8.2
$5.0x10^{-5}$	8.6
$6.0x10^{-5}$	8.8



Şekil 4.1.2. (12-2-12) saf surfaktant çözeltisinin 30 ^{0}C'da iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi



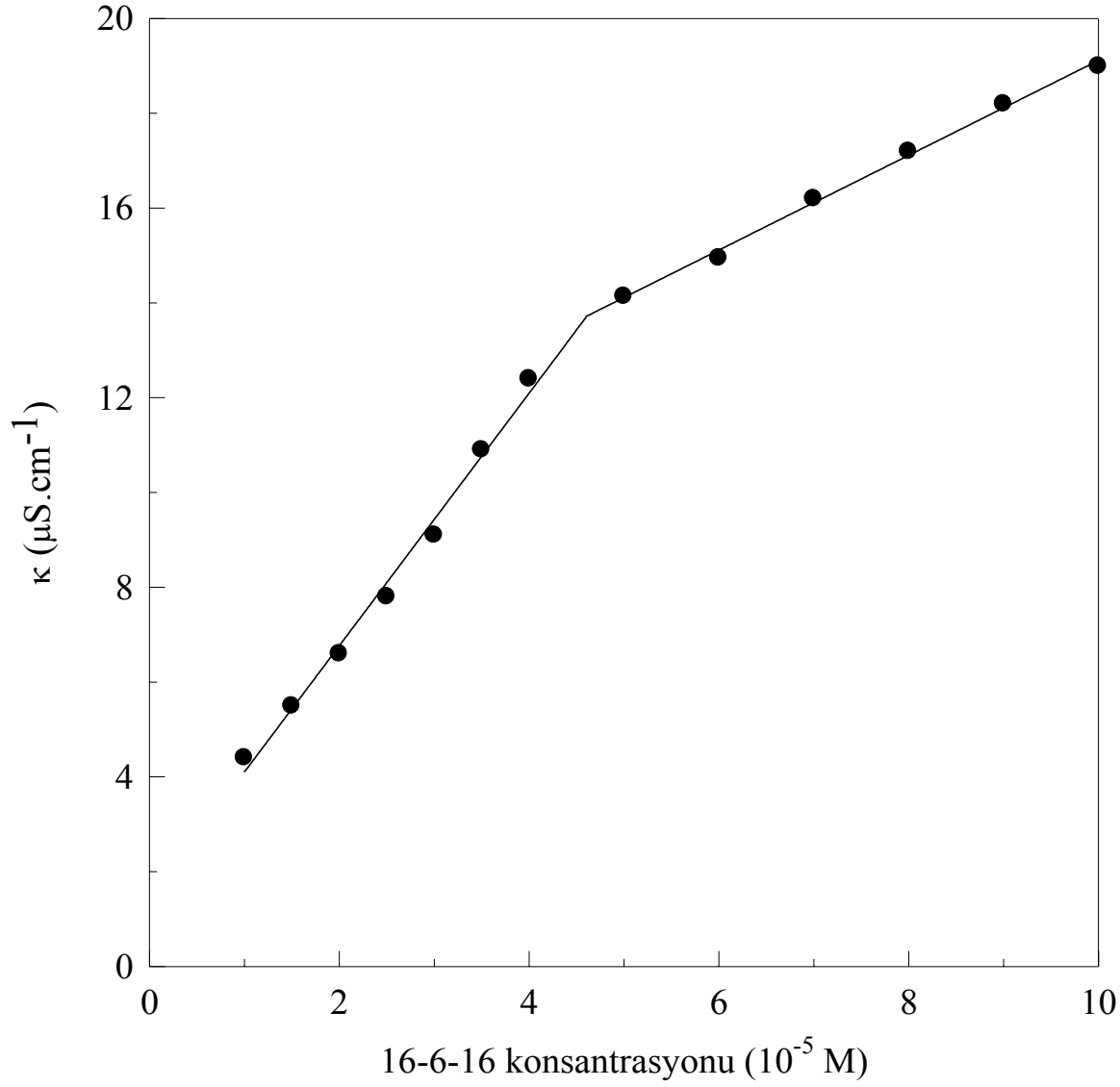
Şekil 4.1.3. (16-2-16) saf surfaktant çözeltisinin 30 ^{0}C'da iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi.

Tablo 4.1.4. (16-6-16) saf surfaktant çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ve 30 ^{0}C'da iletkenlik değerleri

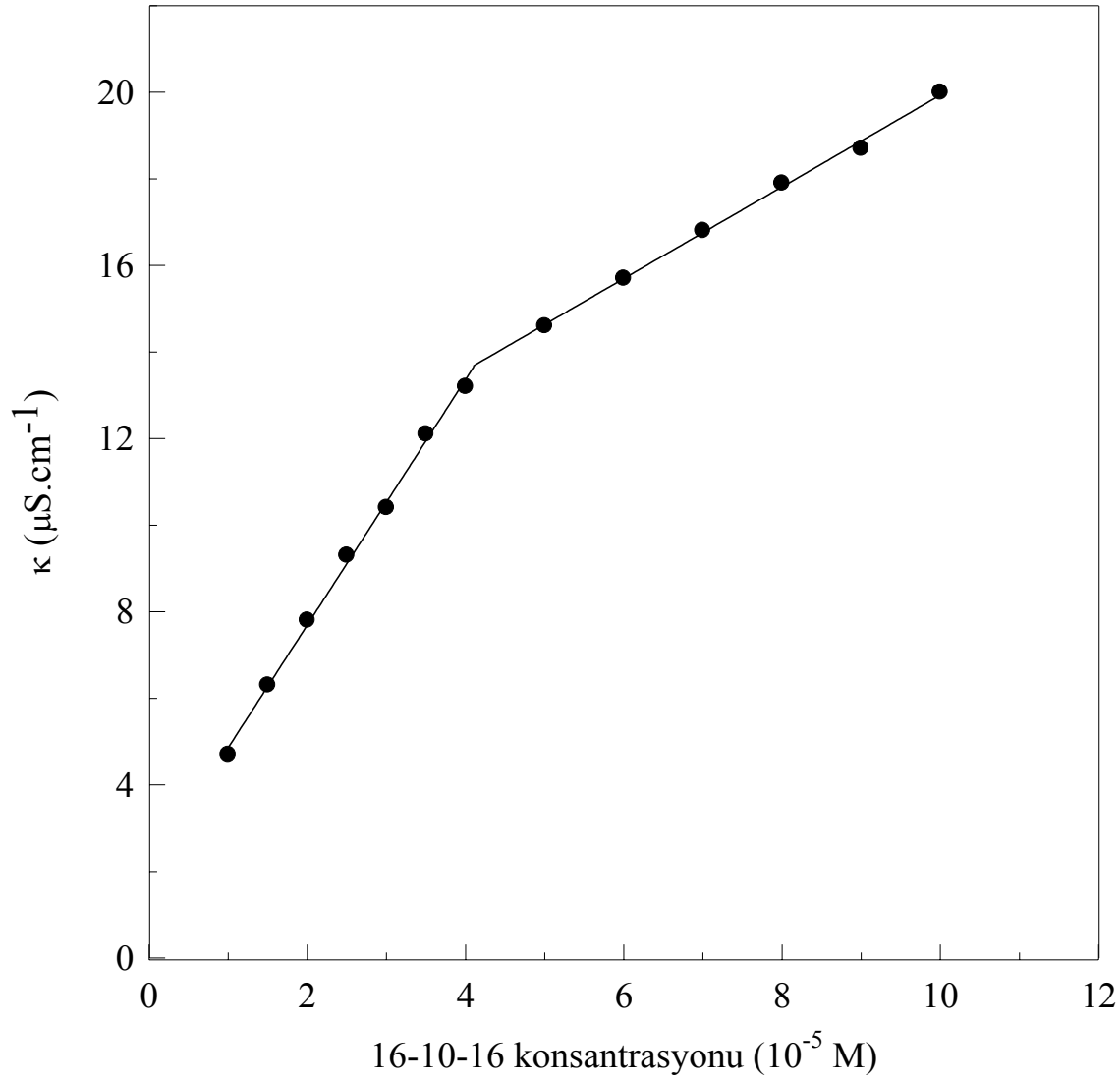
(16-6-16) Konsantrasyonu (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**
$1.0x10^{-5}$	4.4
$1.5x10^{-5}$	5.5
$2.0x10^{-5}$	6.6
$2.5x10^{-5}$	7.8
$3.0x10^{-5}$	9.1
$3.5x10^{-5}$	10.9
$4.0x10^{-5}$	12.4
$5.0x10^{-5}$	14.1
$6.0x10^{-5}$	14.9
$7.0x10^{-5}$	16.2
$8.0x10^{-5}$	17.2
$9.0x10^{-5}$	18.2
$1.0x10^{-4}$	19.0

Tablo 4.1.5. (16-10-16) saf surfaktant çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ve 30 ^{0}C'da iletkenlik değerleri

(16-10-16) Konsantrasyon (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**
$1.0x10^{-5}$	4.7
$1.5x10^{-5}$	6.3
$2.0x10^{-5}$	7.8
$2.5x10^{-5}$	9.3
$3.0x10^{-5}$	10.4
$3.5x10^{-5}$	12.1
$4.0x10^{-5}$	13.2
$5.0x10^{-5}$	14.6
$6.0x10^{-5}$	15.7
$7.0x10^{-5}$	16.8
$8.0x10^{-5}$	17.9
$9.0x10^{-5}$	18.7
$1.0x10^{-4}$	20.0



Şekil 4.1.4. (16-6-16) saf surfaktant çözeltisinin 30 ^{0}C'da iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi.



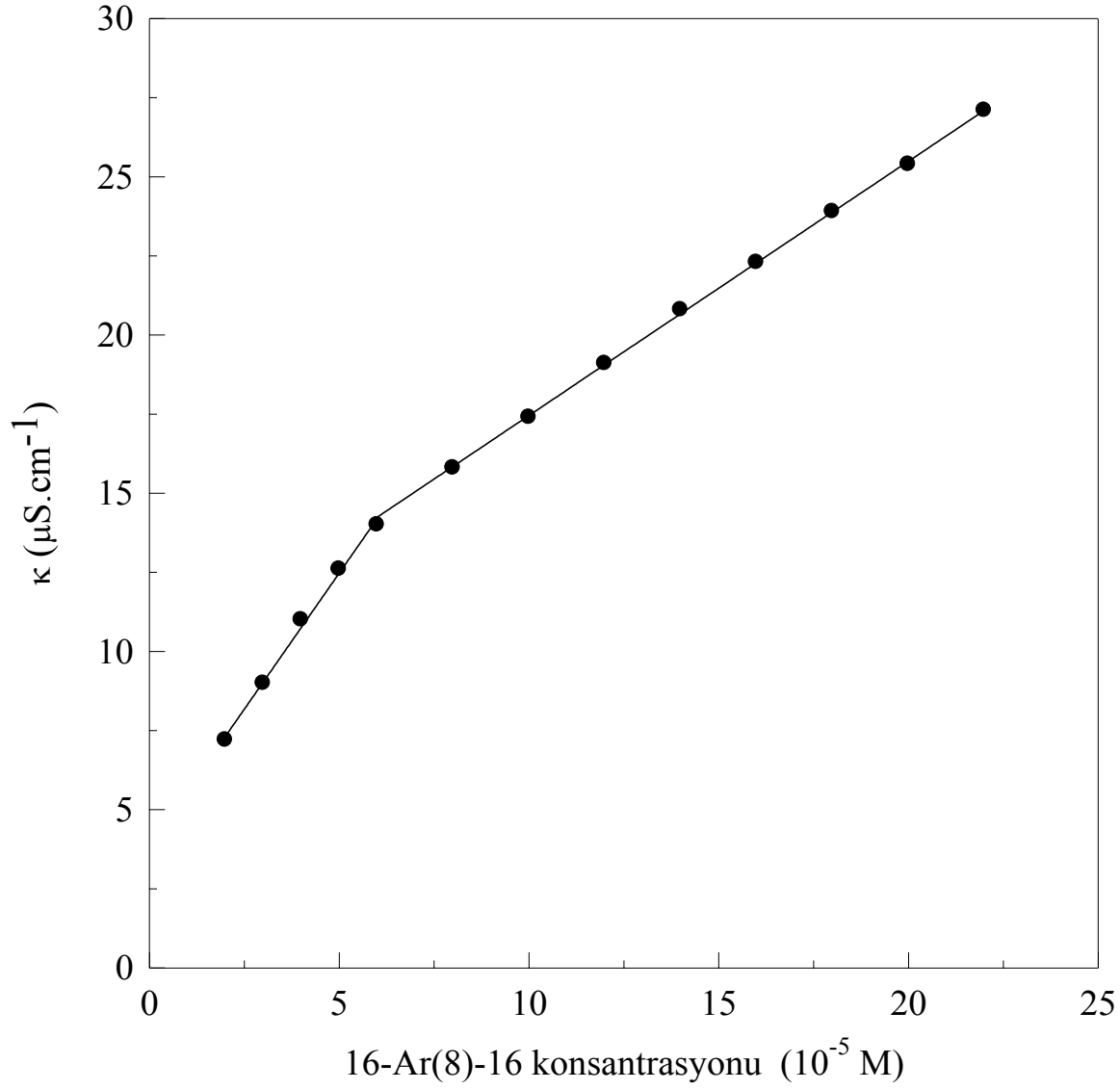
Şekil 4.1.5. (16-10-16) saf surfaktant çözeltisinin 30 ^{0}C'da iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi.

Tablo 4.1.6. (16-Ar(8)-16) saf surfaktant çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ve 30 ^{0}C'da iletkenlik değerleri

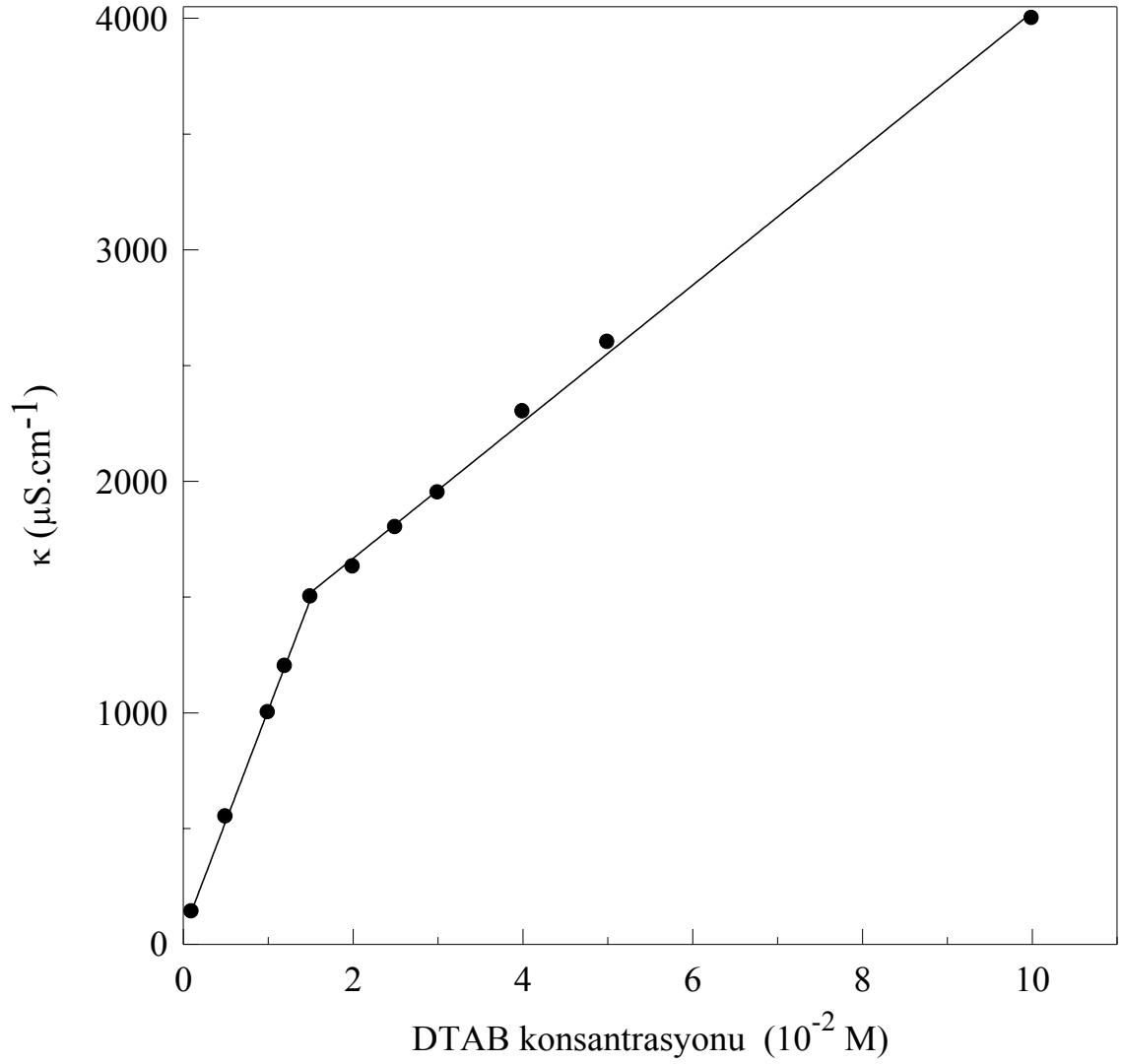
(16-Ar(8)-16) Konsantrasyonu (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**
$2.0x10^{-5}$	7.2
$3.0x10^{-5}$	9.0
$4.0x10^{-5}$	11.0
$5.0x10^{-5}$	12.6
$6.0x10^{-5}$	14.0
$8.0x10^{-5}$	15.8
$1.0x10^{-4}$	17.4
$1.2x10^{-4}$	19.1
$1.4x10^{-4}$	20.8
$1.6x10^{-4}$	22.3
$1.8x10^{-4}$	23.9
$2.0x10^{-4}$	25.4
$2.2x10^{-4}$	27.1

Tablo 4.1.7. DTAB saf surfaktant çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda 30 ^{0}C'da iletkenlik değerleri

DTAB Konsantrasyonu (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**
$1x10^{-3}$	140.0
$5x10^{-3}$	550.0
$1.0x10^{-2}$	1000.0
$1.2x10^{-2}$	1200.0
$1.5x10^{-2}$	1500.0
$1.8x10^{-2}$	1650.2
$2.0x10^{-2}$	1630.0
$2.5x10^{-2}$	1800.0
$3.0x10^{-2}$	1950.1
$4.0x10^{-2}$	2300.0
$5.0x10^{-2}$	2600.0
$1.0x10^{-1}$	4000.0



Şekil 4.1.6. (16-Ar(8)-16) saf surfaktant çözeltisinin 30 ^{0}C'da iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi



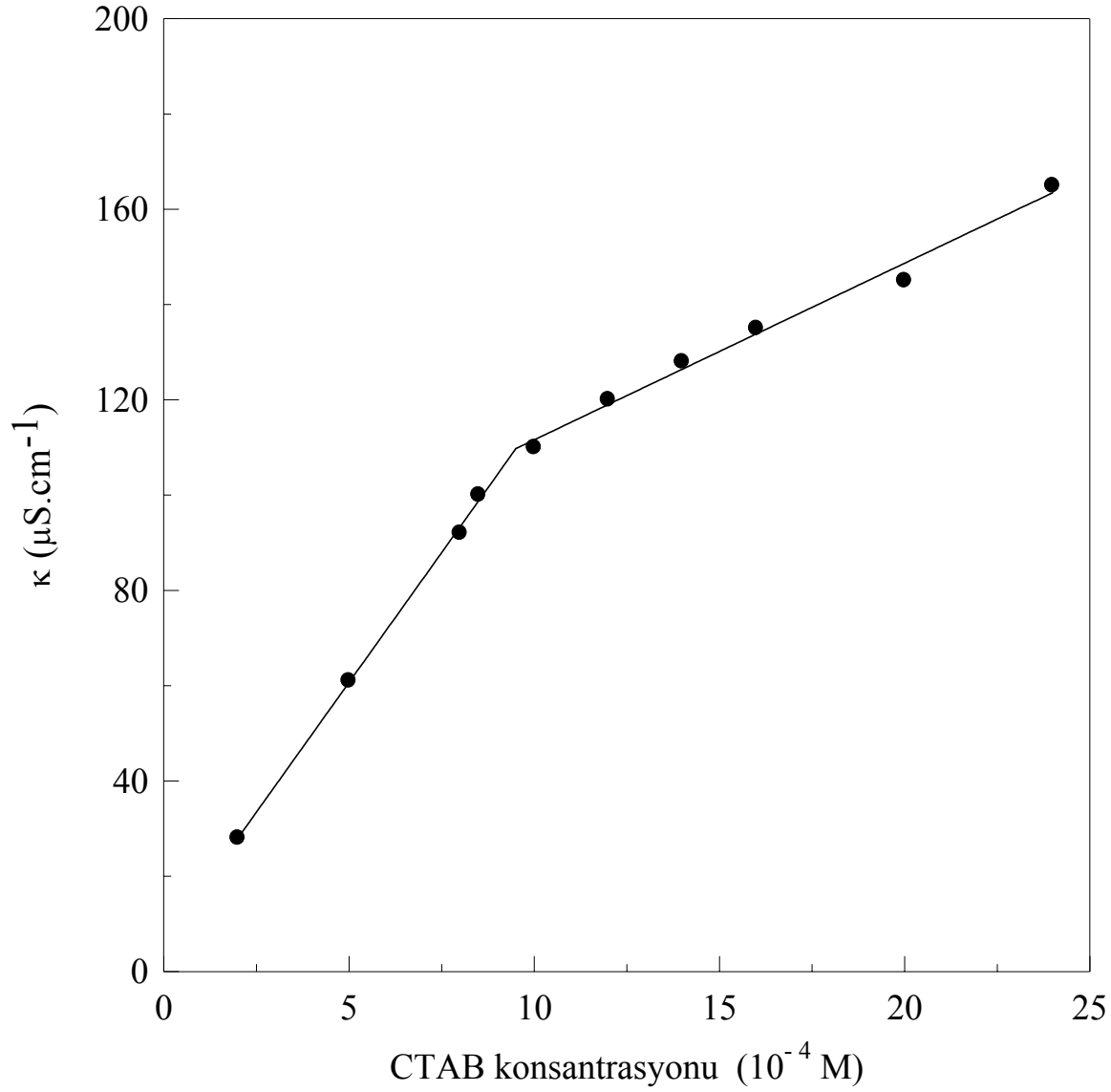
Şekil 4.1.7. DTAB saf surfaktant çözeltisinin 30 ^{0}C'da iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi

Tablo 4.1.8. CTAB saf surfaktant çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ve 30 ^{0}C'da iletkenlik değerleri

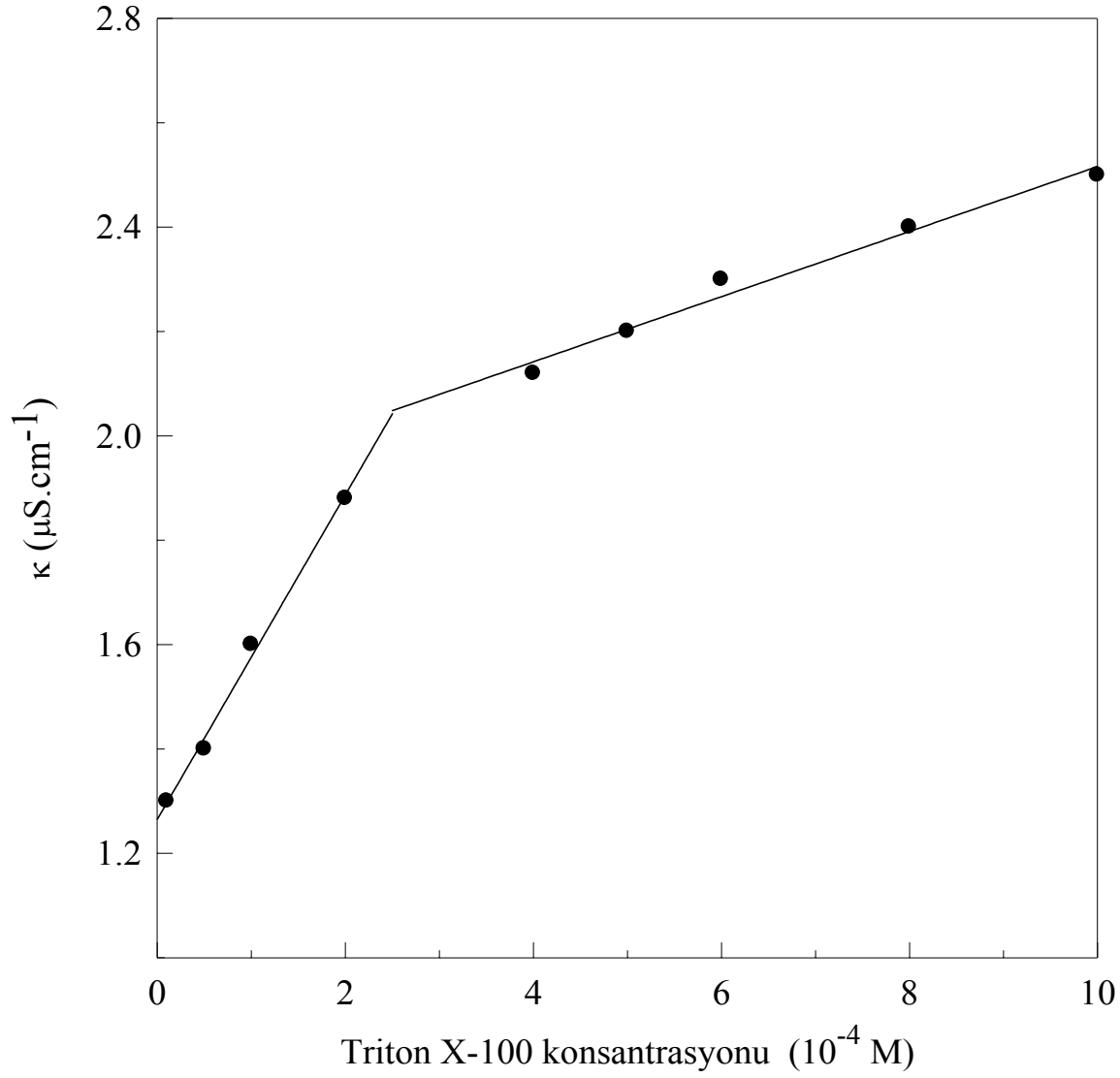
CTAB Konsantrasyonu (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**
$2.0x10^{-4}$	28.0
$5.0x10^{-4}$	61.0
$8.0x10^{-4}$	92.0
$8.5x10^{-4}$	100.0
$9.0x10^{-4}$	103.0
$1.0x10^{-3}$	110.0
$1.2x10^{-3}$	120.0
$1.4x10^{-3}$	128.0
$1.6x10^{-3}$	135.0
$2.0x10^{-3}$	145.0
$2.4x10^{-3}$	165.0

Tablo 4.1.9. TX-100 saf surfaktant çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ve 30 ^{0}C'da iletkenlik değerleri

TX-100 Konsantrasyonu (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**
$1.0x10^{-5}$	1.3
$5.0x10^{-5}$	1.4
$1.0x10^{-4}$	1.6
$2.0x10^{-4}$	1.9
$4.0x10^{-4}$	2.1
$5.0x10^{-4}$	2.2
$6.0x10^{-4}$	2.3
$8.0x10^{-4}$	2.4
$1.0x10^{-3}$	2.5



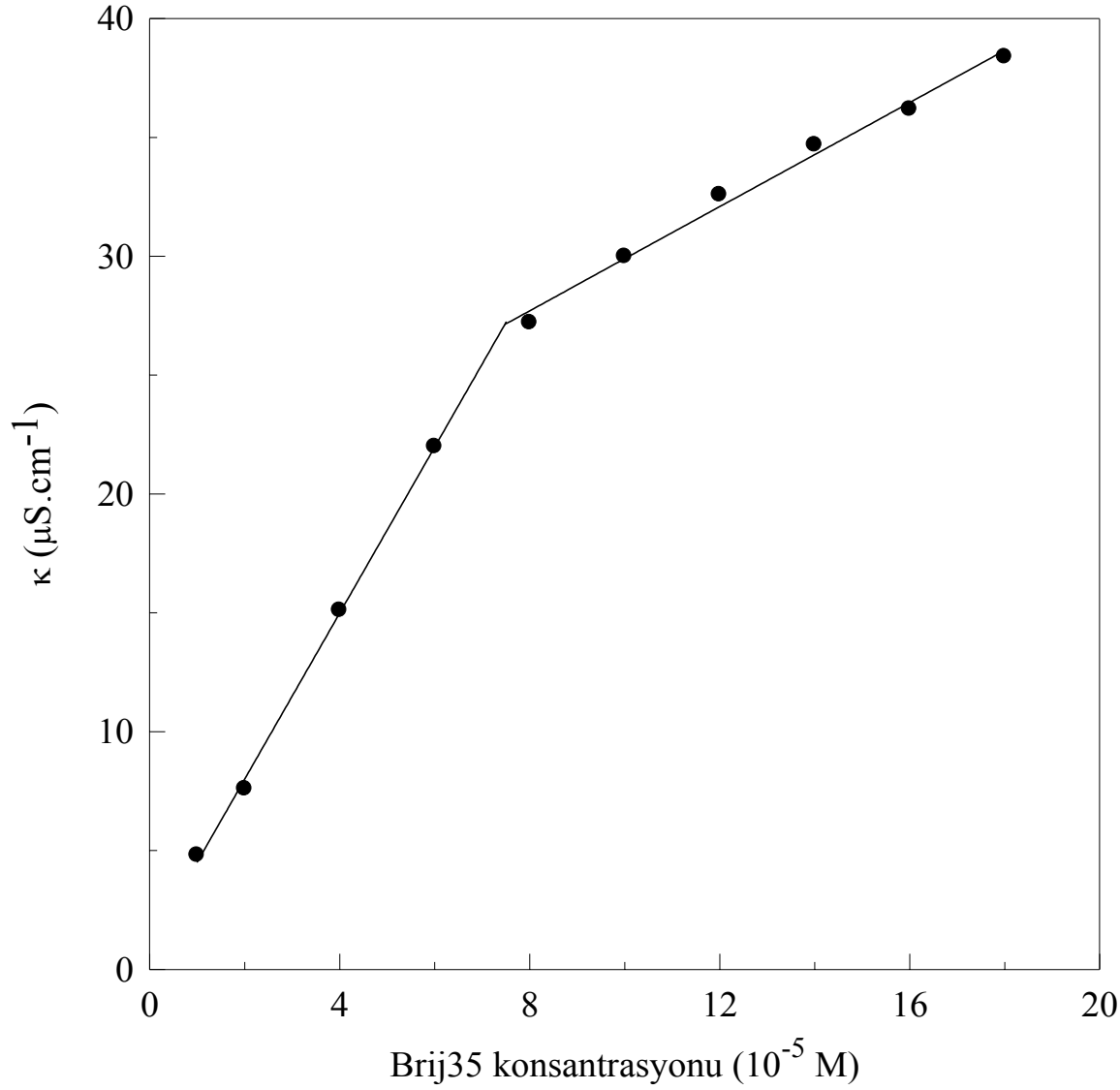
Şekil 4.1.8. CTAB saf surfaktant çözeltisinin 30 ^{0}C'da iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi.



Şekil 4.1.9. Triton X-100 saf surfaktant çözeltisinin 30 ^{0}C'da iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi

Tablo 4.1.10. Brij35 saf surfaktant çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda ve 30 ^{0}C'da iletkenlik değerleri.

Brij35 Konsantrasyonu (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**
$1.0x10^{-5}$	4.8
$2.0x10^{-5}$	7.6
$4.0x10^{-5}$	15.1
$5.0x10^{-5}$	18.6
$6.0x10^{-5}$	22.0
$8.0x10^{-5}$	27.2
$1.0x10^{-4}$	30.0
$1.2x10^{-4}$	32.6
$1.4x10^{-4}$	34.7
$1.6x10^{-4}$	36.2
$1.8x10^{-4}$	38.4



Şekil 4.1.10. Brij35 saf surfaktant çözeltisinin 30 ^{0}C'da iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi

Tablo 4.1.11. Saf surfaktantların 30 ^{0}C'de Kritik Misel Konsantrasyonları, iyonizasyon derecesi ve miselleşme Gibbs serbest enerjisi.

Surfaktant	**KMK (M)**	**İyonizasyon derecesi (α)**	**ΔG^{o}_{M} (kj/mol)**
10-2-10	$6.6x10^{-3}$	0.22	-32.38
12-2-12	$9.6x10^{-4}$	0.19	-45.88
16-2-16	$3.3x10^{-5}$	0.18	-68.62
16-6-16	$4.6x10^{-5}$	0.39	-55.86
16-10-16	$4.1x10^{-5}$	0.37	-57.52
16-Ar(8)-16	$6.1x10^{-5}$	0.47	-50.36
DTAB	$1.5x10^{-2}$	0.31	-34.98
CTAB	$9.5x10^{-4}$	0.34	-45.90
Triton X-100	$2.5x10^{-4}$	-	-31.01
Brij-35	$7.5x10^{-5}$	-	-34.05

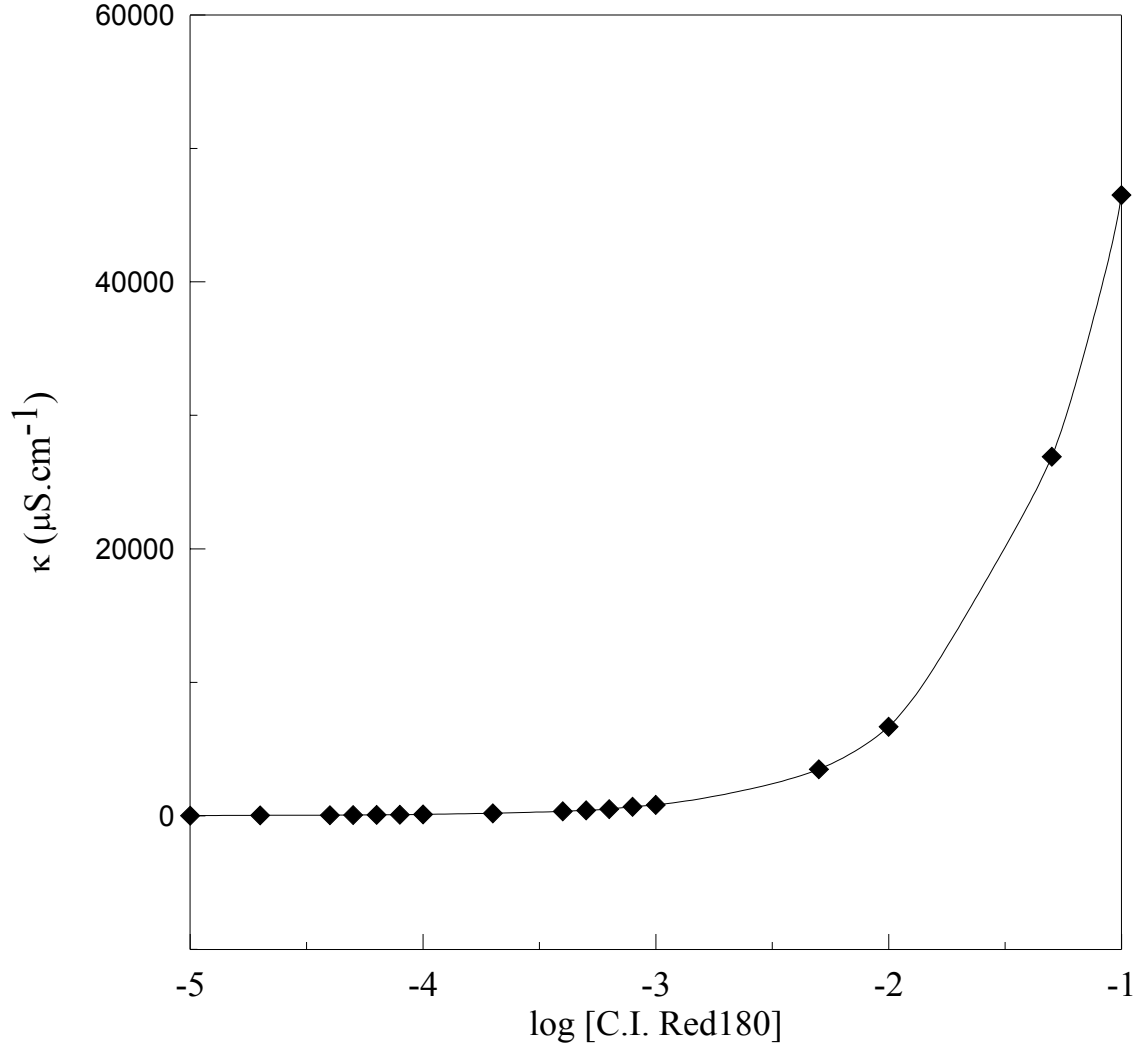
4.2. BOYARMADDENİN (C.I. REACTIVE RED 180) İNCELENMESİ

4.2.1. C.I. REACTIVE RED 180' İN KONDUKTOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boya çözeltileri ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı yardımıyla 30 ^{0}C'da termal dengeye getirildikten sonra konduktometrede iletkenlik değerleri okundu. Tablo 4.2.1. 1.'de bu değerler gösterildi. Bu değerlerle çizilen grafik Şekil 4.2.1.1.' de gösterildi.

Tablo 4.2.1.1. Boyarmadde çözeltisinin farklı konsantrasyonlarına karşılık okunan iletkenlik değerleri

BOYARMADDE KONSANTRASYONU (M)	**LOG [BOYARMADDE]**	**İLETKENLİK ($\mu S.cm^{-1}$)**
$1.0x\ 10^{-5}$	-5.0	9.1
$2.0x\ 10^{-5}$	-4.7	22.3
$4.0x\ 10^{-5}$	-4.4	41.0
$5.0x\ 10^{-5}$	-4.3	50.3
$6.0x\ 10^{-5}$	-4.2	58.7
$8.0x\ 10^{-5}$	-4.1	74.2
$1.0x\ 10^{-4}$	-4.0	96.3
$2.0x\ 10^{-4}$	-3.7	173.8
$4.0x\ 10^{-4}$	-3.4	336.0
$5.0x\ 10^{-4}$	-3.3	403.0
$6.0x\ 10^{-4}$	-3.2	500.0
$8.0x\ 10^{-4}$	-3.1	675.0
$1.0x\ 10^{-3}$	-3.0	804.0
$2.0x\ 10^{-3}$	-2.7	1550.0
$4.0x\ 10^{-3}$	-2.4	2890.0
$5.0x\ 10^{-3}$	-2.3	3480.0
$6.0x\ 10^{-3}$	-2.2	4210.0
$8.0x\ 10^{-3}$	-2.1	5430.0
$1.0x\ 10^{-2}$	-2.0	6670.0
$5.0x\ 10^{-2}$	-1.3	26900.0
$1.0x\ 10^{-1}$	-1.0	46500.0



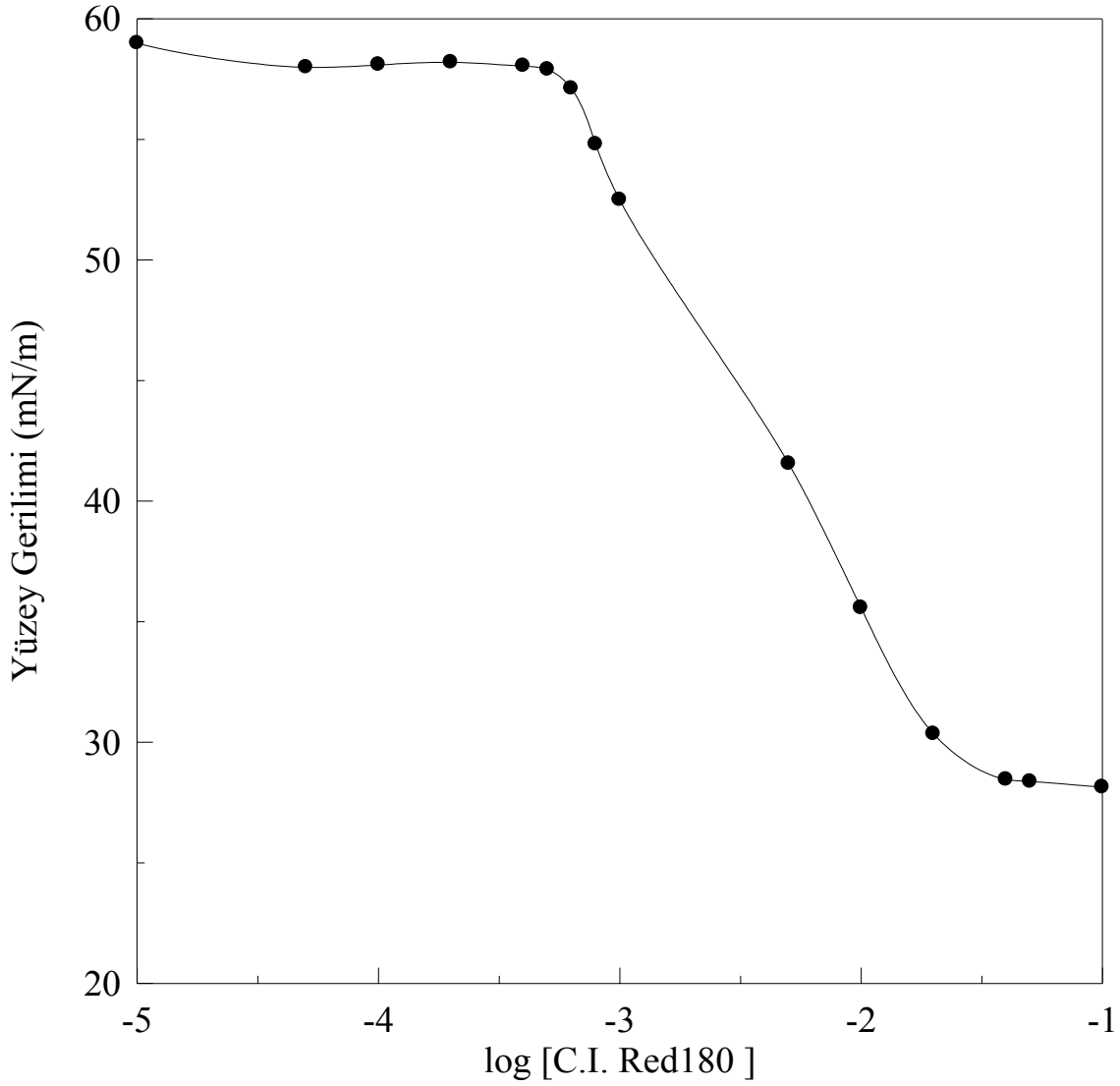
Şekil 4.2.1.1. C.I. Reactive Red180 boyarmadde çözeltisinin 30 ^{0}C'de konsantrasyonla iletkenlik değişimi

4.2.2. C.I. REACTIVE RED 180' İN TENSİYOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boya çözeltileri çalkalamalı su banyosu yardımıyla 30 ^{0}C'da termal dengeye getirildikten sonra yüzey gerilim ölçüm cihazında yüzey gerilimi ölçüldü. Tablo 4.2.2.1.' de bu değerler gösterildi. Bu değerlerle çizilen grafik Şekil 4.2.2.1.' de gösterildi.

Tablo 4.2.2.1. Boyarmadde çözeltisinin farklı konsantrasyonlarına karşılık okunan yüzey gerilim değerleri

DERİŞİM (M)	**LOG [DERİŞİM]**	**YÜZEY GERİLİMİ (mN/m)**
$1.0x\ 10^{-5}$	-5.0	59.00
$5.0x\ 10^{-5}$	-4.3	58.00
$1.0x\ 10^{-4}$	-4.0	58.10
$2.0x\ 10^{-4}$	-3.7	58.20
$4.0x\ 10^{-4}$	-3.4	58.05
$5.0x\ 10^{-4}$	-3.3	57.90
$6.0x\ 10^{-4}$	-3.2	57.12
$8.0x\ 10^{-4}$	-3.1	54.80
$1.0x\ 10^{-3}$	-3.0	52.50
$5.0x\ 10^{-3}$	-2.3	41.54
$1.0x\ 10^{-2}$	-2.0	35.57
$2.0x\ 10^{-2}$	-1.7	30.34
$4.0x\ 10^{-2}$	-1.4	28.45
$5.0x\ 10^{-2}$	-1.3	28.36
$1.0x\ 10^{-1}$	-1.0	28.13



Şekil 4.2.2.1. C.I. Reactive Red180 boyar madde çözeltisinin 30 ^{0}C'de konsantrasyonla yüzey gerilim değişimi

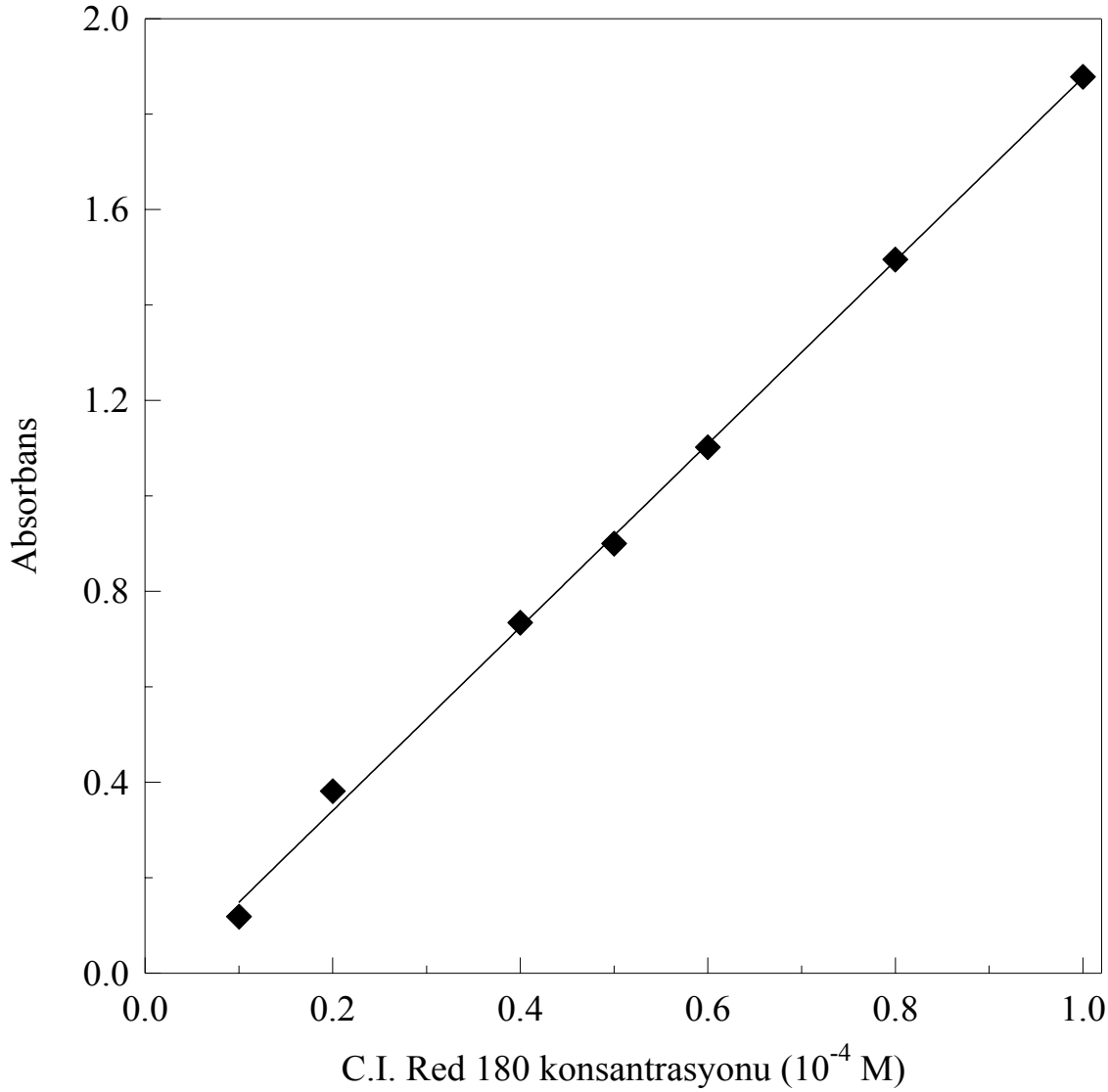
4.2.3. C.I. REACTIVE RED 180' İN SPEKTROFOTOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI

Bu çalışmada C.I. Reactive Red 180' in sulu çözeltilerinin farklı molar konsantrasyonlardaki dalga boyları ve bunlara karşılık gelen absorbans değerleri ölçüldü ve bu değerler Tablo 4.2.3.1'de gösterildi. Bu değerler kullanılarak uygun dalga boyu 540.0 nm bulundu ve tüm absorbans ölçümleri bu dalga boyunda alındı ve ayrıca boyanın dalga boyu literatürden de bulunan değer ile teyit edildi. Bu dalga boyunda C.I. Reactive Red 180' in absorbans değerlerinin konsantrasyon ile değişimi (kalibrasyon grafiği) Şekil 4.2.3.1' de verildi.

Çalışmada kullanılacak C.I. Reactive Red 180' in konsantrasyonu tablodaki değerlerden 10^{-4} M olarak bulundu.

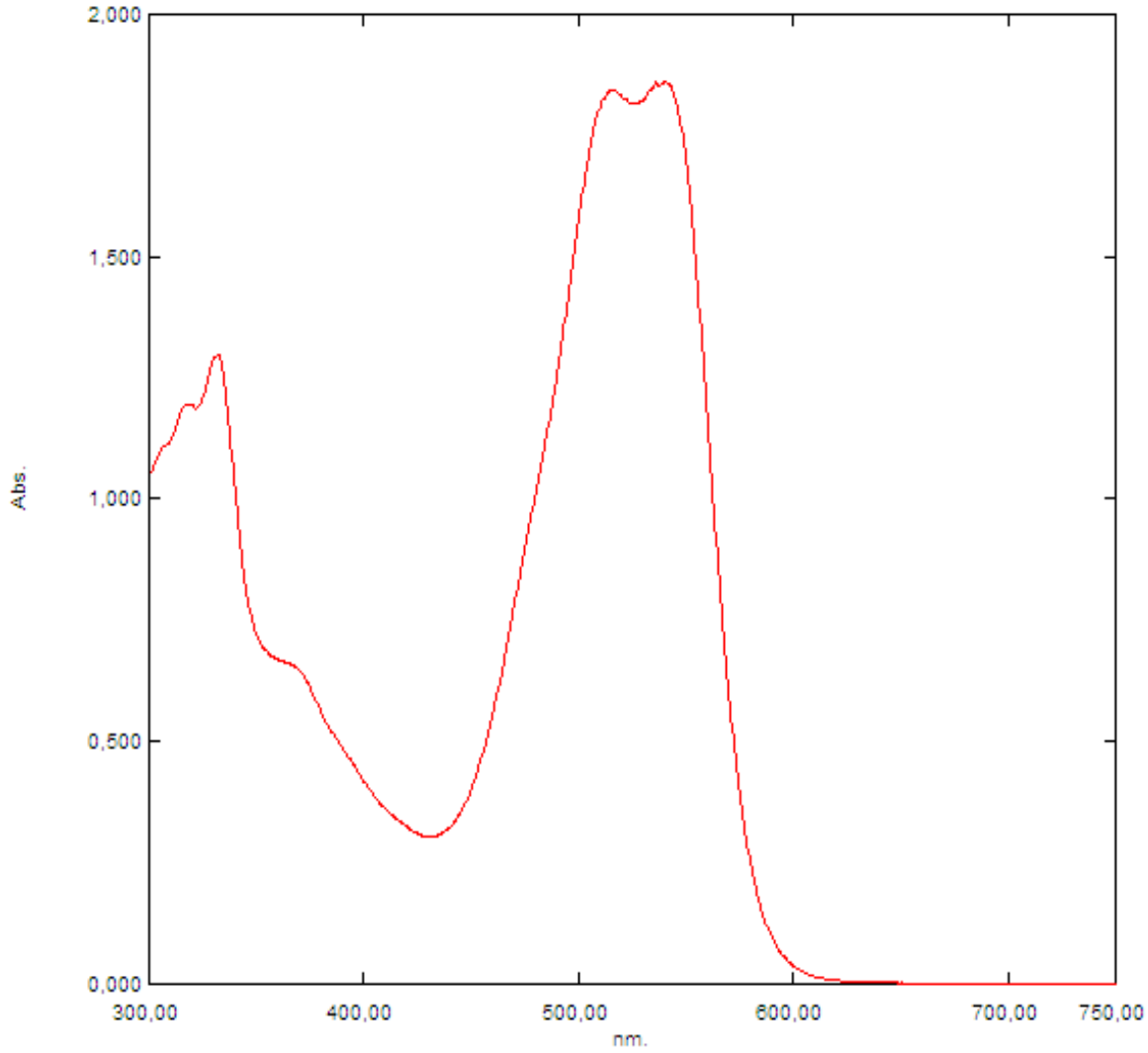
Tablo 4.2.3.1. C.I. Reactive Red 180' in sulu çözeltilerinin farklı molar konsantrasyonlarda 30 ^{0}C'de dalga boyu ve buna karşılık gelen maksimum aborbans değerleri

C.I. Reactive Red 180 Konsantrasyonu (M)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
$1x10^{-5}$	539.5	0.118
$2x10^{-5}$	540.5	0.381
$4x10^{-5}$	540.0	0.734
$5x10^{-5}$	541.0	0.900
$6x10^{-5}$	540.5	1.102
$8x10^{-5}$	540.5	1.495
$1x10^{-4}$	540.0	1.878



Şekil 4.2.3.1. Kalibrasyon grafiği: 30 ^{0}C'de C.I. Reactive Red 180'in 540 nm'de absorbansının konsantrasyonla değişimi

$1x10^{-4}$ M konsantrasyonda ve 30 ^{0}C'deki boyarmadde çözeltisinin 300-750 nm arasındaki absorbans değerleri UV-vis spektrofotometresi kullanılarak alındı. Bu değerlerle çizilen grafik Şekil 4.2.3.2. de verildi.



Şekil 4.2.3.2. C.I Reactive Red 180' in $1x10^{-4}$ M' daki absorbanslara karşı dalga boyunun değişimi

4.3. C.I. REACTIVE RED 180 BOYARMADDESİNİN SAF SURFAKTANTLARLA ETKİLEŞİMİ

C.I. Reactive Red 180'in saf surfaktantlarla etkileşimi konduktometrik ve spektrofotometrik olarak iki farklı metotla incelendi.

4.3.1. C.I. REACTIVE RED 180 İLE SURFAKTANT ETKİLEŞİMİNİN KONDUKTOMETRİK İNCELENMESİ

C.I. Reactive Red 180'in molar konsantrasyonu 10^{-4} M' da sabit tutuldu ve surfaktantların molar konsantrasyonları arttırılarak boyarmadde-surfaktant karışım çözeltileri oluşturuldu. 20-50 ^{0}C sıcaklıklarda 5 ^{0}C aralıklarla 7 farklı sıcaklıkta iletkenlikleri ölçüldü ($\mu S.cm^{-1}$). Bu işlem bütün surfaktantlar (10-2-10, 12-2-12, 16-2-16, 16-6-16, 16-10-16, 16-Ar(8)-16, CTAB, DTAB) için yapıldı.

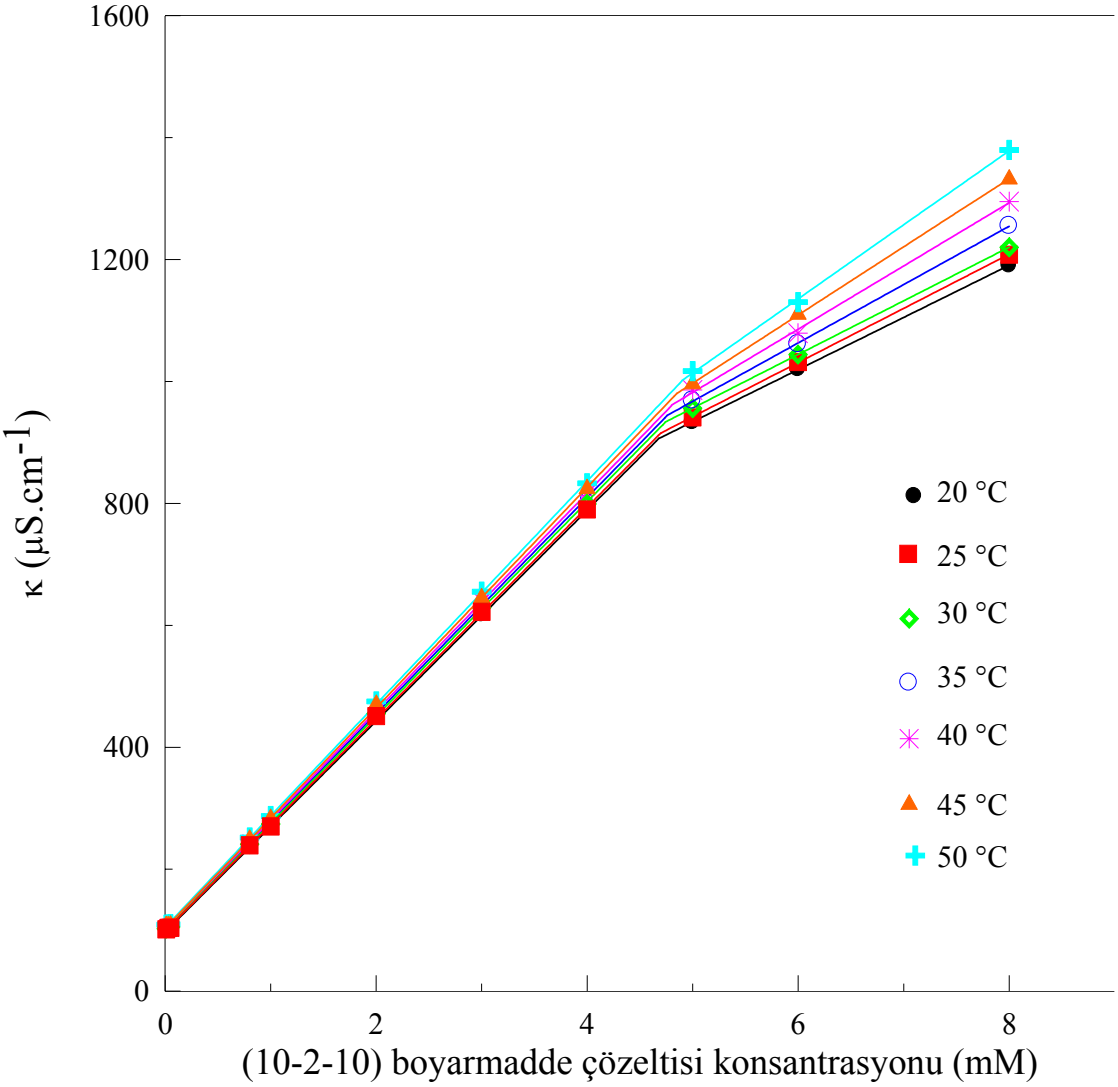
Her bir surfaktant – boyarmadde karışımı için ölçülen iletkenlik değerleri Tablo 4.3.1-8'de verildi. Tablolardaki iletkenlik değerlerinden faydalanılarak boyarmadde-surfaktant çözeltisinin molar konsantrasyonlarına karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri Şekil 4.3.1-8'de verildi.

Tablo 4.3.1.1. (10-2-10) ve boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

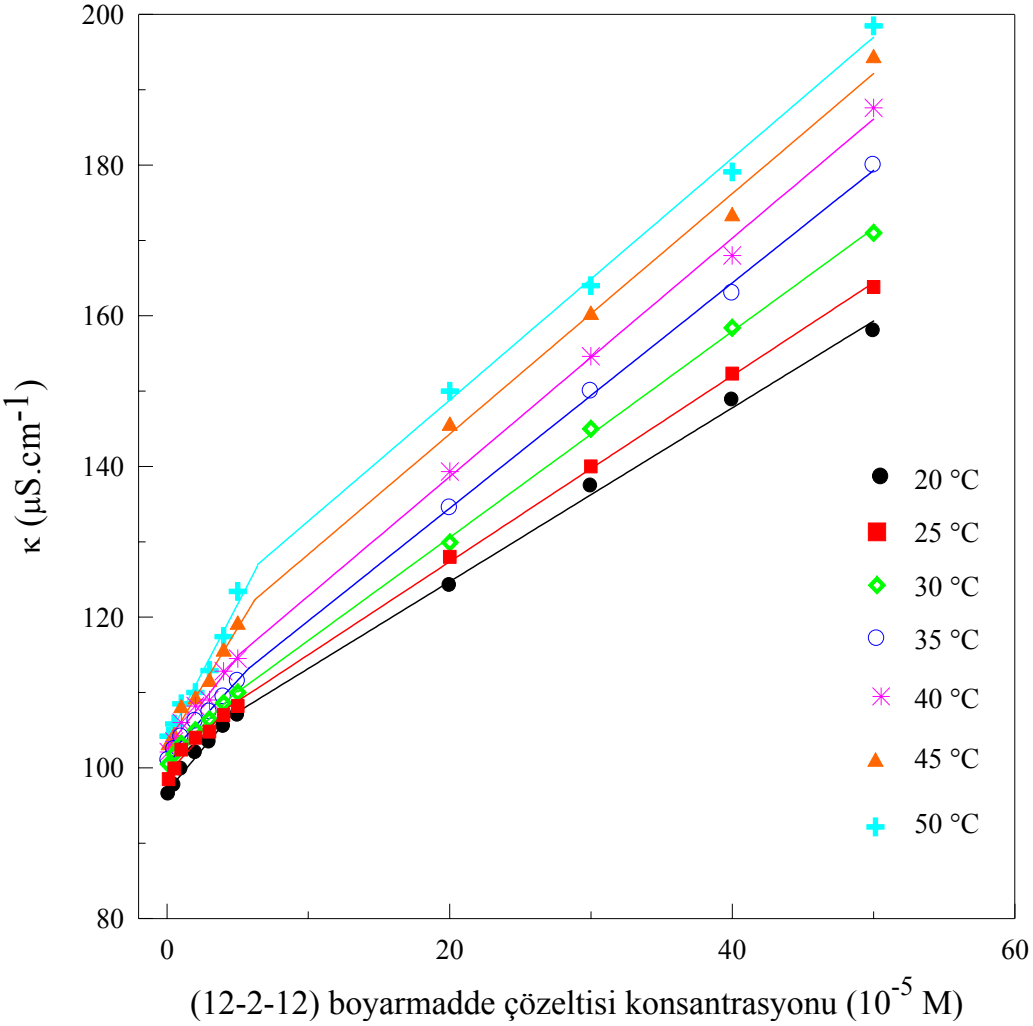
Konsantrasyon (M)	İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)						
	20 ^{0}C	25 ^{0}C	30 ^{0}C	35 ^{0}C	40 ^{0}C	45 ^{0}C	50 ^{0}C
$1.0x10^{-5}$	100.0	101.3	102.3	103.6	105.0	107.0	109.0
$3.0x10^{-5}$	102.9	103.6	104.0	105.3	106.4	107.2	109.1
$5.0x10^{-5}$	103.0	103.8	104.8	106.0	107.2	108.0	109.8
$8.0x10^{-4}$	237.0	239.0	241.0	243.0	245.0	249.0	252.0
$1.0x10^{-3}$	265.0	270.0	274.0	278.0	280.0	283.0	287.0
$2.0x10^{-3}$	449.0	451.0	455.0	459.0	465.0	470.0	475.0
$3.0x10^{-3}$	615.0	622.0	629.0	634.0	640.0	645.0	655.0
$4.0x10^{-3}$	787.0	790.0	799.0	806.0	813.0	824.0	833.0
$5.0x10^{-3}$	933.0	941.0	956.0	968,5	985.0	996.0	1017.0
$6.0x10^{-3}$	1020.0	1032.0	1044.0	1061.0	1079.0	1110.0	1130.0
$8.0x10^{-3}$	1190.0	1208.0	1220.0	1255.0	1295.0	1332.0	1380.0

Tablo 4.3.1.2. (12-2-12) ve boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

Konsantrasyon (M)	İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)						
	20 ^{0}C	25 ^{0}C	30 ^{0}C	35 ^{0}C	40 ^{0}C	45 ^{0}C	50 ^{0}C
$1.0x10^{-6}$	96.5	98.5	100.5	101.0	102.1	103.0	104.2
$5.0x10^{-6}$	97.7	99.9	101.8	102.4	103.5	104.2	105.8
$1.0x10^{-5}$	99.8	102.4	103.2	104.1	106.0	107.9	108.5
$2.0x10^{-5}$	102.0	104.0	105.0	106.2	108.2	109.1	110.0
$3.0x10^{-5}$	103.4	104.8	106.4	107.4	109.0	111.4	112.9
$4.0x10^{-5}$	105.5	107.0	108.6	109.4	112.8	115.4	117.4
$5.0x10^{-5}$	107.0	108.2	110.0	111.5	114.5	119.0	123.4
$2.0x10^{-4}$	124.2	128.0	129.9	134.5	139.3	145.4	150.0
$3.0x10^{-4}$	137.4	140.0	145.0	150.0	154.6	160.1	164.0
$4.0x10^{-4}$	148.8	152.3	158.4	163.0	168.0	173.2	179.1
$5.0x10^{-4}$	158.0	163.8	171.0	180.0	187.6	194.2	198.5



Şekil 4.3.1.1. (10-2-10) ve boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri



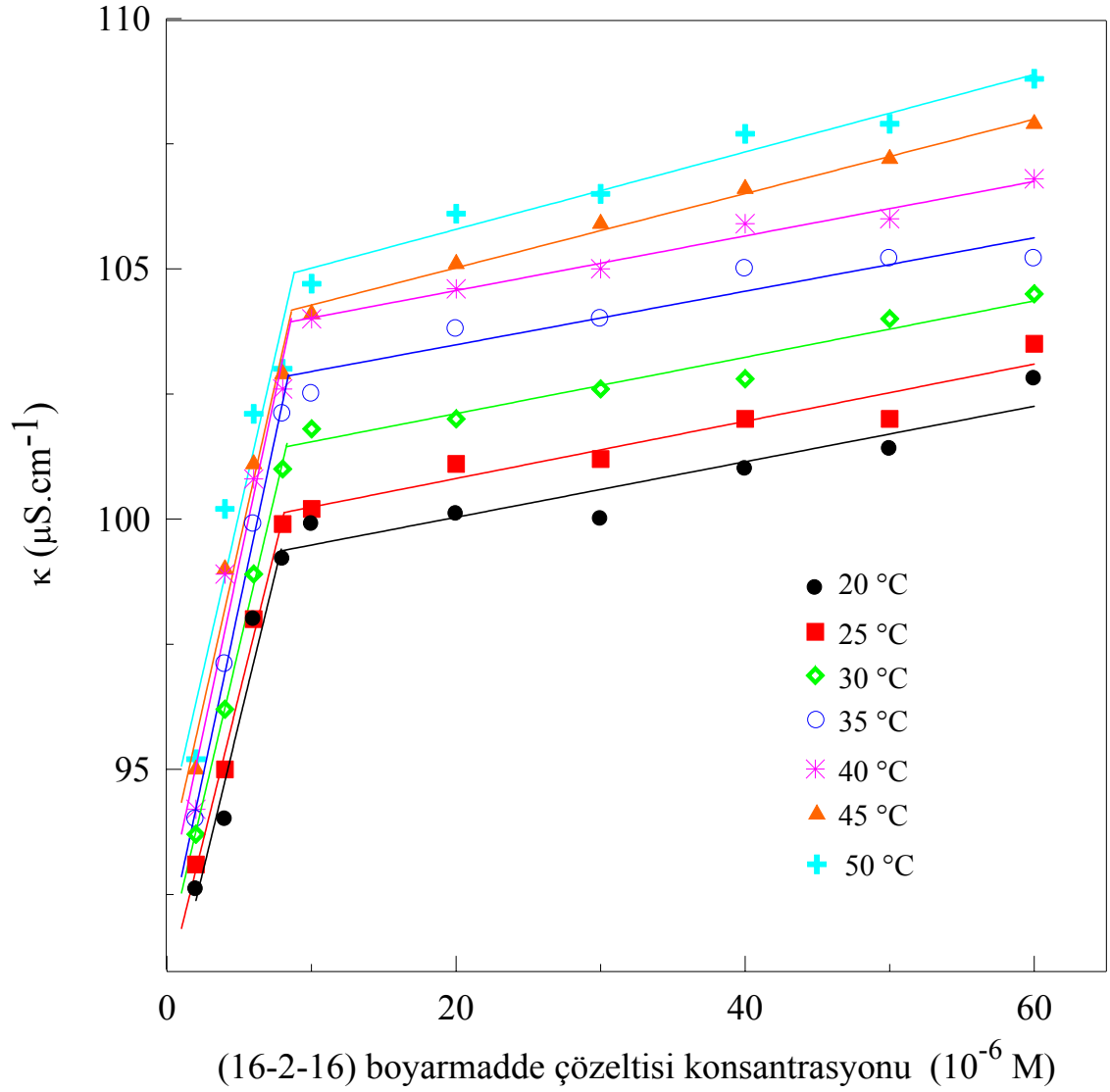
Şekil 4.3.1.2. (12-2-12) ve C.I. Reactive Red 180 karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

Tablo 4.3.1.3 (16-2-16) ve boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

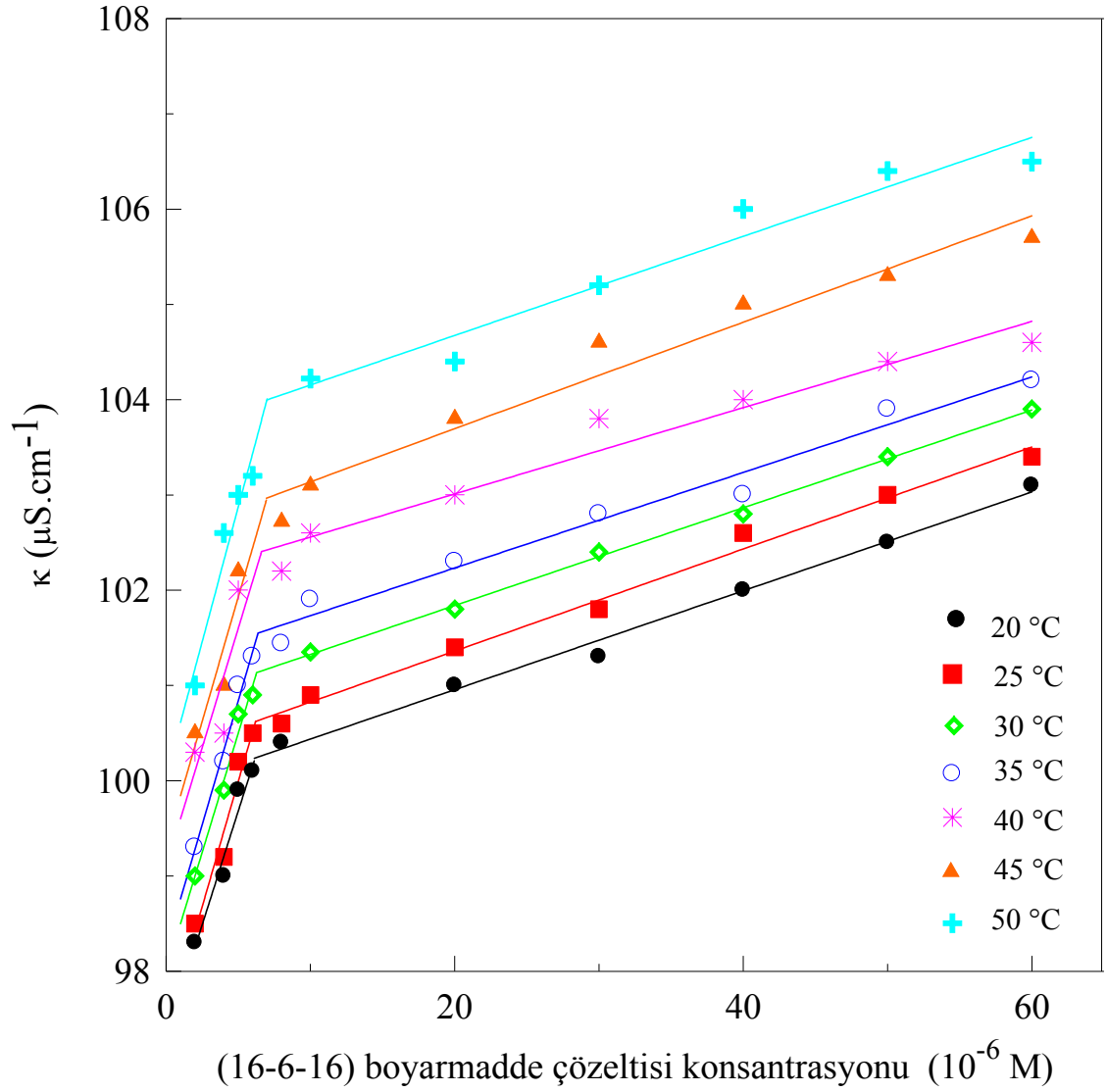
Konsantrasyon (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**						
	20 ^{0}C	**25 ^{0}C**	**30 ^{0}C**	**35 ^{0}C**	**40 ^{0}C**	**45 ^{0}C**	**50 ^{0}C**
$2.0x10^{-6}$	92.6	93.1	93.7	94.0	94.2	95.0	95.2
$4.0x10^{-6}$	94.0	95.0	96.2	97.1	98.9	99.0	100.2
$6.0x10^{-6}$	98.0	98.0	98.9	99.9	100.8	101.1	102.1
$8.0x10^{-6}$	99.2	99.9	101.0	102.1	102.6	102.9	103.0
$1.0x10^{-5}$	99.9	100.2	101.8	102.5	104.0	104.2	104.7
$2.0x10^{-5}$	100.1	101.1	102.0	103.8	104.6	105.1	106.1
$3.0x10^{-5}$	100.0	101.2	102.6	104.0	105.0	105.9	106.5
$4.0x10^{-5}$	101.0	102.0	102.8	105.0	105.9	106.6	107.7
$5.0x10^{-5}$	101.4	102.0	104.0	105.2	106.0	107.2	107.9
$6.0x10^{-5}$	102.8	103.5	104.5	105.2	106.8	107.9	108.8

Tablo 4.3.1.4 (16-6-16) ve boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

Konsantrasyon (M)	**İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)**						
	20 ^{0}C	**25 ^{0}C**	**30 ^{0}C**	**35 ^{0}C**	**40 ^{0}C**	**45 ^{0}C**	**50 ^{0}C**
$2.0x10^{-6}$	98.3	98.5	99.0	99.3	100.3	100.5	101.0
$4.0x10^{-6}$	99.0	99.2	99.9	100.2	100.5	101.0	102.6
$5.0x10^{-6}$	99.9	100.2	100.7	101.0	102.0	102.2	103.0
$6.0x10^{-6}$	100.1	100.5	100.9	101.3	102.4	102.4	103.2
$8.0x10^{-6}$	100.4	100.6	100.9	101.5	102.0	102.8	103.5
$1.0x10^{-5}$	100.8	100.9	101.3	101.9	102.6	103.1	104.1
$2.0x10^{-5}$	101.0	101.4	101.8	102.3	103.0	103.8	104.4
$3.0x10^{-5}$	101.3	101.8	102.4	102.8	103.8	104.6	105.2
$4.0x10^{-5}$	102.0	102.6	102.8	103.0	104.0	105.0	106.0
$5.0x10^{-5}$	102.5	103.0	103.4	103.9	104.4	105.3	106.4
$6.0x10^{-5}$	103.1	103.4	103.9	104.2	104.6	105.7	106.5



Şekil 4.3.1.3. (16-2-16) ve C.I. Reactive Red 180 karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



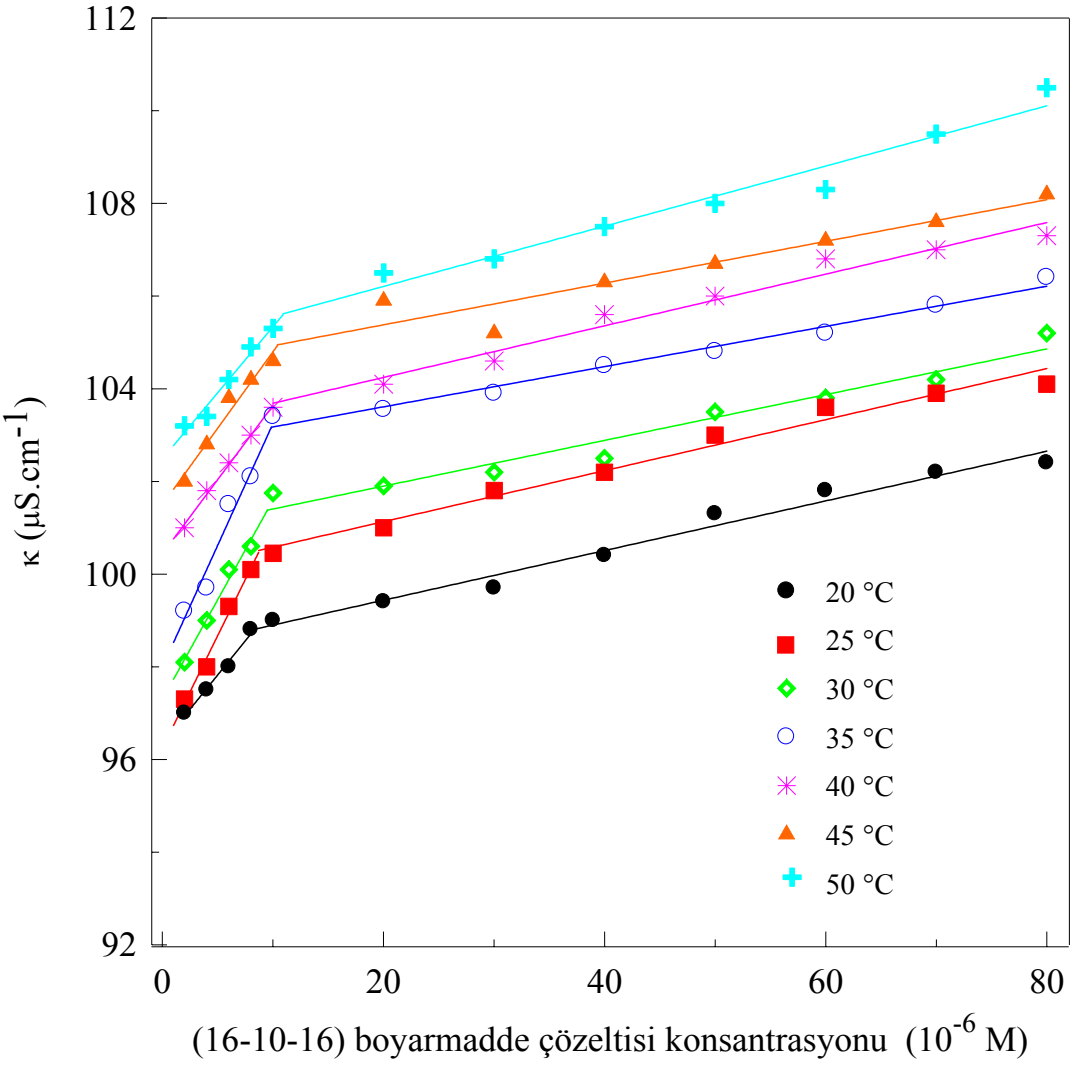
Şekil 4.3.1.4. (16-6-16) ve C.I. Reactive Red 180 karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

Tablo 4.3.1.5. (16-10-16) ve boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

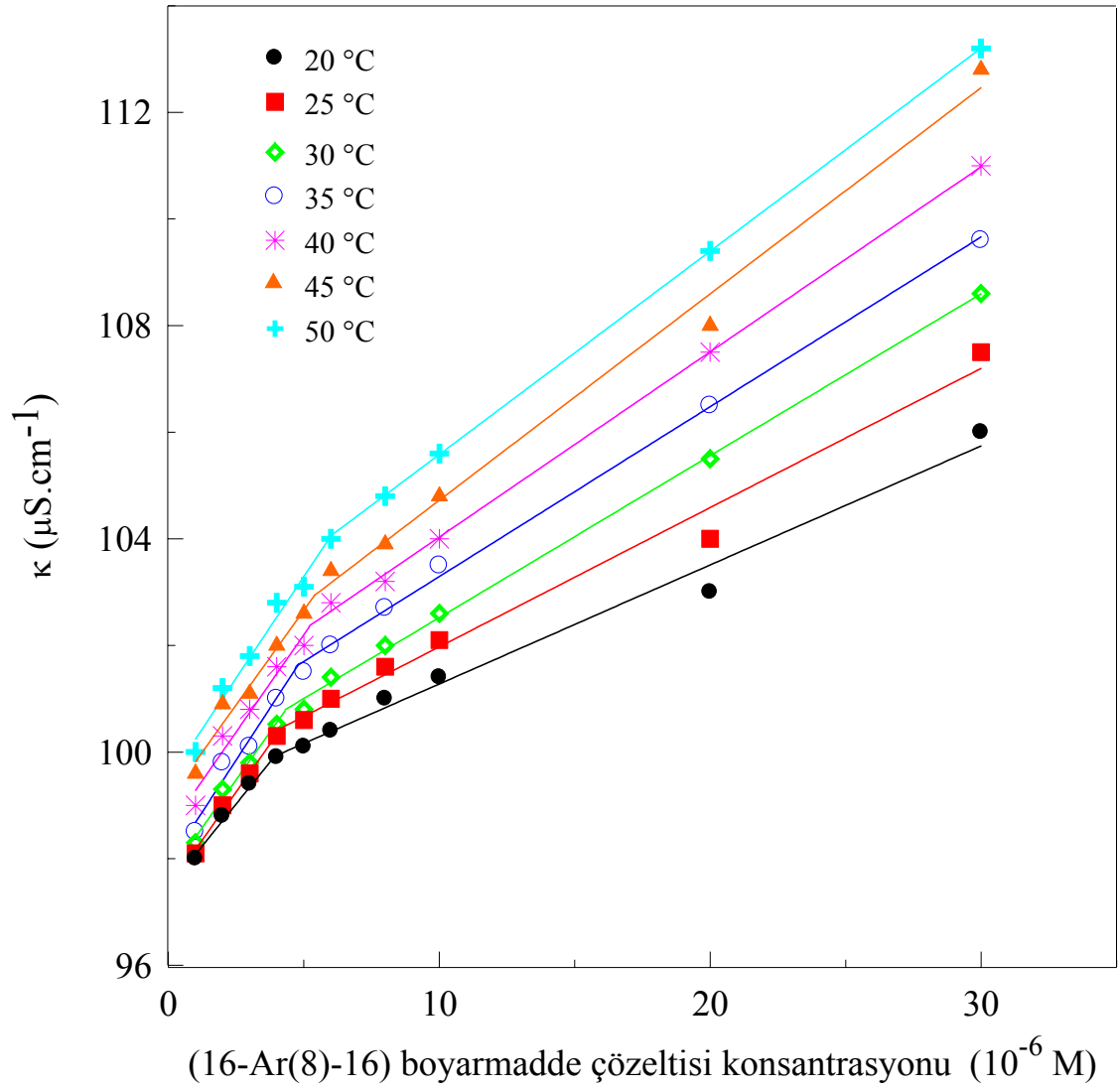
Konsantrasyon (M)	İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)						
	20 ^{0}C	**25 ^{0}C**	**30 ^{0}C**	**35 ^{0}C**	**40 ^{0}C**	**45 ^{0}C**	**50 ^{0}C**
$2.0x10^{-6}$	97.0	97.3	98.1	99.2	101.0	102.0	103.2
$4.0x10^{-6}$	97.5	98.0	99.0	99.7	101.8	102.8	103.4
$6.0x10^{-6}$	98.0	99.3	100.1	101.5	102.4	103.8	104.2
$8.0x10^{-6}$	98.8	100,1	100.6	102.1	103.0	104.2	104.9
$1.0x10^{-5}$	99.0	100.4	101.7	103.4	103.6	104.6	105.3
$2.0x10^{-5}$	99.4	101.0	101.9	103.5	104.1	105.9	106.5
$3.0x10^{-5}$	99.7	101.8	102.2	103.9	104.6	105.2	106,8
$4.0x10^{-5}$	100.4	102.2	102.5	104.5	105.6	106.3	107.5
$5.0x10^{-5}$	101.3	103.0	103.5	104.8	106.0	106.7	108.0
$6.0x10^{-5}$	101.8	103.6	103.8	105.2	106.8	107.2	108.3
$7.0x10^{-5}$	102.2	103.9	104.2	105.8	107.0	107.6	109.5
$8.0x10^{-5}$	102.4	104.1	105.2	106.4	107.3	108.2	110.5

Tablo 4.3.1.6. (16-Ar(8)-16) ve boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

Konsantrasyon (M)	İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)						
	20 ^{0}C	**25 ^{0}C**	**30 ^{0}C**	**35 ^{0}C**	**40 ^{0}C**	**45 ^{0}C**	**50 ^{0}C**
$1.0x10^{-6}$	98.0	98.1	98.3	98.5	99.0	99.6	100.0
$2.0x10^{-6}$	98.8	99.0	99.3	99.8	100.3	100.9	101.2
$3,0x10^{-6}$	99.4	99.6	99.8	100.1	100.8	101.1	101.8
$4.0x10^{-6}$	99.9	100.3	100.5	101.0	101.6	102.0	102.8
$5.0x10^{-6}$	100.1	100.6	100.9	101.5	102.0	102.6	103.1
$6.0x10^{-6}$	100.4	101.0	101.4	102.0	102.8	103.4	104.0
$8.0x10^{-6}$	101.0	101.6	102.0	102.7	103.2	103.9	104.8
$1.0x10^{-5}$	101.4	102.1	102.6	103.5	104.0	104.8	105.6
$2.0x10^{-5}$	103.0	104.0	105.5	106.5	107.5	108.0	109.4
$3.0x10^{-5}$	106.0	107.5	108.6	109.6	111.0	112.8	113.2



Şekil 4.3.1.5. (16-10-16) ve C.I. Reactive Red 180 karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



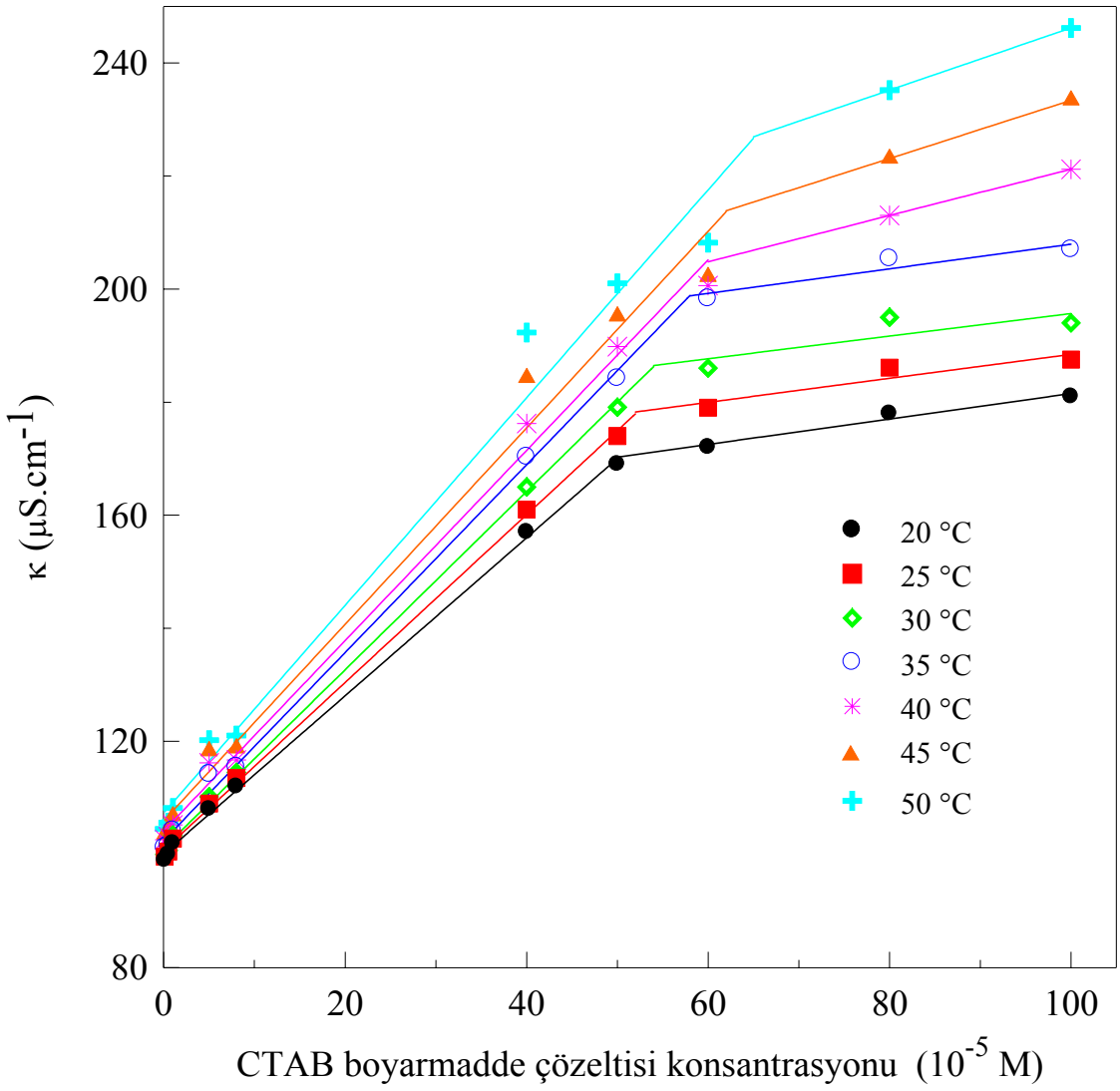
Şekil 4.3.1.6. (16-Ar(8)-16) ve C.I. Reactive Red 180 karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

Tablo 4.3.1.7. CTAB ve boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

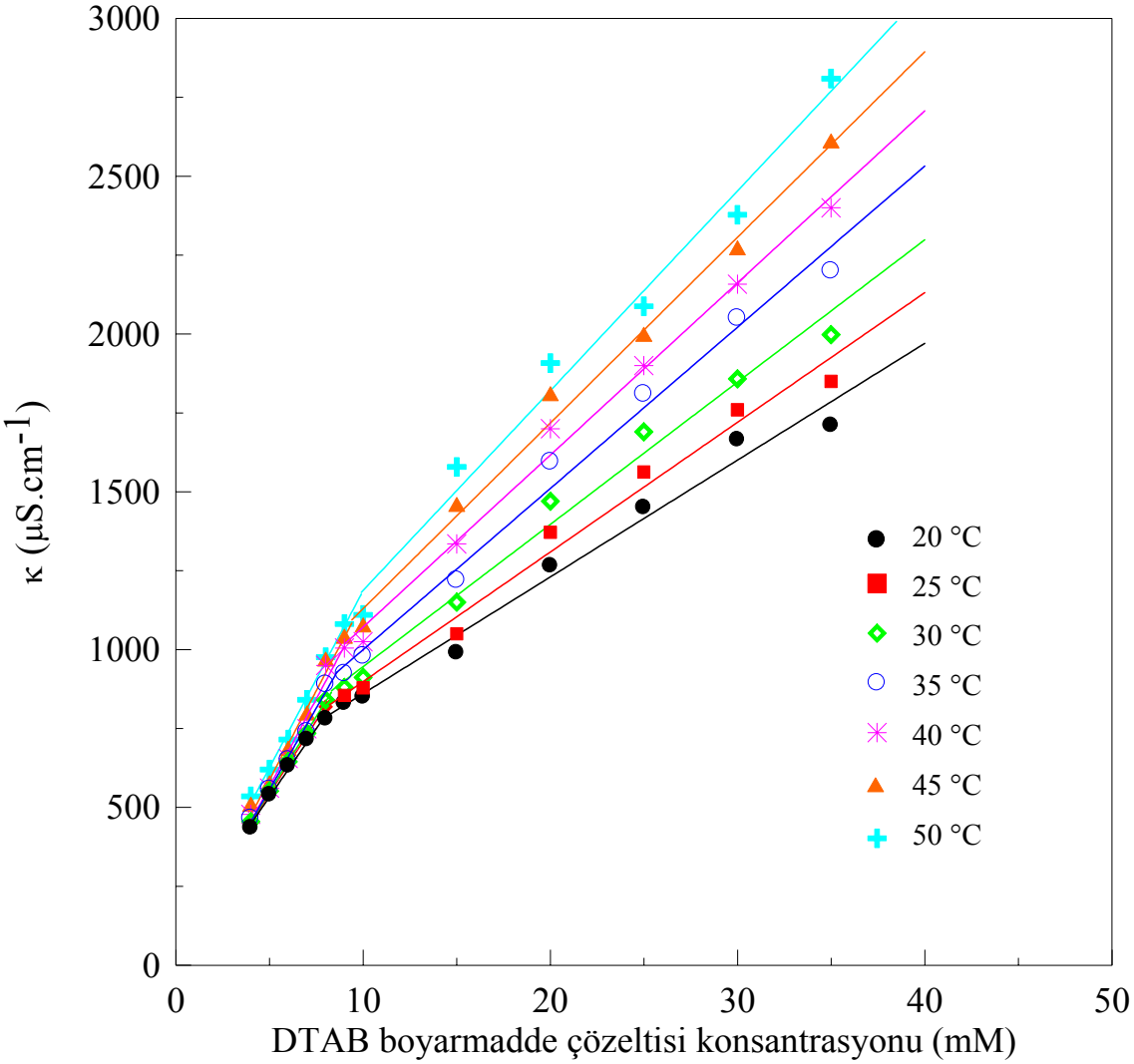
Konsantrasyon (M)	İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)						
	20 ^{0}C	25 ^{0}C	30 ^{0}C	35 ^{0}C	40 ^{0}C	45 ^{0}C	50 ^{0}C
$1.0x10^{-6}$	99.0	99.6	100.0	101.2	102.6	103.5	104.5
$5.0x10^{-6}$	100.0	100.5	100.7	101.6	103.1	104.6	105.6
$1.0x10^{-5}$	102.0	102.8	103.4	104.2	105.2	106.8	108.2
$5.0x10^{-5}$	108.0	109.0	110.2	114.2	116.2	118.3	120.2
$8.0x10^{-5}$	112.0	113.5	114.5	115.5	116.7	118.8	121.0
$4.0x10^{-4}$	157.0	161.0	165.0	170.3	176.2	184.3	192.3
$5.0x10^{-4}$	169.0	174.0	179.1	184.2	189.8	195.2	201.0
$6.0x10^{-4}$	172.0	179.0	186.0	198.3	200.6	202.2	208.2
$8.0x10^{-4}$	178.0	186.1	195.0	205.4	213.0	223.1	235.2
$1.0x10^{-3}$	181.0	187.5	194.0	207.0	221.2	233.4	246.2

Tablo 4.3.1.8. DTAB ve boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

Konsantrasyon (M)	İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)						
	20 ^{0}C	25 ^{0}C	30 ^{0}C	35 ^{0}C	40 ^{0}C	45 ^{0}C	50 ^{0}C
$4.0x10^{-3}$	435.0	448.0	455.3	465.0	478.0	503.0	535.0
$5.0x10^{-3}$	540.0	548.0	552.0	557.0	561.0	571.0	620.0
$6.0x10^{-3}$	631.0	640.0	645.0	650.0	655.0	680.2	715.0
$7.0x10^{-3}$	715.1	728.0	735.0	739.0	749.0	792,0	841.0
$8.0x10^{-3}$	780.0	819.0	840.0	890.0	950.0	963,1	976.0
$9.0x10^{-3}$	830.0	855.0	880.0	924.0	1005.0	1035.0	1081.0
$1.0x10^{-2}$	850.0	879.0	912.0	980.0	1025.0	1071.0	1110.0
$1.5x10^{-2}$	990.0	1050.0	1150.0	1220.0	1335.0	1453.0	1579.0
$2.0x10^{-2}$	1265.0	1372.0	1470.0	1595.0	1700.0	1804.0	1908.0
$2.5x10^{-2}$	1450.0	1563.0	1690.0	1810.0	1900.0	1992.0	2088.0
$3.0x10^{-2}$	1665.0	1760.0	1858.0	2050.0	2158.0	2266.0	2378.0
$3.5x10^{-2}$	1710.0	1850.0	1998.0	2200.0	2400.0	2605.0	2810.0



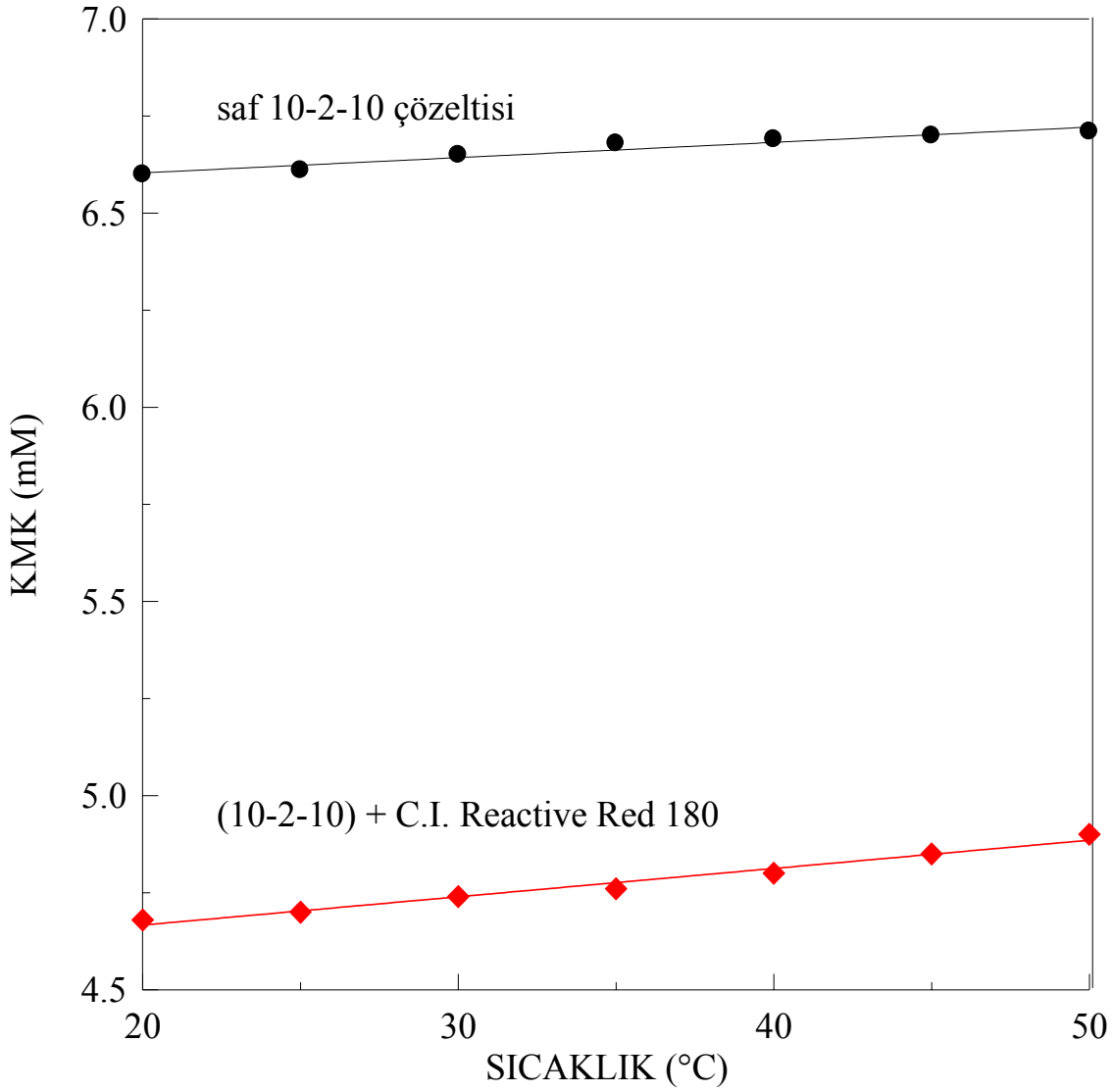
Şekil 4.3.1.7. CTAB ve C.I. Reactive Red 180 karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişim



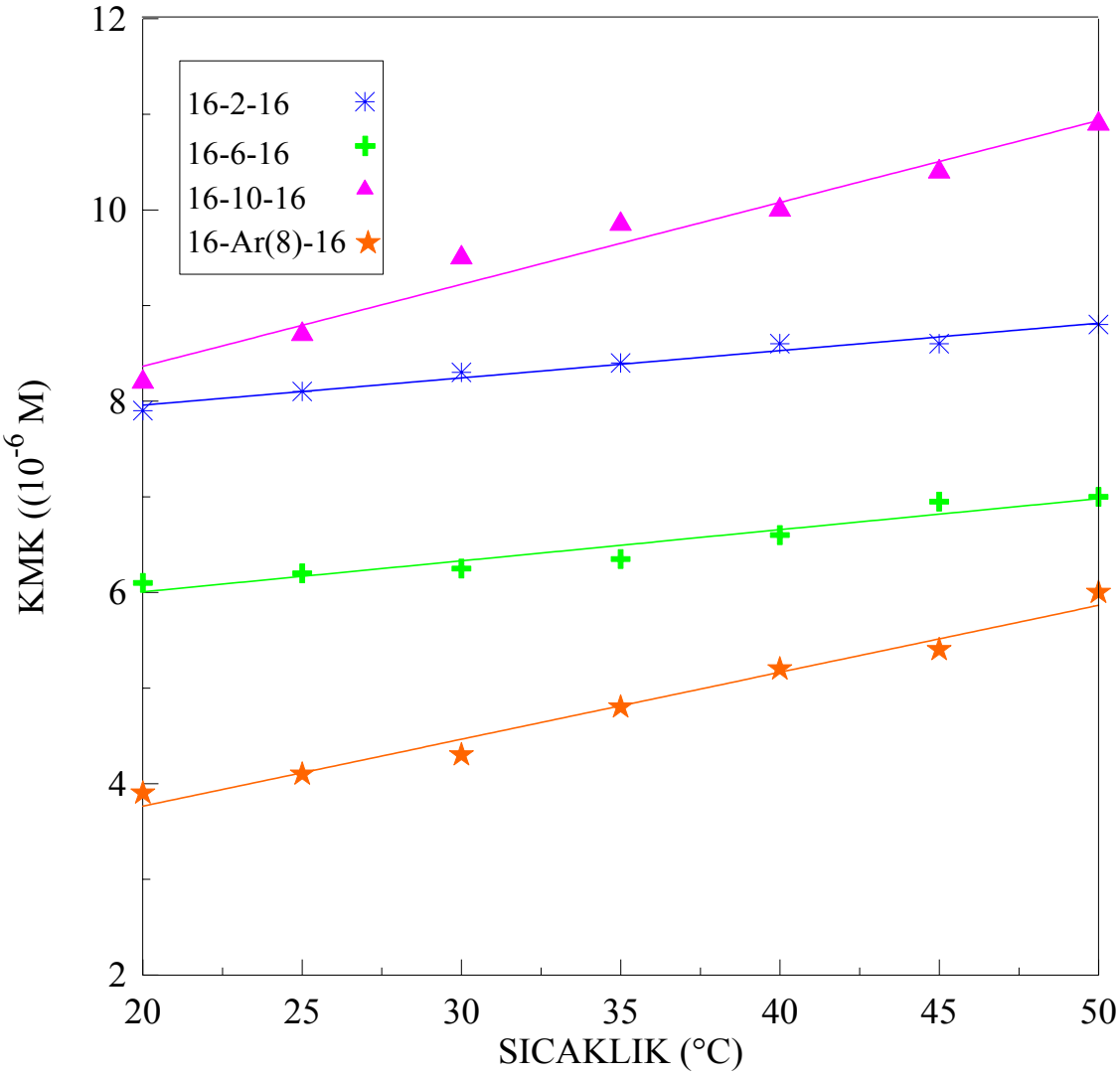
Şekil 4.3.1.8. DTAB ve C.I. Reactive Red 180 karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

Tablo 4.3.1.9. Surfaktant-C.I. Reactive Red 180 boyarmadde çözeltilerinin konduktometrik yöntemle bulunan sıcaklığa bağlı Kritik Misel Konsantrasyon Değerleri

Surfaktantlar	**Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)**						
	20 ^{0}C	**25 ^{0}C**	**30 ^{0}C**	**35 ^{0}C**	**40 ^{0}C**	**45 ^{0}C**	**50 ^{0}C**
(10-2-10) *10^{-3} M*	4.68	4.70	4.74	4.76	4.80	4.85	4.90
(12-2-12) *10^{-5} M*	4.40	4.50	5.00	5.80	6.00	6.20	6.40
(16-2-16) *10^{-6} M*	7.90	8.10	8.30	8.40	8.60	8.60	8.80
(16-6-16) *10^{-6} M*	6.10	6.20	6.25	6.35	6.60	6.95	7.00
(16-10-16) *10^{-6} M*	8.20	8.70	9.50	9.85	10.00	10.40	10.90
(16-Ar(8)-16) *10^{-6} M*	3.90	4.10	4.30	4.80	5.20	5.40	6.00
CTAB *10^{-4} M*	5.00	5.20	5.40	5.80	6.00	6.20	6.50
DTAB *10^{-3} M*	8.00	8.20	8.30	8.60	9.00	9.40	9.90



Şekil 4.3.1.9. Saf 10-2-10 ve 10-2-10-C.I. Reactive Red 180 boyarmadde çözeltilerinin Kritik Misel Konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimi



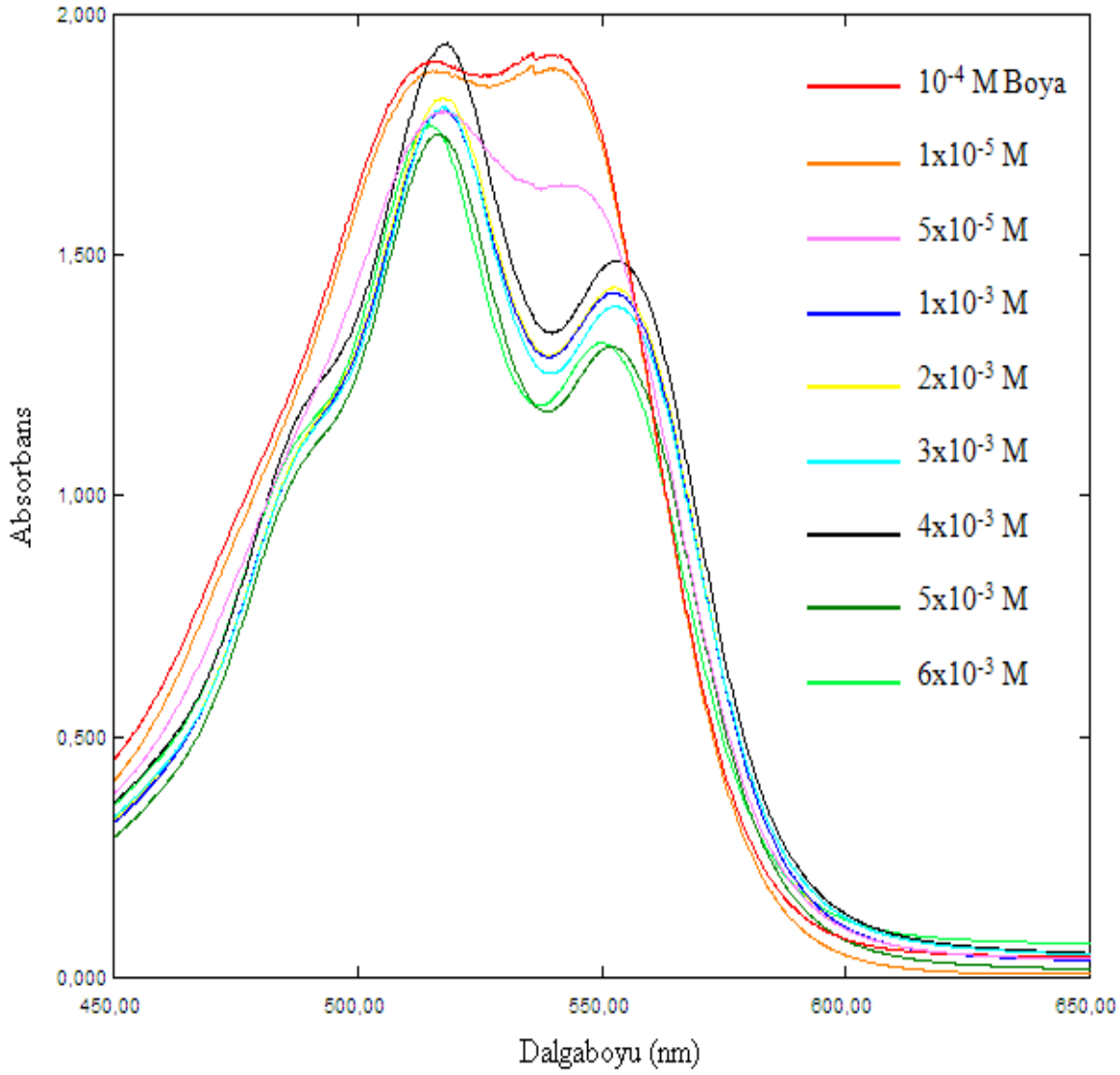
Şekil 4.3.1.10. Surfaktant-C.I. Reactive Red 180 boyarmadde çözeltilerinin Kritik Misel Konsantrasyonlarının sıcaklıkla değişimi

4.3.2. C.I. REACTIVE RED 180 İLE SURFAKTANTLARIN SPEKTROFOTOMETRİK ETKİLEŞİMİ

Spektrofotometrik etkileşim için gerekli çözeltiler konduktometrik etkileşime benzer şekilde hazırlandı. C.I. Reactive Red 180'in molar konsantrasyonu 10^{-4} M'de sabit tutularak surfaktantların molar konsantrasyonları değiştirilerek hazırlanan çözeltilerin absorbans değerleri ölçüldü. Hazırlanan çözeltilerin 30 ^{0}C'de termal dengeye gelmesinden sonra farklı dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçüldü. Her bir boya-surfaktant karışımlarının spektrofotometrik ölçüm değerleri Tablo 4.5.2-8 de ve spektral değişimleri Şekil 4.3.2-8' de verildi.

Tablo 4.3.2.1 (10-2-10) ile C.I. Reactive Red 180' in farklı dalga boylarında ve konsantrasyonlarındaki absorbans değerleri

Surfaktant Konsantrasyonu (M)	**Dalgaboyu (nm)**	**Absorbans**
0	540.00	1.878
$1x10^{-5}$	540.40	1.868
$5x10^{-5}$	517.00	1.798
$1x10^{-3}$	517.00	1.803
$2x10^{-3}$	517.20	1.827
$3x10^{-3}$	517.20	1.808
$4x10^{-3}$	518.40	1.940
$5x10^{-3}$	516.20	1.753
$6x10^{-3}$	514.00	1.771



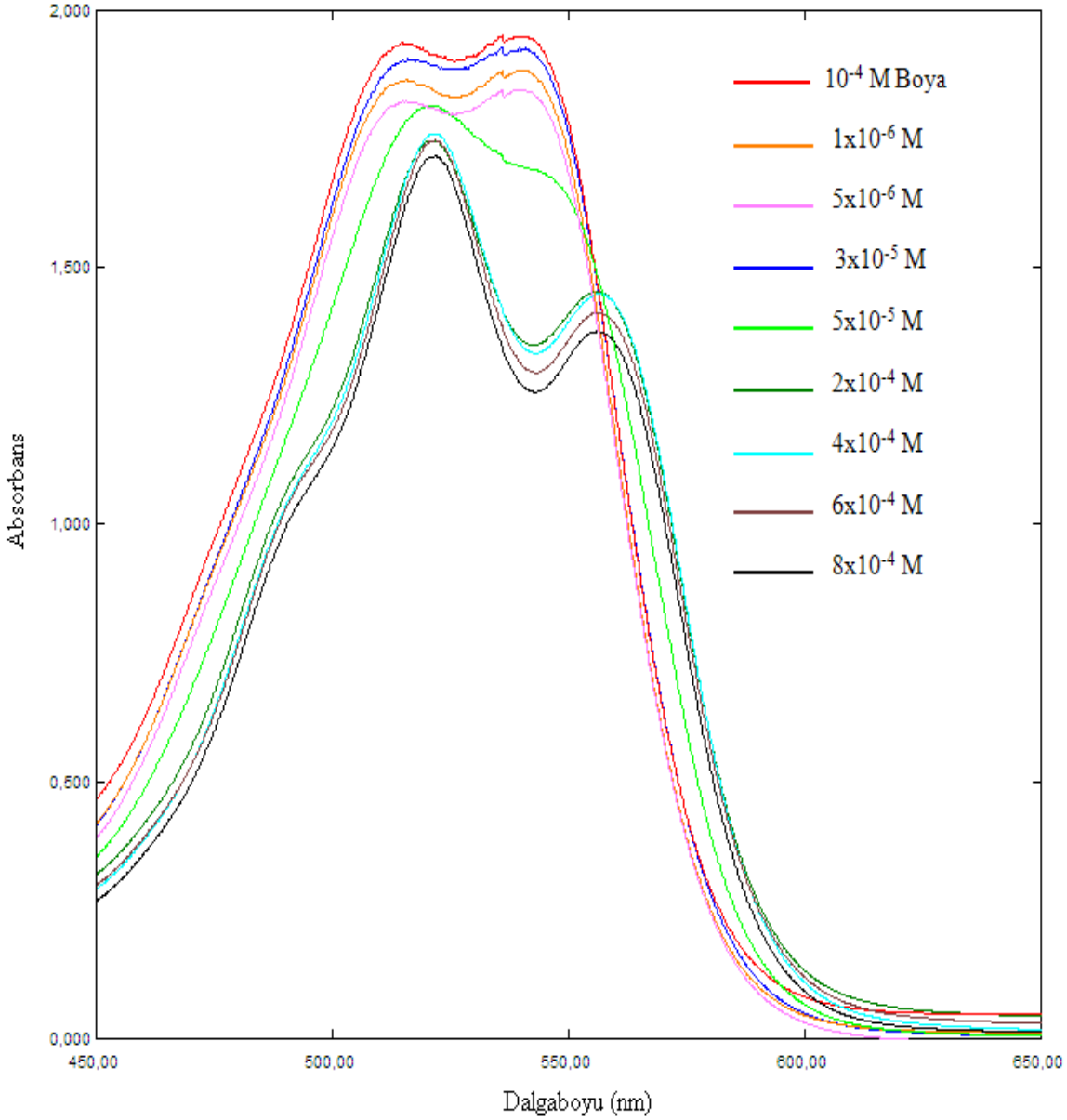
Şekil 4.3.2.1. (10-2-10) ile Reactive Red 180 karışımının farklı konsantrasyonlardaki farklı dalga boylarının absorbans değişimi

Tablo 4.3.2.2 (12-2-12) ile C.I. Reactive Red 180' in farklı dalga boylarında ve konsantrasyonlarındaki absorbans değerleri

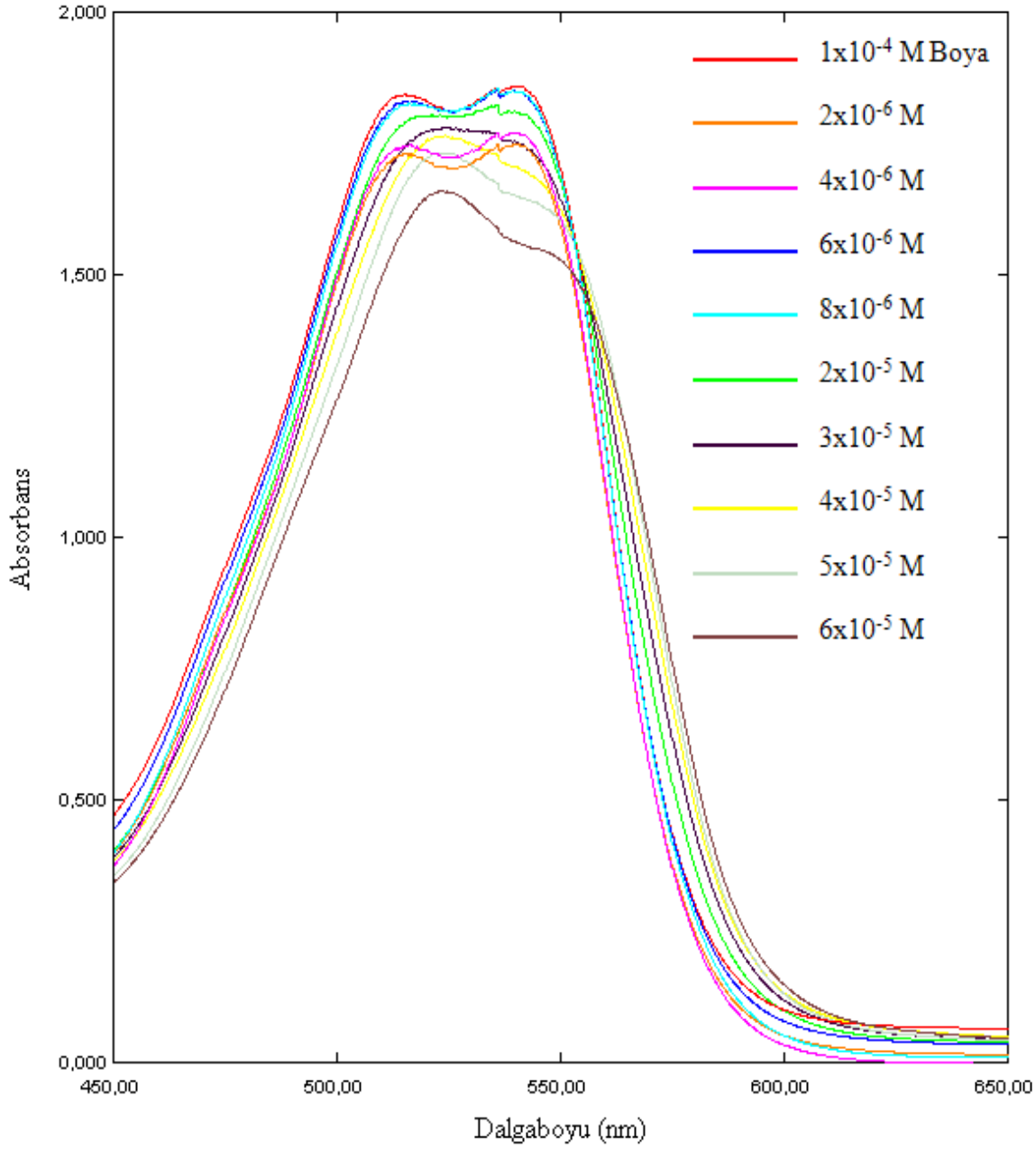
Konsantrasyon (M)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
0	540.00	1.878
$1x10^{-6}$ M	539.40	1.864
$5x10^{-6}$ M	538.20	1.845
$3x10^{-5}$ M	540.80	1.870
$5x10^{-5}$ M	520.60	1.815
$2x10^{-4}$ M	520.40	1.747
$4x10^{-4}$ M	520.60	1.759
$6x10^{-4}$M	521.60	1.748
$8x10^{-4}$ M	521.80	1.718

Tablo 4.3.2.3 (16-2-16) ile C.I. Reactive Red 180' in farklı dalga boylarında ve konsantrasyonlarındaki absorbans değerleri

Konsantrasyon (M)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
0	540.00	1.878
$2x10^{-6}$	540.20	1.748
$4x10^{-6}$	539.20	1.771
$6x10^{-6}$	539.40	1.852
$8x10^{-6}$	539.20	1.850
$2x10^{-5}$	535.40	1.822
$3x10^{-5}$	523.80	1.780
$4x10^{-5}$	524.20	1.765
$5x10^{-5}$	522.00	1.732
$6x10^{-5}$	552.80	1.658



Şekil 4.3.2.2. (12-2-12) ile Reactive Red 180 karışımının farklı konsantrasyonlardaki farklı dalga boylarının absorbans değişimi



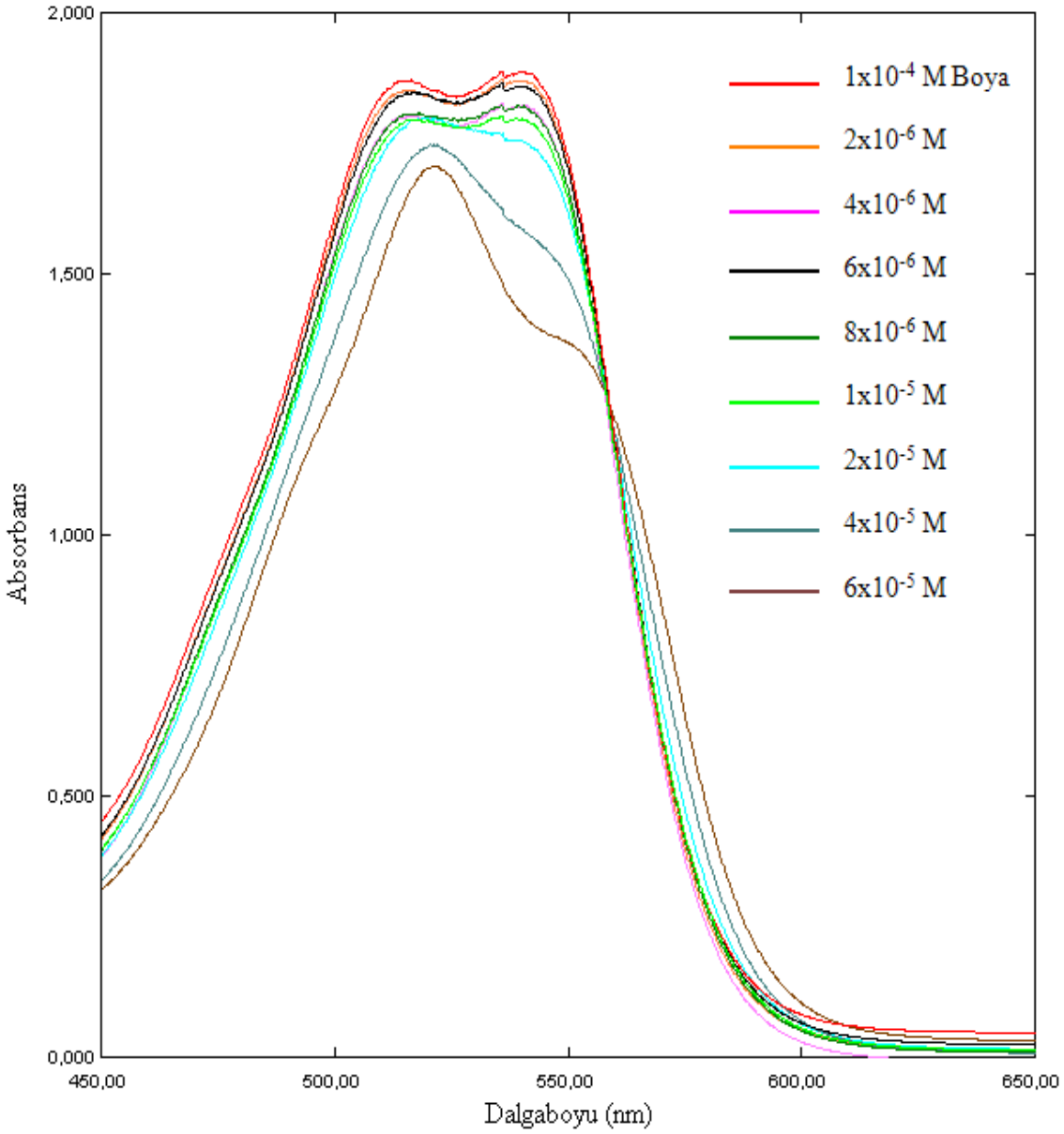
Şekil 4.3.2.3. (16-2-16) ile Reactive Red 180 karışımının farklı konsantrasyonlardaki farklı dalga boylarının absorbans değişimi

Tablo 4.3.2.4. (16-6-16) ile C.I. Reactive Red 180' in farklı dalga boylarında ve konsantrasyonlarındaki absorbans değerleri

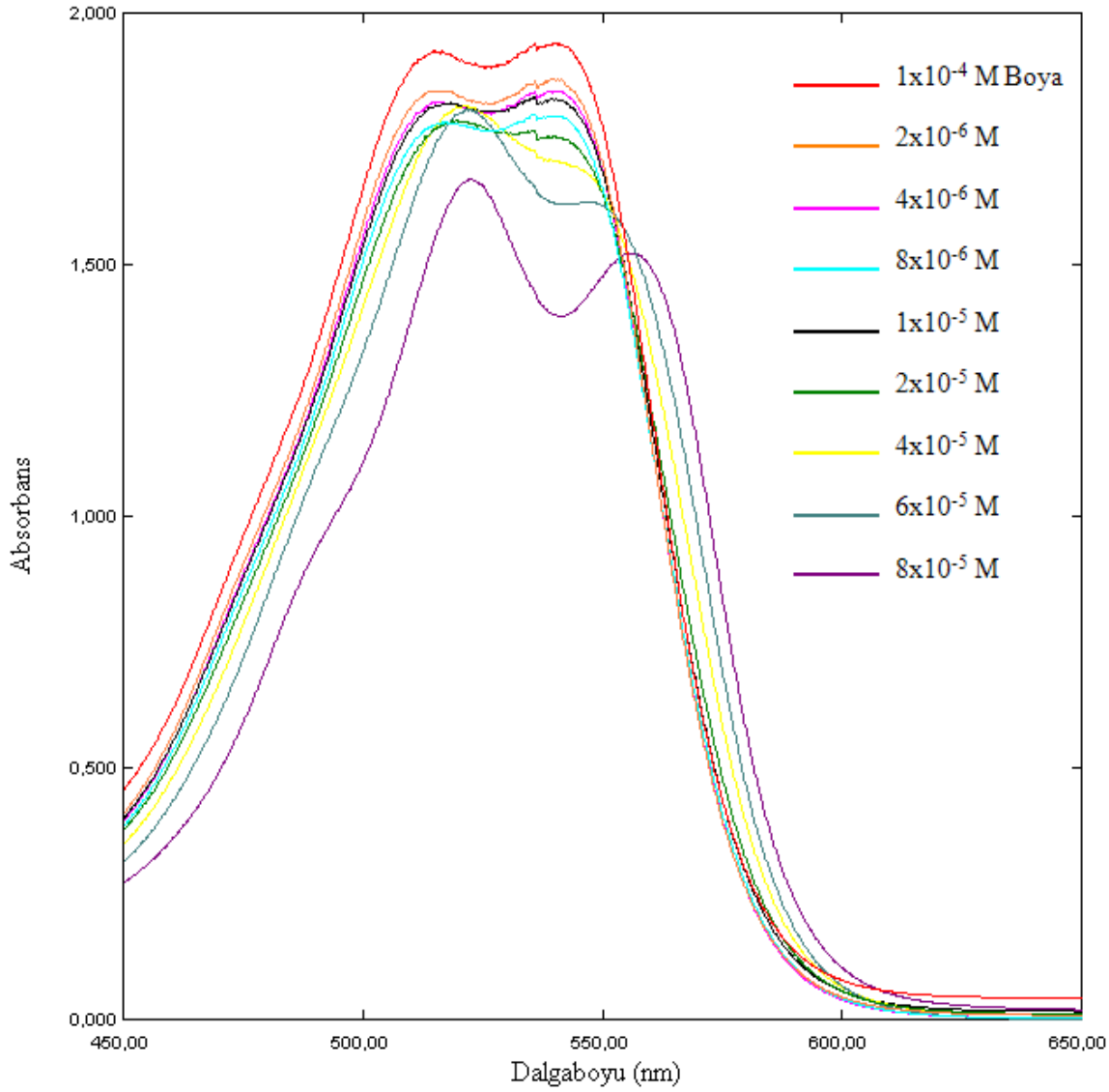
Konsantrasyon (M)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
0	540.00	1.878
$2x10^{-6}$	535.60	1.872
$4x10^{-6}$	540.20	1.822
$6x10^{-6}$	538.80	1.860
$8x10^{-6}$	539.40	1.823
$1x10^{-5}$	538.60	1.796
$2x10^{-5}$	518.80	1.796
$4x10^{-5}$	520.40	1.747
$6x10^{-5}$	521.20	1.706

Tablo 4.3.2.5. (16-10-16) ile C.I. Reactive Red 180' in farklı dalga boylarında ve konsantrasyonlarındaki absorbans değerleri

Konsantrasyon (M)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
0	540.00	1.878
$2x10^{-6}$	539.20	1.868
$4x10^{-6}$	540.20	1.845
$8x10^{-6}$	538.80	1.795
$1x10^{-5}$	535.60	1.832
$2x10^{-5}$	518.80	1.785
$4x10^{-5}$	521.00	1.817
$6x10^{-5}$	522.20	1.729
$8x10^{-5}$	522.40	1.670



Şekil 4.3.2.4. (16-6-16) ile Reactive Red 180 karışımının farklı konsantrasyonlardaki farklı dalga boylarının absorbans değişimi



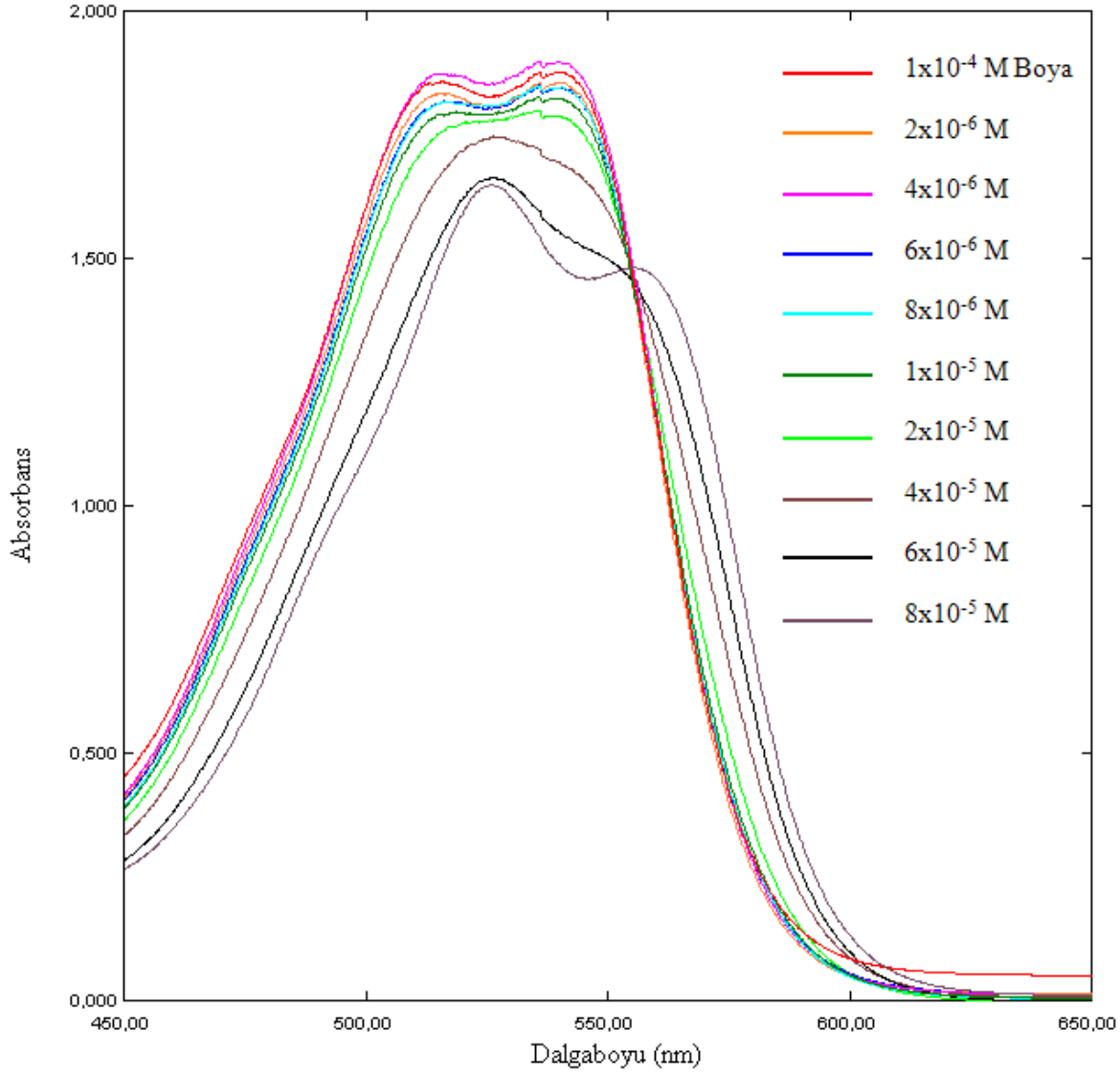
Şekil 4.3.2.5. (16-10-16) ile Reactive Red 180 karışımının farklı konsantrasyonlardaki farklı dalga boylarının absorbans değişimi

Tablo 4.3.2.6. (16-Ar(8)-16) ile C.I. Reactive Red 180' in farklı dalga boylarında ve konsantrasyonlarındaki absorbans değerleri

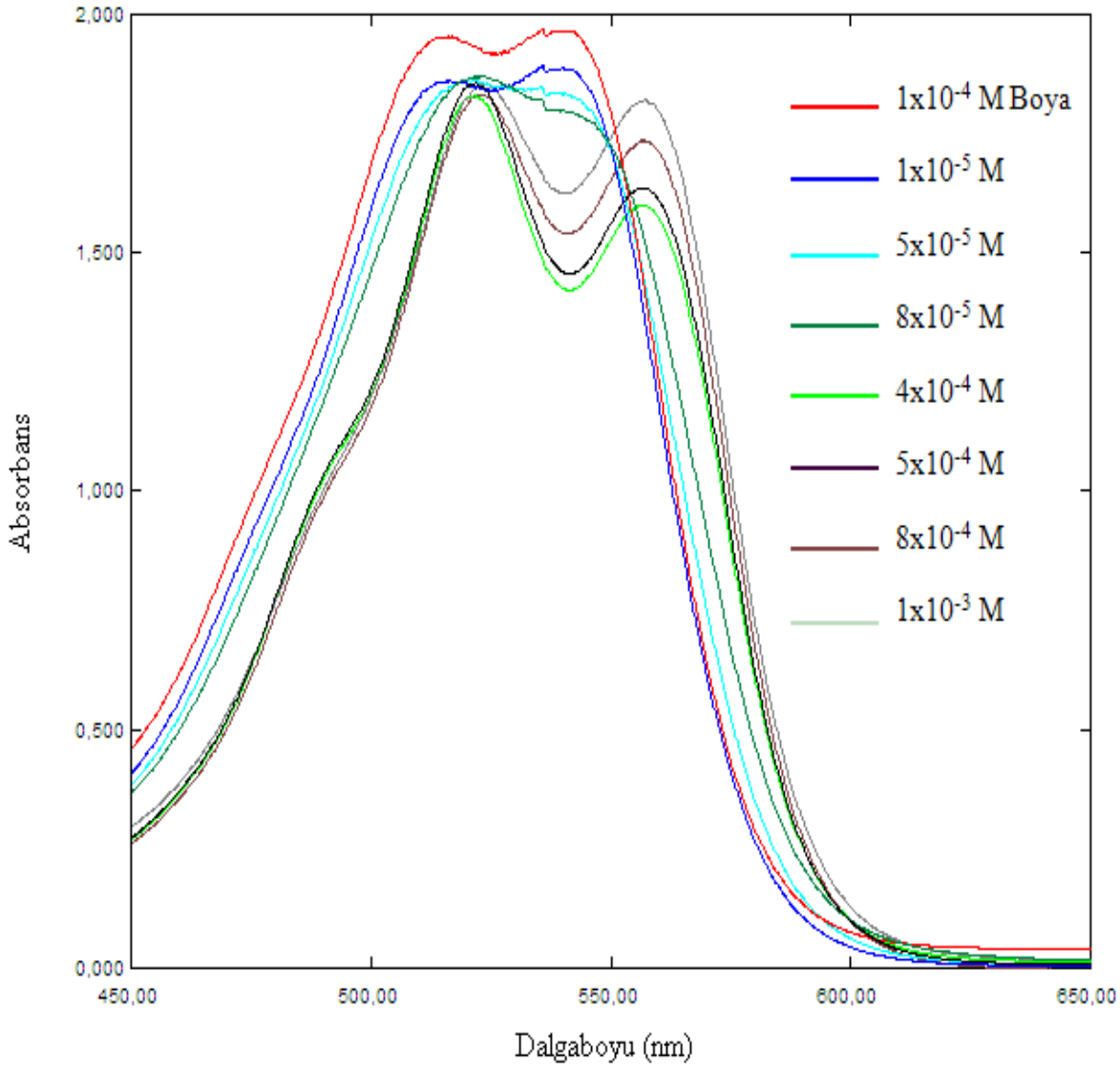
Konsantrasyon (M)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
0	540.00	1.878
$2x10^{-6}$	539.40	1.856
$4x10^{-6}$	535.60	1.898
$6x10^{-6}$	539.00	1.845
$8x10^{-6}$	535.40	1.849
$1x10^{-5}$	535.40	1.825
$2x10^{-5}$	527.40	1.782
$4x10^{-5}$	527.40	1.745
$6x10^{-5}$	526.00	1.663
$8x10^{-5}$	526.20	1.649

Tablo 4.3.2.6. CTAB ile C.I. Reactive Red 180' in farklı dalga boylarında ve konsantrasyonlarındaki absorbans değerleri

Konsantrasyon (M)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
0	540.00	1.878
$1x10^{-5}$	539.80	1.868
$5x10^{-5}$	520.00	1.860
$8x10^{-5}$	523.60	1.872
$4x10^{-4}$	520.80	1.830
$5x10^{-4}$	521.80	1.856
$8x10^{-4}$	556.40	1.735
$1x10^{-3}$	524.00	1.856



Şekil 4.3.2.6. (16-Ar(8)-16) ile Reactive Red 180 karışımının farklı konsantrasyonlardaki farklı dalga boylarının absorbans değişimi



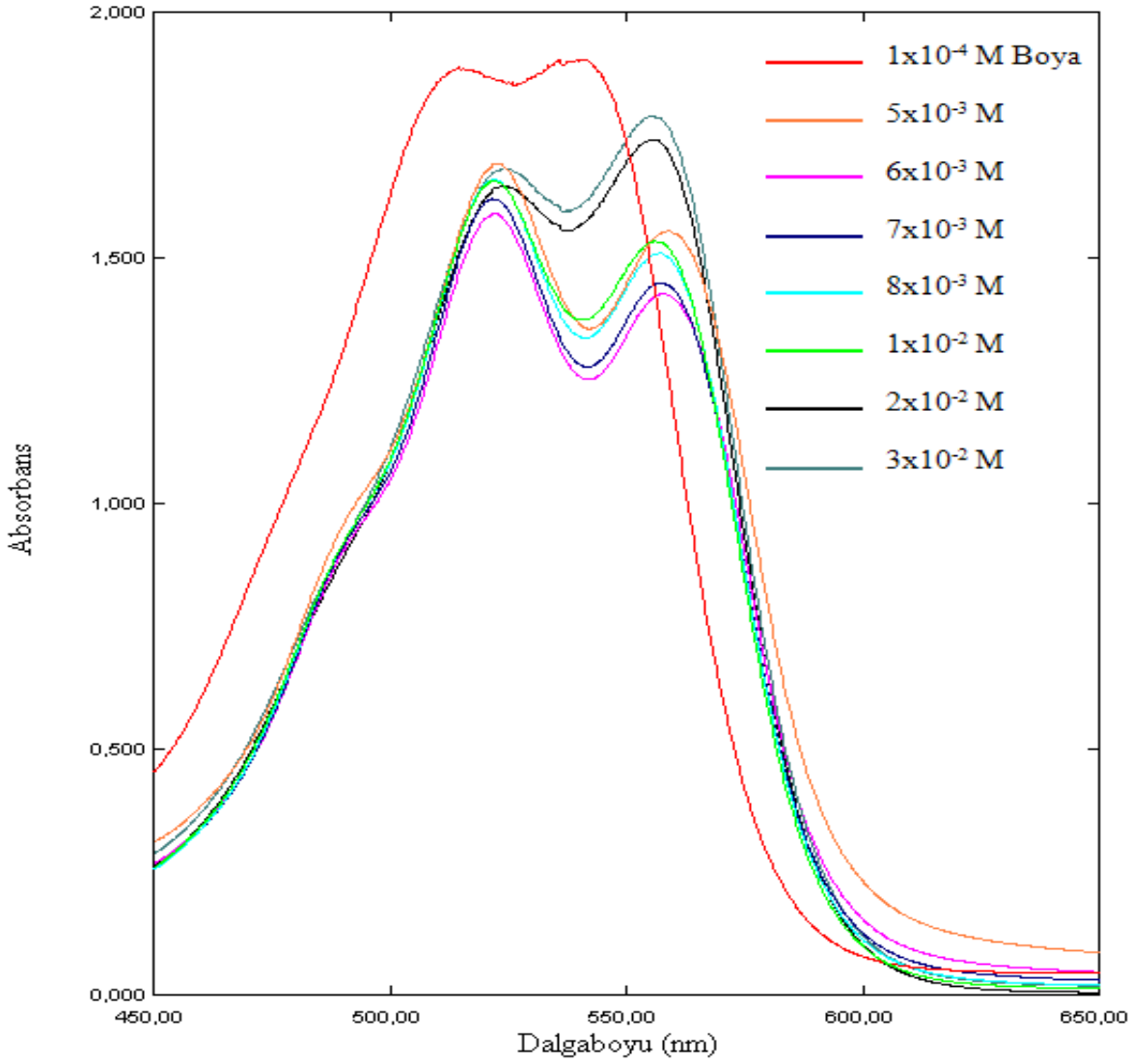
Şekil 4.3.2.7. CTAB ile Reactive Red 180 karışımının farklı konsantrasyonlardaki farklı dalga boylarının absorbans değişimi

Tablo 4.3.2.8. DTAB ile C.I. Reactive Red 180' in farklı dalga boylarında ve konsantrasyonlarındaki absorbans değerleri

Konsantrasyon (M)	Dalgaboyu (nm)	Absorbans
0	540.00	1.878
$5x10^{-3}$	522.00	1.691
$6x10^{-3}$	522.20	1.591
$7x10^{-3}$	521.40	1.621
$8x10^{-3}$	522.00	1.659
$1x10^{-2}$	521.40	1.657
$2x10^{-2}$	555.40	1.739
$3x10^{-2}$	555.40	1.790

Tablo 4.3.2.9. Surfaktant ile C.I. Reactive Red 180 karışımının spektrofotometrik yöntemle 30 ^{o}C'de bulunan KMK değerleri

(Sabit 10^{-4} M boya)+SURFAKTANT	**BULUNAN KMK (M)**
10-2-10	$4x10^{-3}$
12-2-12	$4x10^{-5}$
16-2-16	$4x10^{-6}$
16-6-16	$6x10^{-6}$
16-10-16	$1x10^{-5}$
16-Ar(8)-16	$4x10^{-6}$
CTAB	$5x10^{-4}$
DTAB	$7x10^{-3}$



Şekil 4.3.2.8. DTAB ile Reactive Red 180 karışımının farklı konsantrasyonlardaki farklı dalga boylarının absorbans değişimi

4.4. KATYONİK GEMİNİ SURFAKTANTLAR İLE SURFAKTANT ETKİLEŞİMİ

4.4.1. KATYONİK GEMİNİ SURFAKTANTLAR İLE KATYONİK SURFAKTANT (CTAB)' NİN ETKİLEŞİMİ

Katyonik gemini surfaktant olan (16-2-16), (16-6-16), (16-10-16), (16-Ar (8)-16) ile diğer bir katyonik surfaktant olan CTAB'nin etkileşimi konduktometrik olarak incelendi.

Her bir katyonik gemini surafktant ve CTAB'nin KMK değerleri göz önünde bulundurularak aynı molar konsantrasyonlarda stok çözeltiler hazırlandı. CTAB' nin artan mol kesrine göre ikili karışımlar hazırlandı. Bu karışımlar önce vortex ile iyice karıştırılıp ardından manyetik karıştırıcı - ısıtıcı yardımıyla 30 ^{0}C' de termal dengeye getirilerek iletkenlikleri ölçüldü. Toplam karışım konsantrasyonuna karşı iletkenlik değerleri Tablo 4.4.1.1-4' de ve bu değerler ile çizilen grafikler Şekil 4.4.1.1-4' de veridi.

Şekil 4.4.1.1-4'den yararlanarak farklı mol kesirlerindeki KMK değerleri bulundu. Rubingh's faz ayırım denklemine göre bulunan ideal KMK değerleri (KMK*) tabloda gösterildi.

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

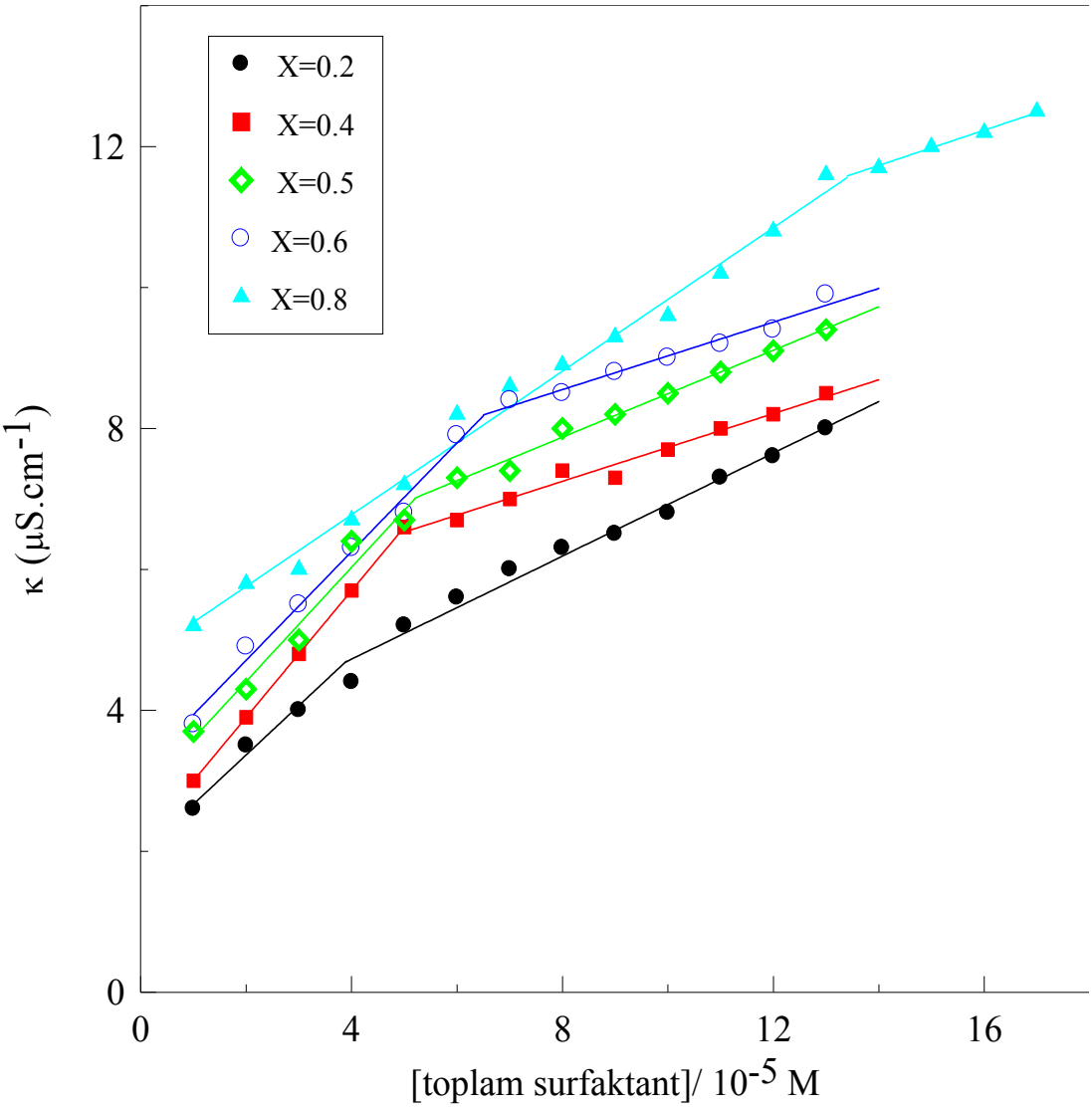
Katyonik gemini surfaktant – CTAB karışımı için CTAB' nin artan mol kesri ile ölçülen Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK) değerleri ve hesaplanan ideal KMK değerleri Tablo 4.4.1.1-4(i)'de verilmiştir. Bu değerler ile çizilen grafikler Şekil 4.4.1.1-4(i)' de verilmiştir.

Tablo 4.4.1.1. (16-2-16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, konsantrasyon ve iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

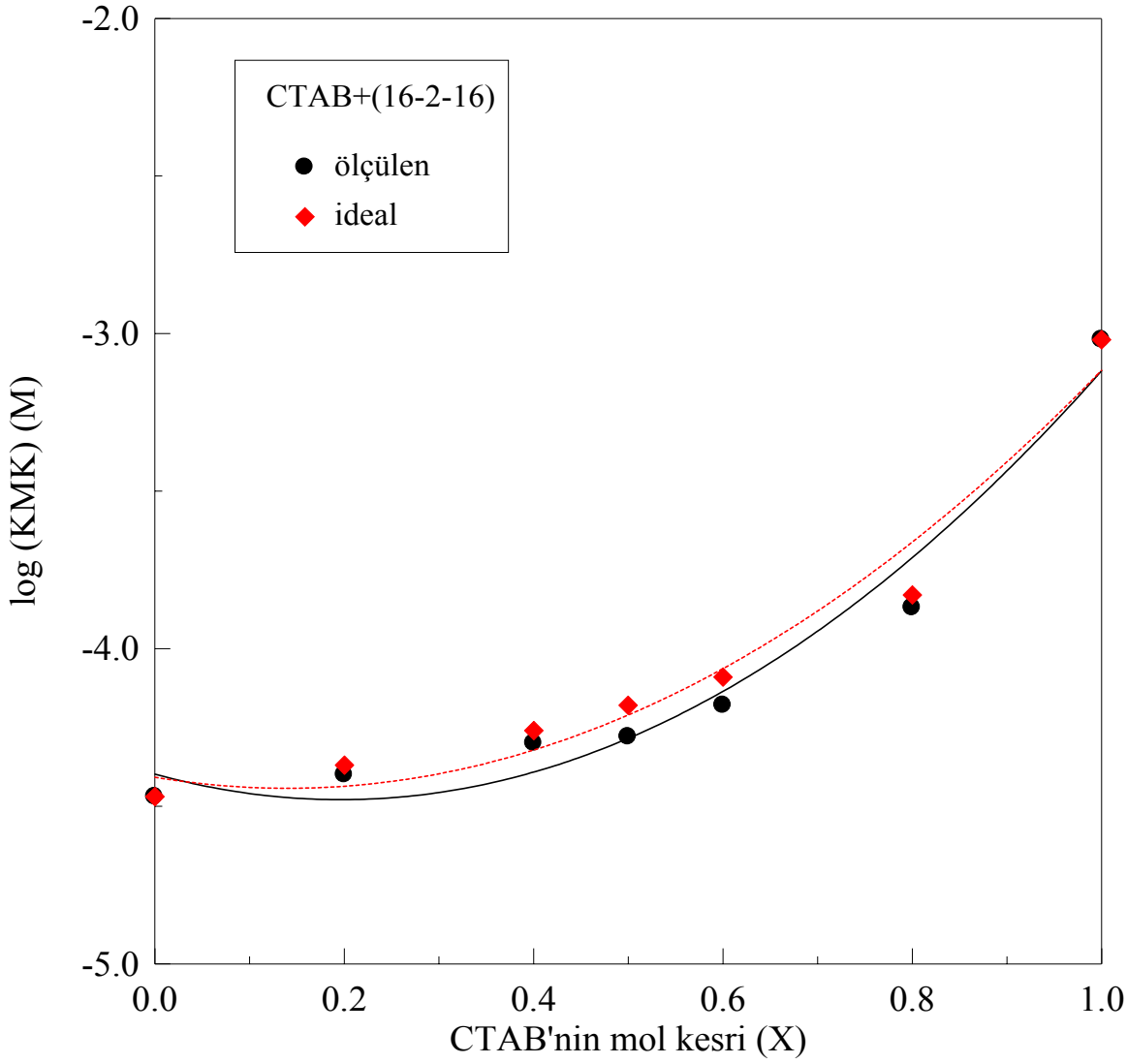
Konsantrasyon (M)	X=0.2	X=0.4	X=0.5	X=0.6	X=0.8
$1.0x10^{-5}$	2.6	3.0	3.7	3.8	5.2
$2.0x10^{-5}$	3.5	3.9	4.3	4.9	5.8
$3.0x10^{-5}$	4.0	4.8	5.0	5.5	6.0
$4.0x10^{-5}$	4.4	5.7	6.4	6.3	6.7
$5.0x10^{-5}$	5.2	6.6	6.7	6.8	7.2
$6.0x10^{-5}$	5.6	6.7	7.3	7.9	8.2
$7.0x10^{-5}$	6.0	7.0	7.4	8.4	8.6
$8.0x10^{-5}$	6.3	7.4	8.0	8.5	8.9
$9.0x10^{-5}$	6.5	7.3	8.2	8.8	9.3
$1.0x10^{-4}$	6.8	7.7	8.5	9.0	9.6
$1.1.x10^{-4}$	7.3	8.0	8.8	9.2	10. 2
$1.2\ x10^{-4}$	7.6	8.2	9.1	9.4	10.8
$1.3x10^{-4}$	8.0	8.5	9.4	9.9	11.6
$1.4x10^{-4}$	-	-	-	-	11.7
$1.5\ x10^{-4}$	-	-	-	-	12.0
$1.6x10^{-4}$	-	-	-	-	12.2
$1.7\ x10^{-4}$	-	-	-	-	12.5

Tablo 4.4.1.1.i (16-2-16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, ölçülen KMK ve hesaplanan ideal KMK değerleri

CTAB'nin Mol Kesri	ÖLÇÜLEN		İDEAL	
	KMK (M)	log KMK	KMK* (M)	log KMK*
0.0	3.37×10^{-5}	-4.47	3.37×10^{-5}	-4.47
0.2	3.98×10^{-5}	-4.40	4.17×10^{-5}	-4.37
0.4	5.01×10^{-5}	-4.30	5.48×10^{-5}	-4.26
0.5	5.24×10^{-5}	-4.28	6.51×10^{-5}	-4.18
0.6	6.60×10^{-5}	-4.18	8.00×10^{-5}	-4.09
0.8	1.34×10^{-4}	-3.87	1.48×10^{-4}	-3.83
1.0	9.50×10^{-4}	-3.02	9.50×10^{-4}	-3.02



Şekil 4.4.1.1. (16-2-16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, toplam surfaktant konsantrasyonuna karşı iletkenlik değişimi



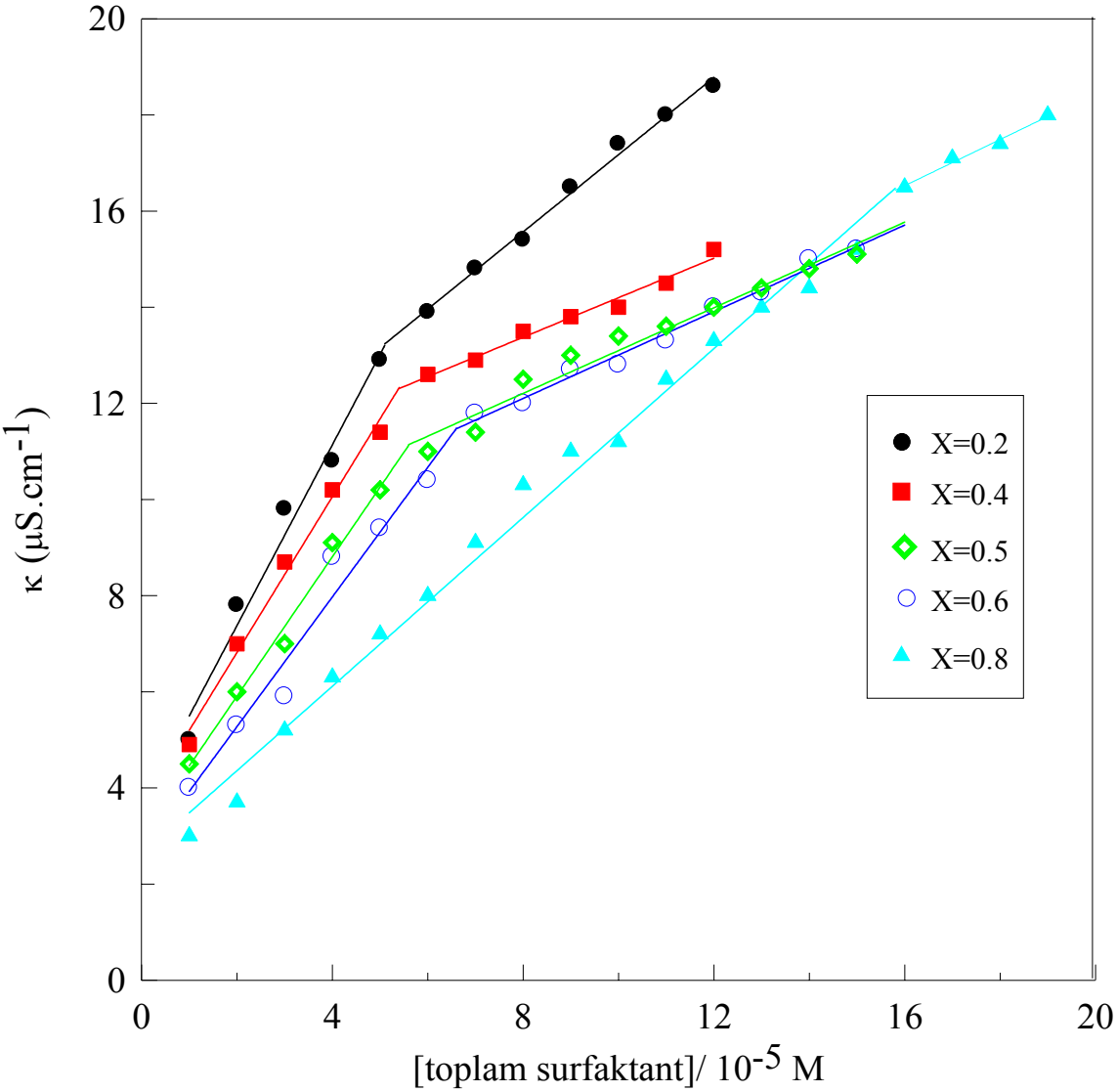
Şekil 4.4.1.1.i. (16-2-16)-CTAB siteminde KMK değişimi

Tablo 4.4.1.2. (16-6-16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, konsantrasyon ve iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

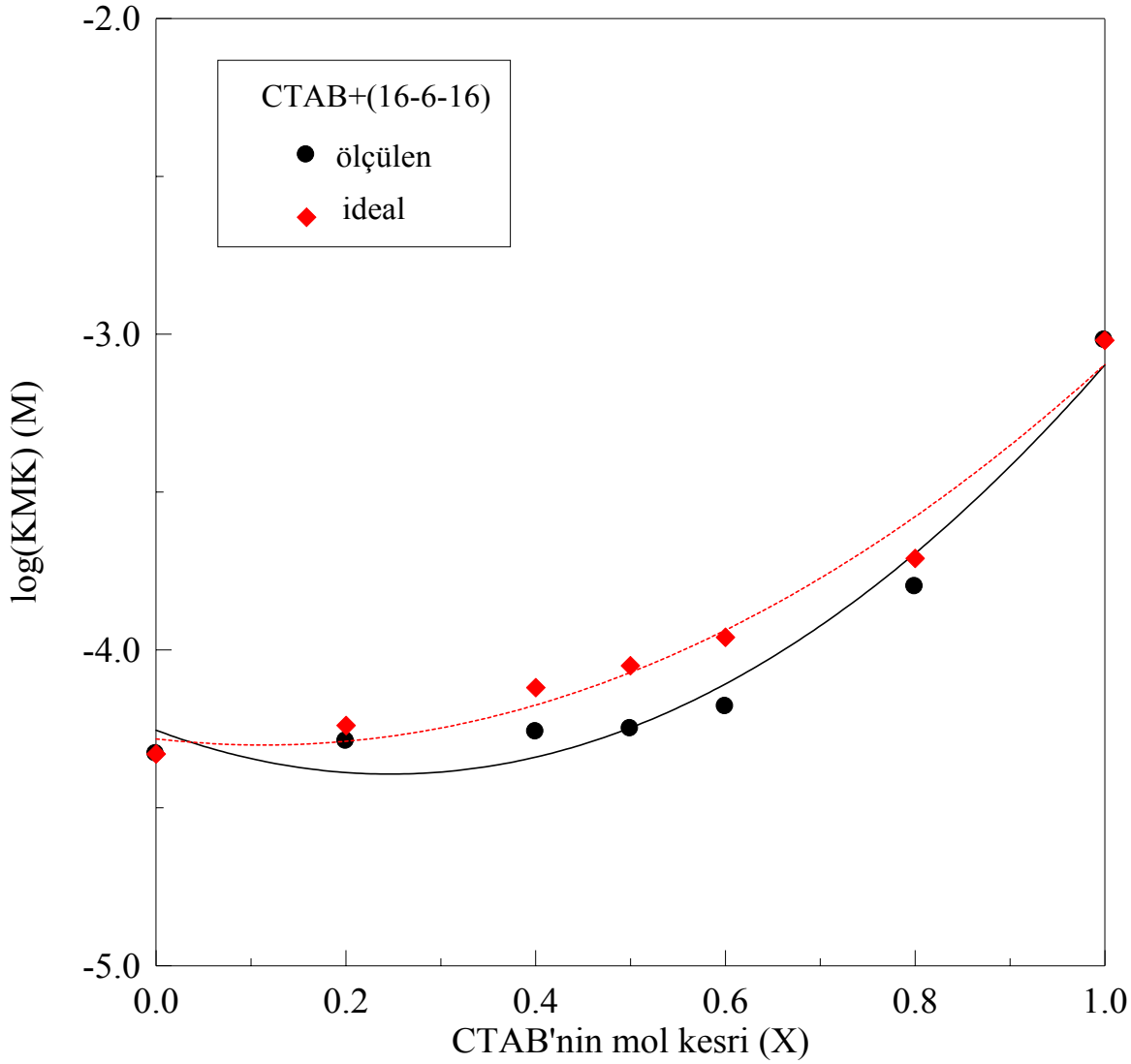
Konsantrasyon (M)	X=0.2	X=0.4	X=0.5	X=0.6	X=0.8
$1.0x10^{-5}$	5.0	4.9	4.5	4.0	3.0
$2.0x10^{-5}$	7.8	7.0	6.0	5.3	3.7
$3.0x10^{-5}$	9.8	8.7	7.0	5.9	5.2
$4.0x10^{-5}$	10.8	10.2	9.1	8.8	6.3
$5.0x10^{-5}$	12.8	11.4	10.2	9.4	7.2
$6.0x10^{-5}$	13.9	12.6	10.9	10.4	8.0
$7.0x10^{-5}$	14.8	12.9	11.4	11.7	9.1
$8.0x10^{-5}$	15.4	13.5	12.5	12.0	10.3
$9.0x10^{-5}$	16.5	13.8	13.0	12.7	11.0
$1.0x10^{-4}$	17.4	14.0	13.4	12.8	11.2
$1.1x10^{-4}$	18.0	14.5	13.6	13.3	12.5
$1.2x10^{-4}$	18.6	15.2	14.0	14.0	13.3
$1.3x10^{-4}$	-	-	14.4	14.3	14.0
$1.4x10^{-4}$	-	-	14.8	15.0	14.4
$1.5x10^{-4}$	-	-	15.1	15.2	15.2
$1.6x10^{-4}$	-	-	-	-	16.5
$1.7x10^{-4}$	-	-	-	-	17.1
$1.8x10^{-4}$	-	-	-	-	17.4
$1.9x10^{-4}$	-	-	-	-	18.0

Tablo 4.4.1.2.i (16-6-16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, ölçülen KMK ve hesaplanan ideal KMK değerleri

CTAB'nin Mol Kesri	ÖLÇÜLEN		İDEAL	
	KMK (M)	log KMK	KMK* (M)	log KMK*
0.0	4.68×10^{-5}	-4.33	4.68×10^{-5}	-4.33
0.2	5.13×10^{-5}	-4.29	5.68×10^{-5}	-4.24
0.4	5.50×10^{-5}	-4.26	7.42×10^{-5}	-4.12
0.5	5.62×10^{-5}	-4.25	8.77×10^{-5}	-4.05
0.6	6.61×10^{-5}	-4.18	1.07×10^{-4}	-3.96
0.8	1.58×10^{-4}	-3.80	1.92×10^{-4}	-3.71
1.0	9.50×10^{-4}	-3.02	9.50×10^{-4}	-3.02



Şekil 4.4.1.2. (16-6-16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, toplam surfaktant konsantrasyonuna karşı iletkenlik değişimi



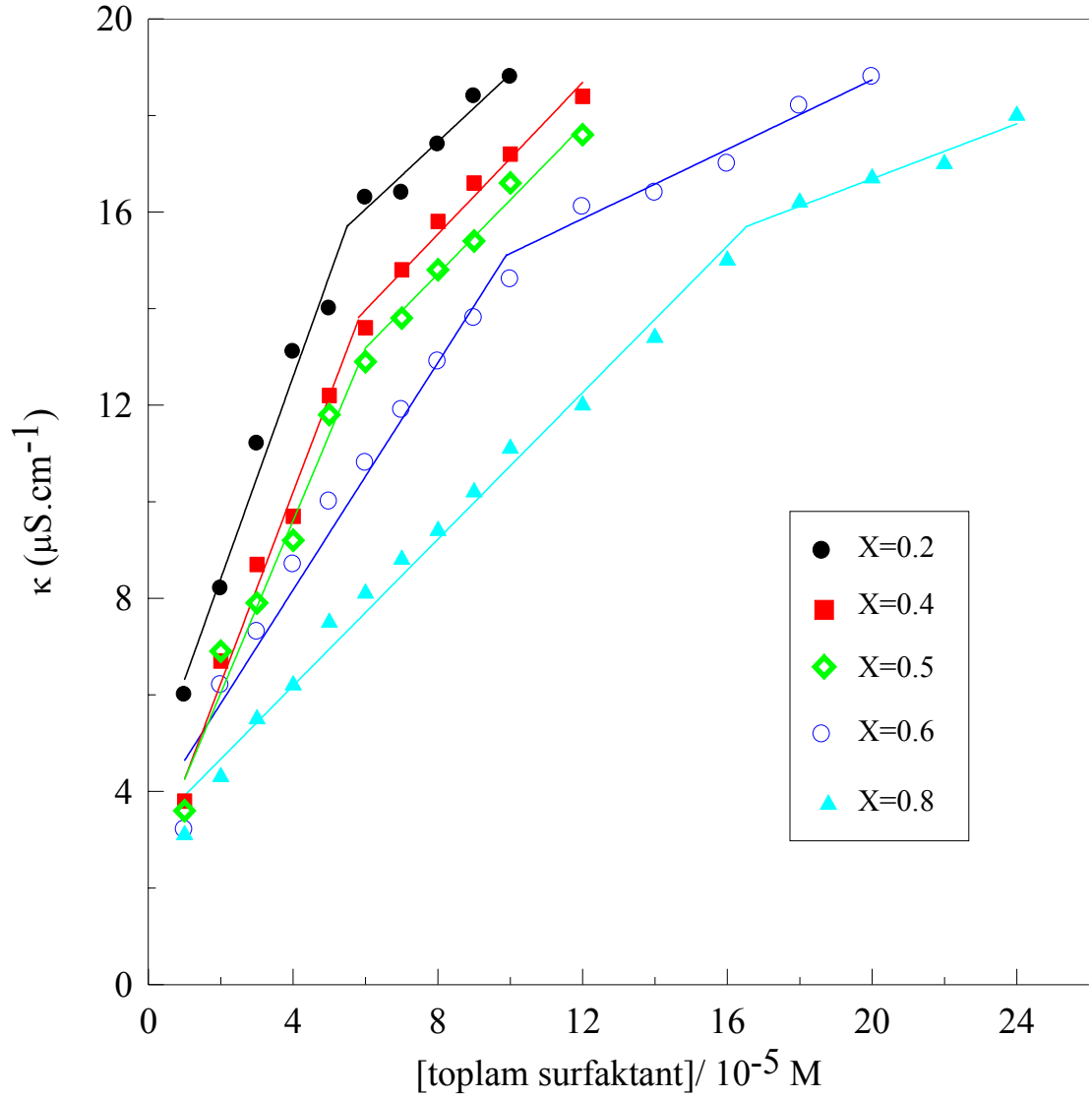
Şekil 4.4.1.2.i. (16-6-16) - CTAB siteminde KMK değişimi

Tablo 4.4.1.3. (16-10-16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, konsantrasyon ve iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

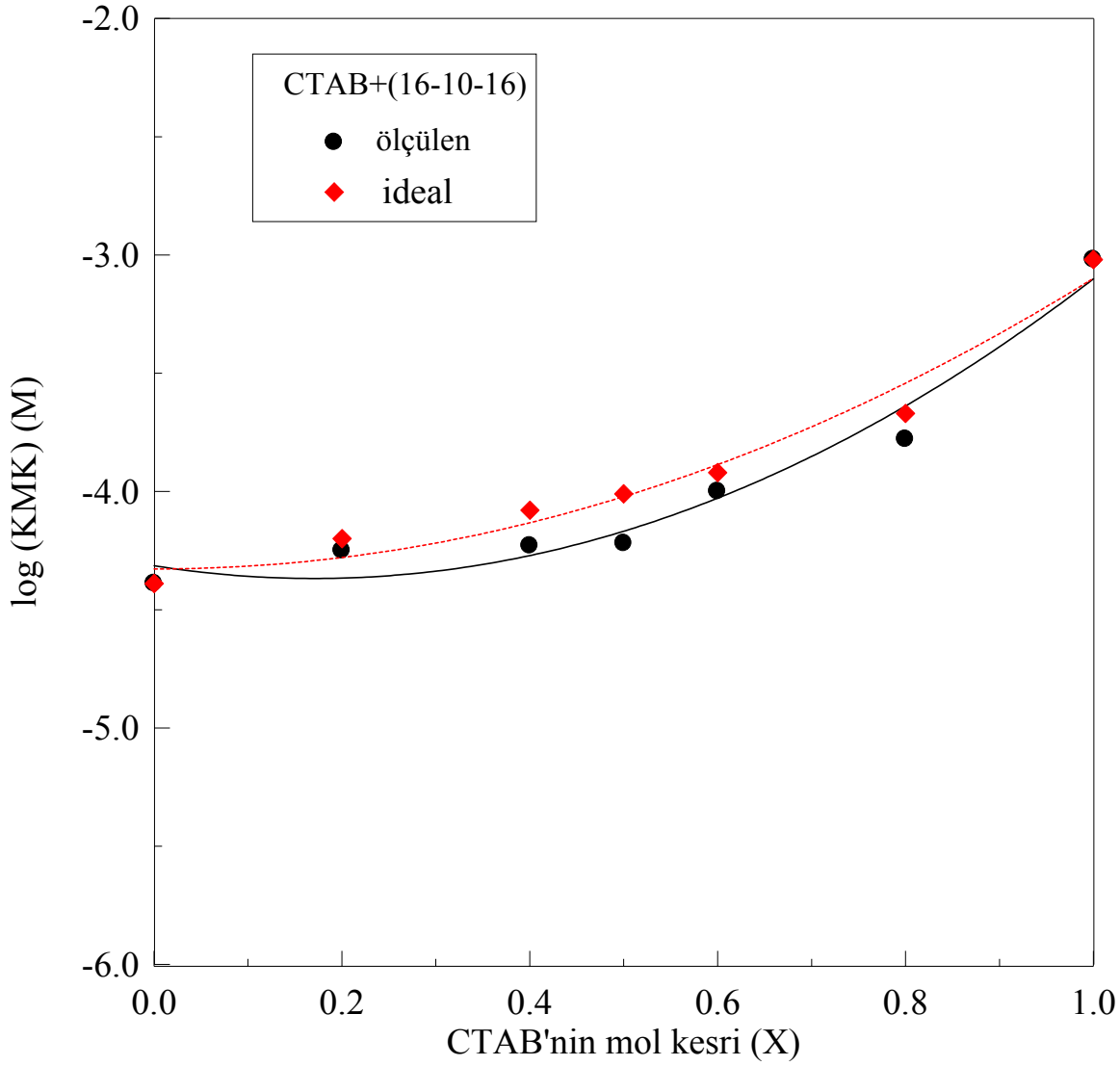
Konsantrasyon (M)	X=0.2	X=0.4	X=0.5	X=0.6	X=0.8
$1.0x10^{-5}$	6.0	3.8	3.6	3.2	3.1
$2.0x10^{-5}$	8.2	6.7	6.9	6.2	4.3
$3.0x10^{-5}$	11.2	8.7	7.9	7.3	5.5
$4.0x10^{-5}$	13.1	9.7	9.2	8.7	6.2
$5.0x10^{-5}$	14.0	12.2	11.8	10.0	7.5
$6.0x10^{-5}$	16.3	13.6	12.9	10.8	8.1
$7.0x10^{-5}$	16.4	14.8	13.8	11.9	8.8
$8.0x10^{-5}$	17.4	15.8	14.8	12.9	9.4
$9.0x10^{-5}$	18.4	16.6	15.4	13.8	10.2
$1.0x10^{-4}$	18.8	17.2	16.6	14.6	11.1
$1.2x10^{-4}$	-	18.4	17.6	16.1	12.0
$1.4x10^{-4}$	-	-	-	16.4	13.4
$1.6x10^{-4}$	-	-	-	17.0	15.0
$1.8x10^{-4}$	-	-	-	18.2	16.2
$2.0x10^{-4}$	-	-	-	18.8	16.7
$2.2x10^{-4}$	-	-	-	-	17.0
$2.4x10^{-4}$	-	-	-	-	18.0

Tablo 4.4.1.3.i. (16-10-16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, ölçülen KMK ve hesaplanan ideal KMK değerleri

CTAB'nin Mol Kesri	ÖLÇÜLEN		İDEAL	
	KMK (M)	log KMK	KMK* (M)	log KMK*
0.0	4.10×10^{-5}	-4.39	4.10×10^{-5}	-4.39
0.2	5.53×10^{-5}	-4.25	5.07×10^{-5}	-4.29
0.4	5.80×10^{-5}	-4.23	6.64×10^{-5}	-4.18
0.5	6.00×10^{-5}	-4.22	7.86×10^{-5}	-4.10
0.6	7.30×10^{-5}	-4.00	9.63×10^{-5}	-4.02
0.8	7.70×10^{-5}	-3.78	1.75×10^{-4}	-3.76
1.0	9.50×10^{-4}	-3.02	9.50×10^{-4}	-3.02



Şekil 4.4.1.3. (16-10-16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, toplam surfaktant konsantrasyonuna karşı iletkenlik değişimi



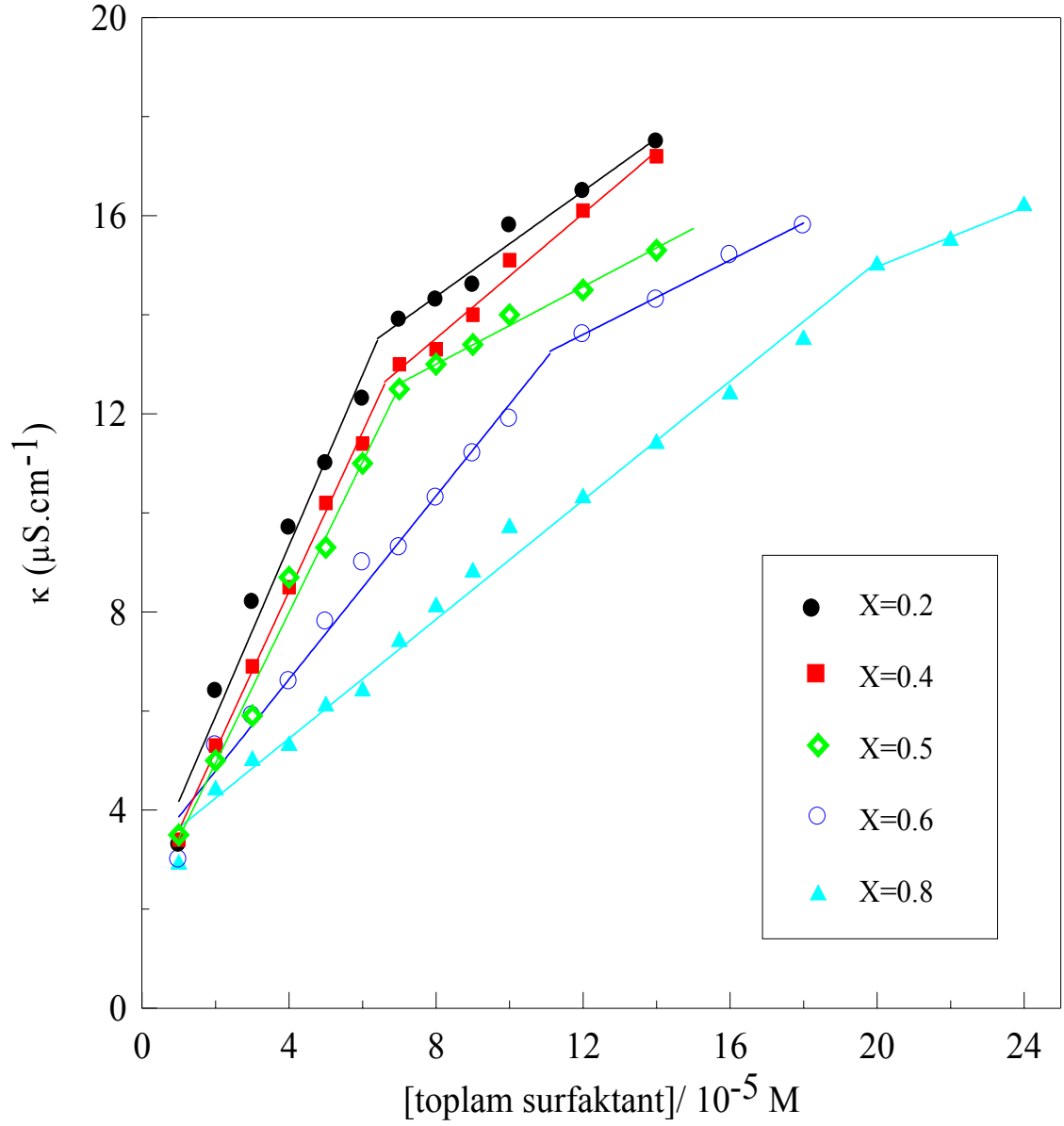
Şekil 4.4.1.3.i. (16-10-16) - CTAB siteminde KMK değişimi

Tablo 4.4.1.4. (16- Ar(8) -16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, konsantrasyon ve iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

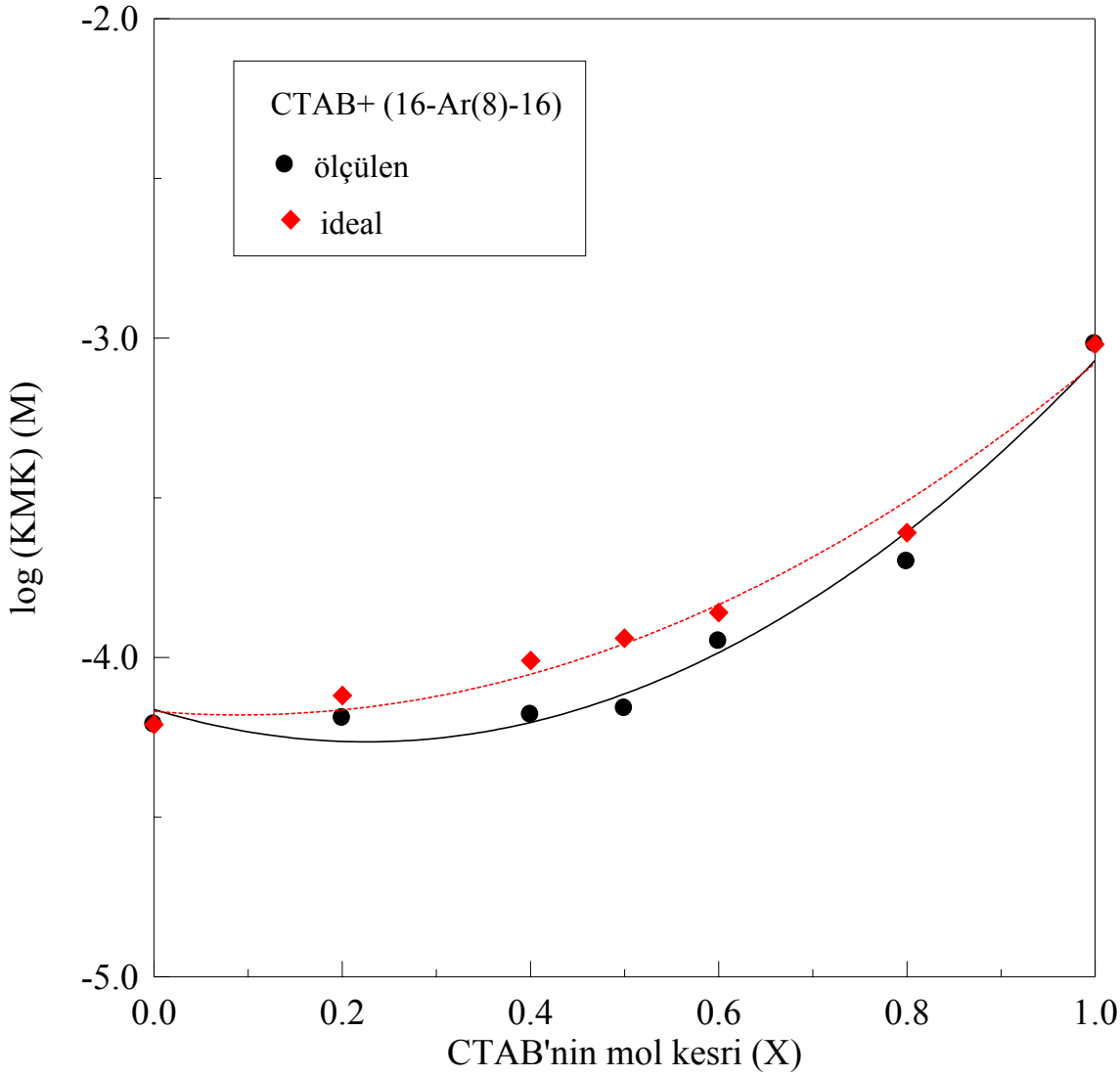
Konsantrasyon (M)	X=0.2	X=0.4	X=0.5	X=0.6	X=0.8
$1.0x10^{-5}$	3.3	3.4	3.5	3.0	2.9
$2.0x10^{-5}$	6.4	5.3	5.0	5.3	4.4
$3.0x10^{-5}$	8.2	6.9	5.9	5.9	5.0
$4.0x10^{-5}$	9.7	8.5	8.7	6.6	5.3
$5.0x10^{-5}$	11.0	10.2	9.3	7.8	6.1
$6.0x10^{-5}$	12.3	11.3	11.0	9.0	6.4
$7.0x10^{-5}$	13.9	13.1	12.5	9.3	7.4
$8.0x10^{-5}$	14.3	13.3	13.0	10.3	8.1
$9.0x10^{-5}$	14.6	13.6	13.4	11.2	8.8
$1.0x10^{-4}$	15.8	15.1	14.0	11.9	9.7
$1.2x10^{-4}$	16.5	16.1	14.5	13.6	10.3
$1.4x10^{-4}$	17.5	17.2	15.3	14.3	11.4
$1.6x10^{-4}$	-	-	-	15.2	12.4
$1.8x10^{-4}$	-	-	-	15.8	13.5
$2.0x10^{-4}$	-	-	-	-	15.0
$2.2x10^{-4}$	-	-	-	-	15.5
$2.4x10^{-4}$	-	-	-	-	16.2

Tablo 4.4.1.4.i. (16- Ar(8) -16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, ölçülen KMK ve hesaplanan ideal KMK değerleri

CTAB'nin Mol Kesri	ÖLÇÜLEN		İDEAL	
	KMK (M)	log KMK	KMK* (M)	log KMK*
0.0	6.10×10^{-5}	-4.21	6.10×10^{-5}	-4.21
0.2	6.40×10^{-5}	-4.19	7.50×10^{-5}	-4.12
0.4	6.60×10^{-5}	-4.18	9.75×10^{-5}	-4.01
0.5	6.91×10^{-5}	-4.16	1.15×10^{-4}	-3.94
0.6	1.11×10^{-4}	-3.95	1.39×10^{-4}	-3.86
0.8	1.98×10^{-4}	-3.70	2.43×10^{-4}	-3.61
1.0	9.50×10^{-4}	-3.02	9.50×10^{-4}	-3.02



Şekil 4.4.1.4. (16-Ar(8)-16) ve CTAB karışımında, CTAB' nin artan mol kesrinde, toplam surfaktant konsantrasyonuna karşı iletkenlik değişimi



Şekil 4.4.1.4.i. . (16-Ar(8)-16) - CTAB siteminde KMK değişim

Tablo 4.4.1.5. Surfaktant karışımının KMK değeri, ideal KMK değeri olan KMK*, CTAB'nin karışımdaki mol kesri X_1 ve β etkileşim parametresi ile $\beta_{ortalama}$ değerleri

Surfaktant Karışımı	CTAB'nin mol kesri	KMK	KMK*	X_1	β	$\bar{\beta}$
16-2-16 + CTAB	**0.0**	3.37×10^{-5}	3.37×10^{-5}	-	-	0.663
	0.2	3.98×10^{-5}	4.17×10^{-5}	0.001	2.177	
	0.4	5.01×10^{-5}	5.48×10^{-5}	0.015	0.444	
	0.5	5.24×10^{-5}	6.51×10^{-5}	0.025	0.332	
	0.6	6.60×10^{-5}	8.00×10^{-5}	0.041	0.227	
	0.8	1.34×10^{-4}	1.48×10^{-4}	0.112	0.136	
	1.0	9.50×10^{-4}	9.50×10^{-4}	-	-	
16-6-16 + CTAB	**0.0**	4.68×10^{-5}	4.68×10^{-5}	-	-	-0.200
	0.2	5.13×10^{-5}	5.68×10^{-5}	0.019	-0.481	
	0.4	5.50×10^{-5}	7.42×10^{-5}	0.039	-0.240	
	0.5	5.62×10^{-5}	8.77×10^{-5}	0.0053	-0.154	
	0.6	6.61×10^{-5}	1.07×10^{-4}	0.075	-0.122	
	0.8	1.58×10^{-4}	1.92×10^{-4}	0.167	-0.046	
	1.0	9.50×10^{-4}	9.50×10^{-4}	-	-	
16-10-16 + CTAB	**0.0**	4.10×10^{-5}	4.10×10^{-5}	-	-	0.668
	0.2	5.53×10^{-5}	5.07×10^{-5}	0.001	2.373	
	0.4	5.80×10^{-5}	6.64×10^{-5}	0.019	0.401	
	0.5	6.00×10^{-5}	7.86×10^{-5}	0.032	0.274	
	0.6	7.30×10^{-5}	9.63×10^{-5}	0.051	0.196	
	0.8	7.70×10^{-5}	1.75×10^{-4}	0.137	0.098	
	1.0	9.50×10^{-4}	9.50×10^{-4}	-	-	
16-Ar(8)-16 + CTAB	**0.0**	6.10×10^{-5}	6.10×10^{-5}	-	-	0.317
	0.2	6.40×10^{-5}	7.50×10^{-5}	0.007	0.825	
	0.4	6.60×10^{-5}	9.75×10^{-5}	0.031	0.299	
	0.5	6.91×10^{-5}	1.15×10^{-4}	0.048	0.256	
	0.6	1.11×10^{-4}	1.39×10^{-4}	0.079	0.124	
	0.8	1.98×10^{-4}	2.43×10^{-4}	0.194	0.082	
	1.0	9.50×10^{-4}	9.50×10^{-4}	-	-	

4.4.2. KATYONİK GEMİNİ SURFAKTANTLAR İLE NON-İYONİK SURFAKTANT (Triton X-100, Brij-35)' IN ETKİLEŞİMİ

Non-iyonik surfaktant olan Triton X-100 ve Brij-35' in her biri ayrı ayrı katyonik gemini surfaktant olan (12-2-12) ile etkileştirilerek kondüktometrik olarak incelenmiştir. Daha sonra aynı inceleme yine bir katyonik gemini surfaktant olan (16-2-16) ile yapılmıştır.

Katyonik gemini surafktantın ve non-iyonik surfaktantın KMK' ları göz önünde bulundurularak aynı molar konsantrasyonlarda çözeltiler hazırlanılmış ve non-iyonik surfaktantın artan mol kesrine göre karıştırılmıştır. Bu karışımlar vortex ile iyice karıştırılıp ardından manyetik karıştırıcı - ısıtıcı yardımıyla 30 ^{0}C' de termal dengeye getirilmesiyle konduktometrik yöntem ile ölçülmüştür. Toplam karışım konsantrasyonuna karşı iletkenlik değerleri Tablo 4.4.2.1-4' de verilmiştir. Bu değerler ile çizilen grafikler Şekil 4.4.2.1-4' de verilmiştir.

Şekil 4.4.2.1-4'den yararlanarak farklı mol kesirlerindeki KMK değerleri ve ideal KMK değerleri (KMK*) bulunmuştur. İdeal KMK hesabı için;

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

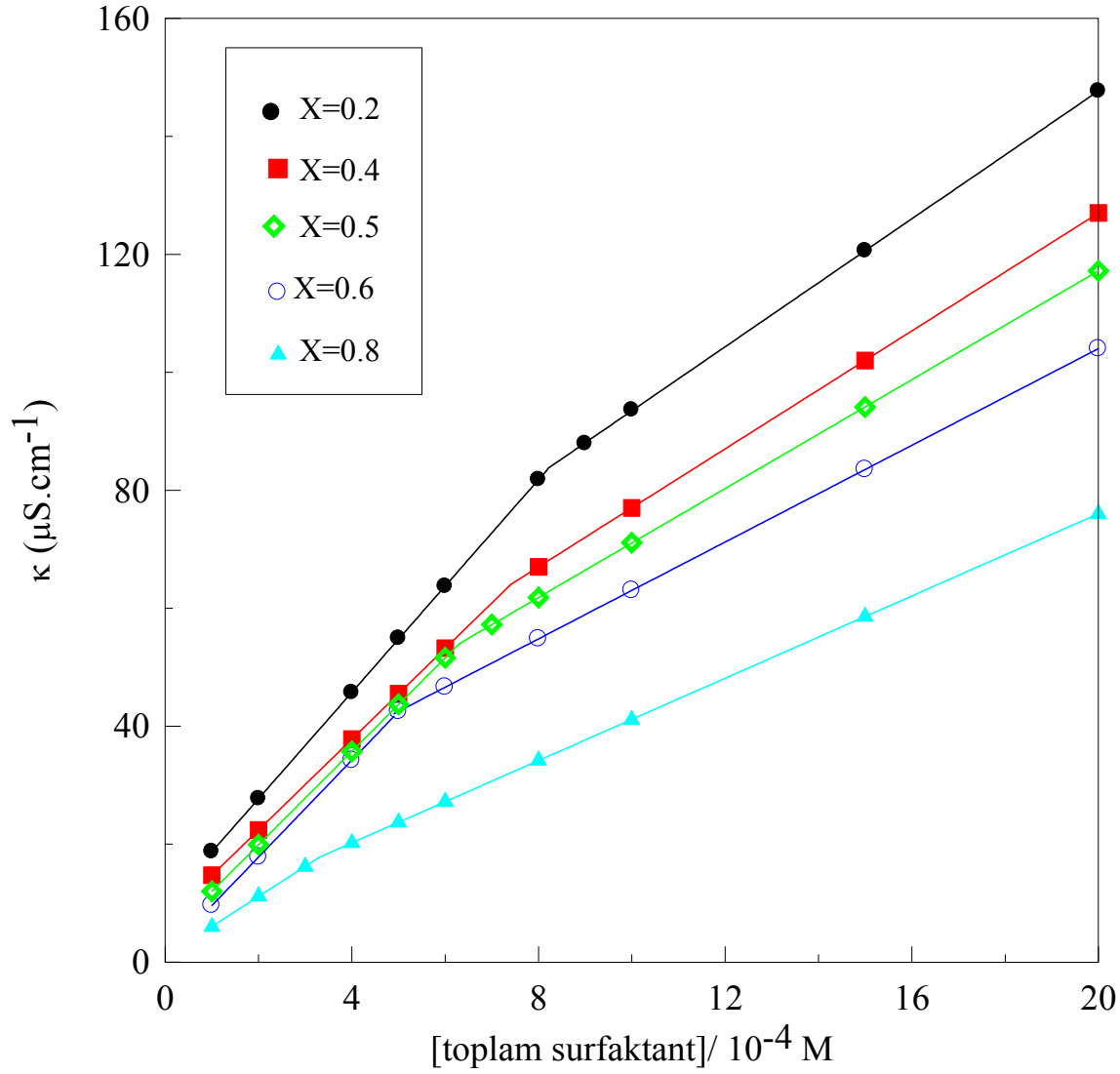
kullanılmıştır. Katyonik gemini surfaktant – non-iyonik surfaktant karışımı için non-iyonik surfaktant' ın artan mol kesri ile ölçülen Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK) değerleri ve hesaplanan ideal KMK değerleri Tablo 4.4.2.1-4(i)'de verilmiştir. Bu değerler ile çizilen grafikler Şekil 4.4.2.1-4(i)' de verilmiştir.

Tablo 4.4.2.1. (12-2-12) ve Triton X-100 karışımında, Triton X-100' un artan mol kesrinde, konsantrasyon ve iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

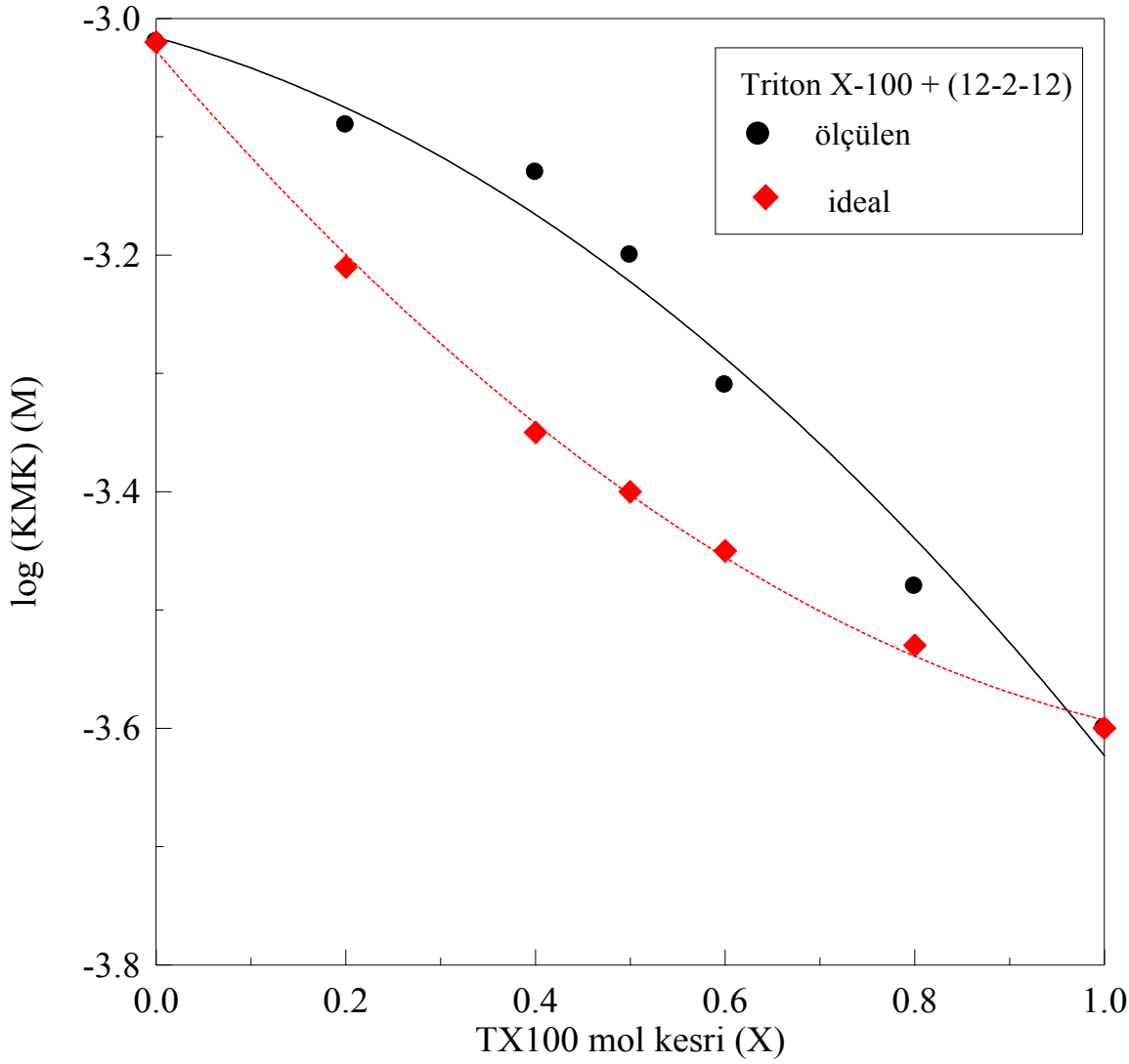
Konsantrasyon (M)	X=0.2	X=0.4	X=0.5	X=0.6	X=0.8
1.0×10^{-4}	18.7	14.7	12.0	9.6	6.0
2.0×10^{-4}	27.7	22.4	19.9	17.8	11.2
3.0×10^{-4}	36.7	30.1	27.8	26.0	16.2
4.0×10^{-4}	45.7	37.8	35.7	34.2	20.2
5.0×10^{-4}	54.9	45.5	43.7	42.5	23.7
6.0×10^{-4}	63.7	53.2	51.6	46.6	27.2
7.0×10^{-4}	72.8	60.1	57.2	50.7	30.6
8.0×10^{-4}	81.8	67.0	61.8	54.8	34.2
9.0×10^{-4}	87.9	72.0	66.5	58.9	37.7
1.0×10^{-3}	93.6	77.0	71.1	63.0	41.1
1.5×10^{-3}	120.6	102.0	94.1	83.5	58.6
2.0×10^{-3}	147.7	127.0	117.2	104.0	76.0

Tablo 4.4.2.1.i. (12-2-12) ve Triton X-100 karışımında, Triton X-100' un artan mol kesrinde, ölçülen KMK ve hesaplanan ideal KMK değerleri

TRITON X-100'in Mol Kesri	ÖLÇÜLEN		İDEAL	
	KMK (M)	log KMK	KMK* (M)	log KMK*
0.0	9.60×10^{-4}	-3.02	9.60×10^{-4}	-3.02
0.2	8.20×10^{-4}	-3.09	6.12×10^{-4}	-3.21
0.4	7.40×10^{-4}	-3.13	4.49×10^{-4}	-3.35
0.5	6.30×10^{-4}	-3.20	3.97×10^{-4}	-3.40
0.6	4.90×10^{-4}	-3,31	3.55×10^{-4}	-3.45
0.8	3.30×10^{-4}	-3.48	2.93×10^{-4}	-3.53
1.0	2.50×10^{-4}	-3.60	2.50×10^{-4}	-3.60



Şekil 4.4.2.1. (12-2-12) ve Triton X-100 karışımında, TritonX100' un artan mol kesrinde, toplam surfaktant konsantrasyonuna karşı iletkenlik değişimi



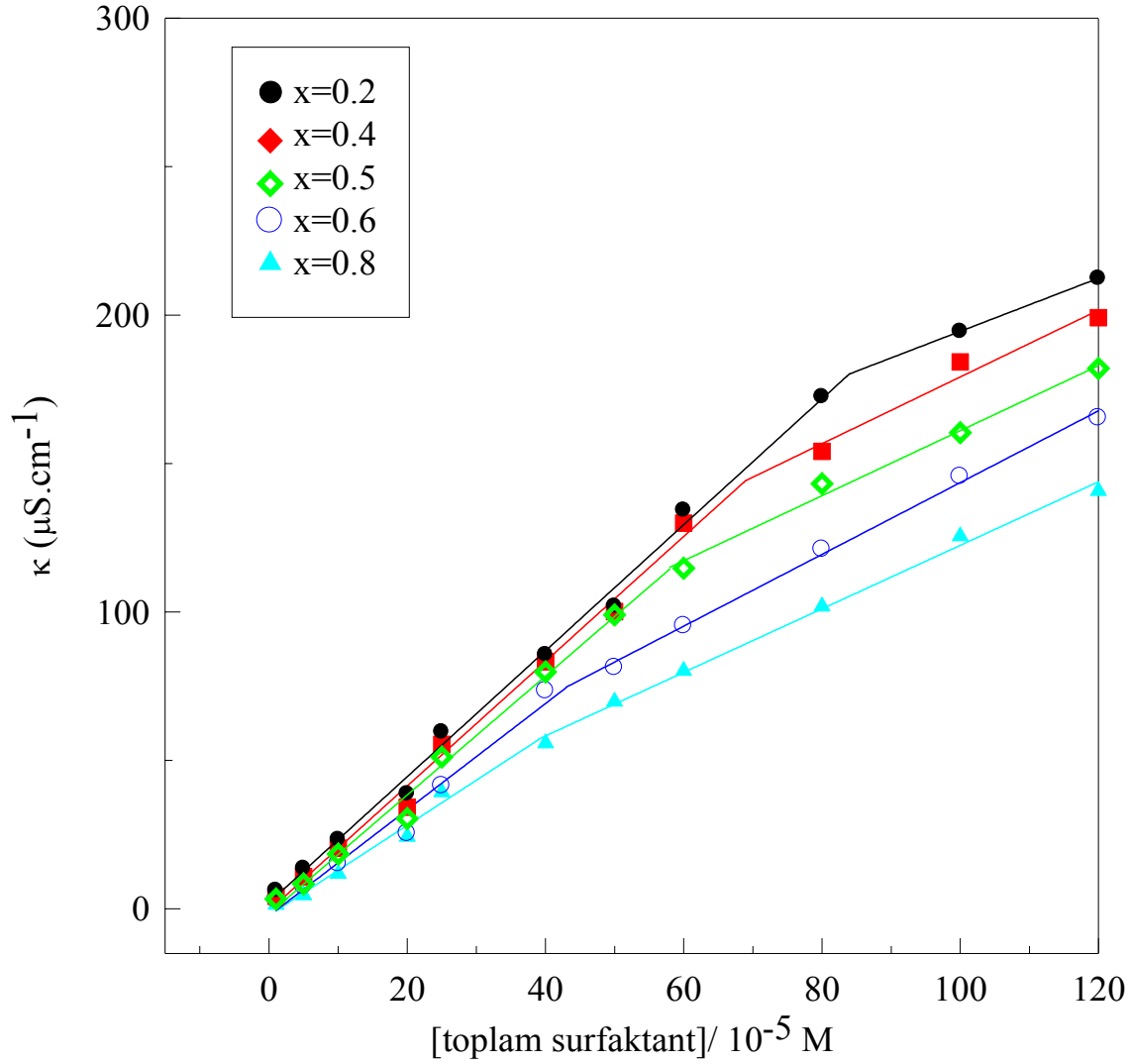
Şekil 4.4.2.1.i. (12-2-12) – Triton X-100 siteminde KMK değişimi

Tablo 4.4.2.2. (12-2-12) ve Brij35 karışımında, Brij35' in artan mol kesrinde, konsantrasyon ve iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

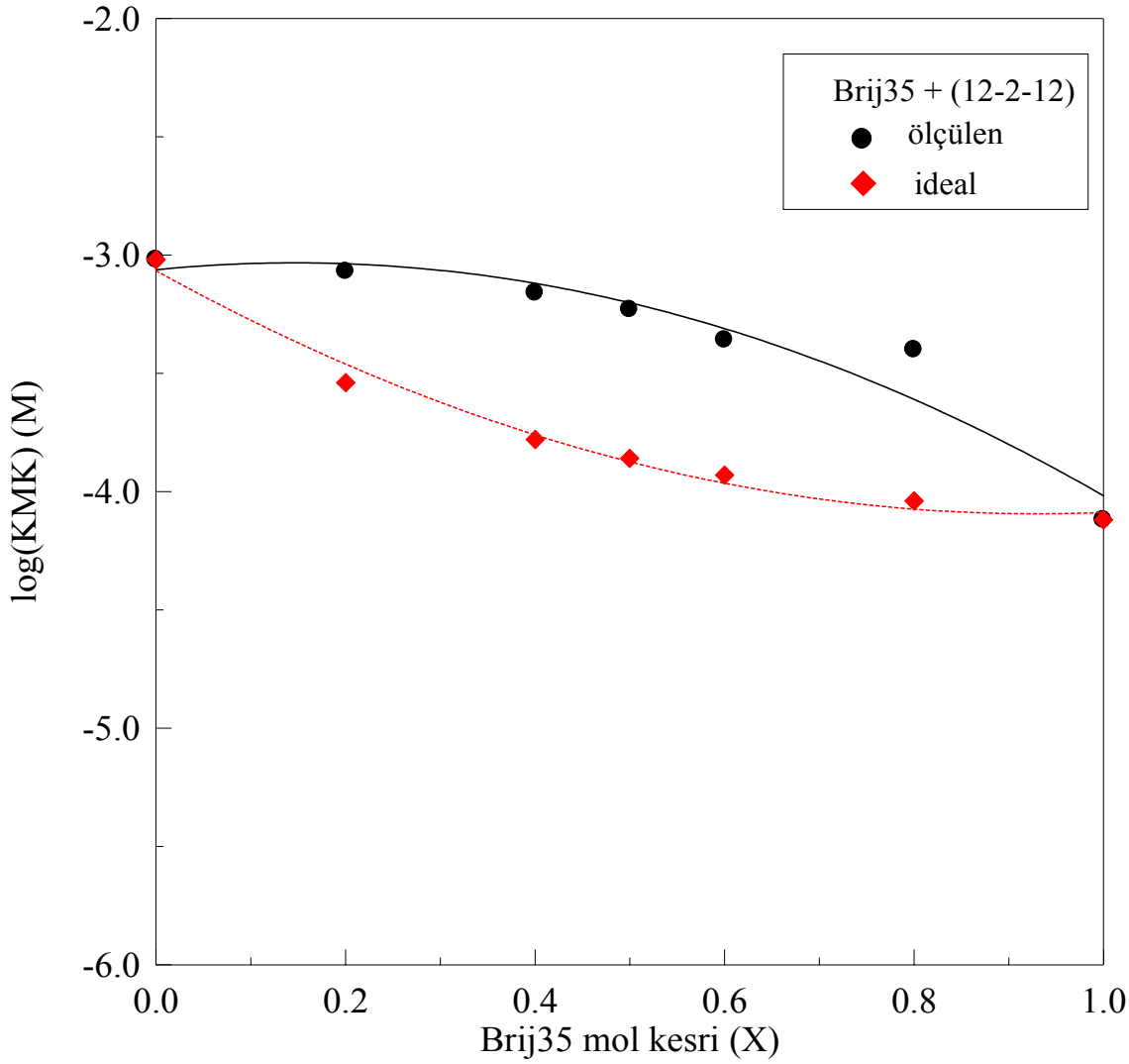
Konsantrasyon (M)	X=0.2	X=0.4	X=0.5	X=0.6	X=0.8
1.0×10^{-5}	6.2	4.2	3.3	3.1	1.4
5.0×10^{-5}	13.6	10.8	8.4	7.6	4.6
1.0×10^{-4}	23.4	20.4	18.4	15.2	11.8
2.0×10^{-4}	38.8	34.2	30.4	25.4	24.3
2.5×10^{-4}	59.6	55.4	51.1	41.5	39.3
4.0×10^{-4}	85.6	83.2	79.8	73.5	55.8
5.0×10^{-4}	101.9	100.1	99.0	81.3	69.8
6.0×10^{-4}	134.3	129.9	114.7	95.4	80.2
8.0×10^{-4}	172.5	154.1	143.2	121.1	101.9
1.0×10^{-3}	194.5	184.2	160.4	145.7	125.5
1.2×10^{-3}	212.4	199.1	182.0	165.4	140.8

Tablo 4.4.2.2.i. (12-2-12) ve Brij35 karışımında, Brij35' in artan mol kesrinde, ölçülen KMK ve hesaplanan ideal KMK değerleri

Brij35'in Mol Kesri	ÖLÇÜLEN		İDEAL	
	KMK (M)	log KMK	KMK* (M)	log KMK*
0.0	9.60×10^{-4}	-3.02	9.60×10^{-4}	-3.02
0.2	8.40×10^{-4}	-3.07	2.86×10^{-4}	-3.54
0.4	6.90×10^{-4}	-3.16	1.68×10^{-4}	-3.78
0.5	5.80×10^{-4}	-3.23	1.39×10^{-4}	-3.86
0.6	4.30×10^{-4}	-3.36	1.19×10^{-4}	-3.93
0.8	3.90×10^{-4}	-3.40	9.20×10^{-5}	-4.04
1.0	7.50×10^{-5}	-4.12	7.50×10^{-5}	-4.12



Şekil 4.4.2.2. (12-2-12) ve Brij35 karışımında, Brij35' in artan mol kesrinde, toplam surfaktant konsantrasyonuna karşı iletkenlik değişimi



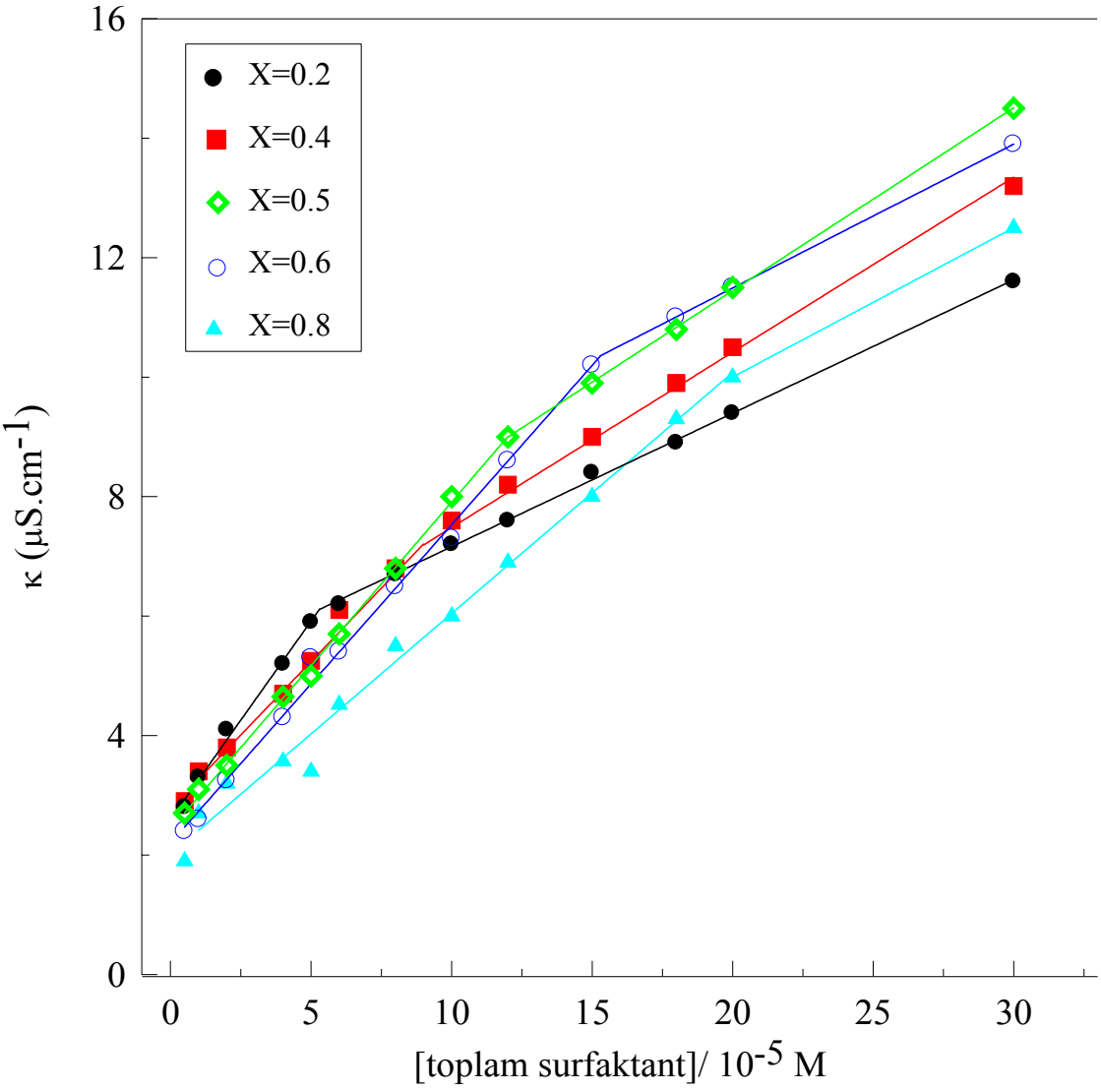
Şekil 4.4.2.2.i. (12-2-12) – Brij35 siteminde KMK değişim

Tablo 4.4.2.3. (16-2-16) ve Triton X-100 karışımında, TritonX100' un artan mol kesrinde, konsantrasyon ve iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

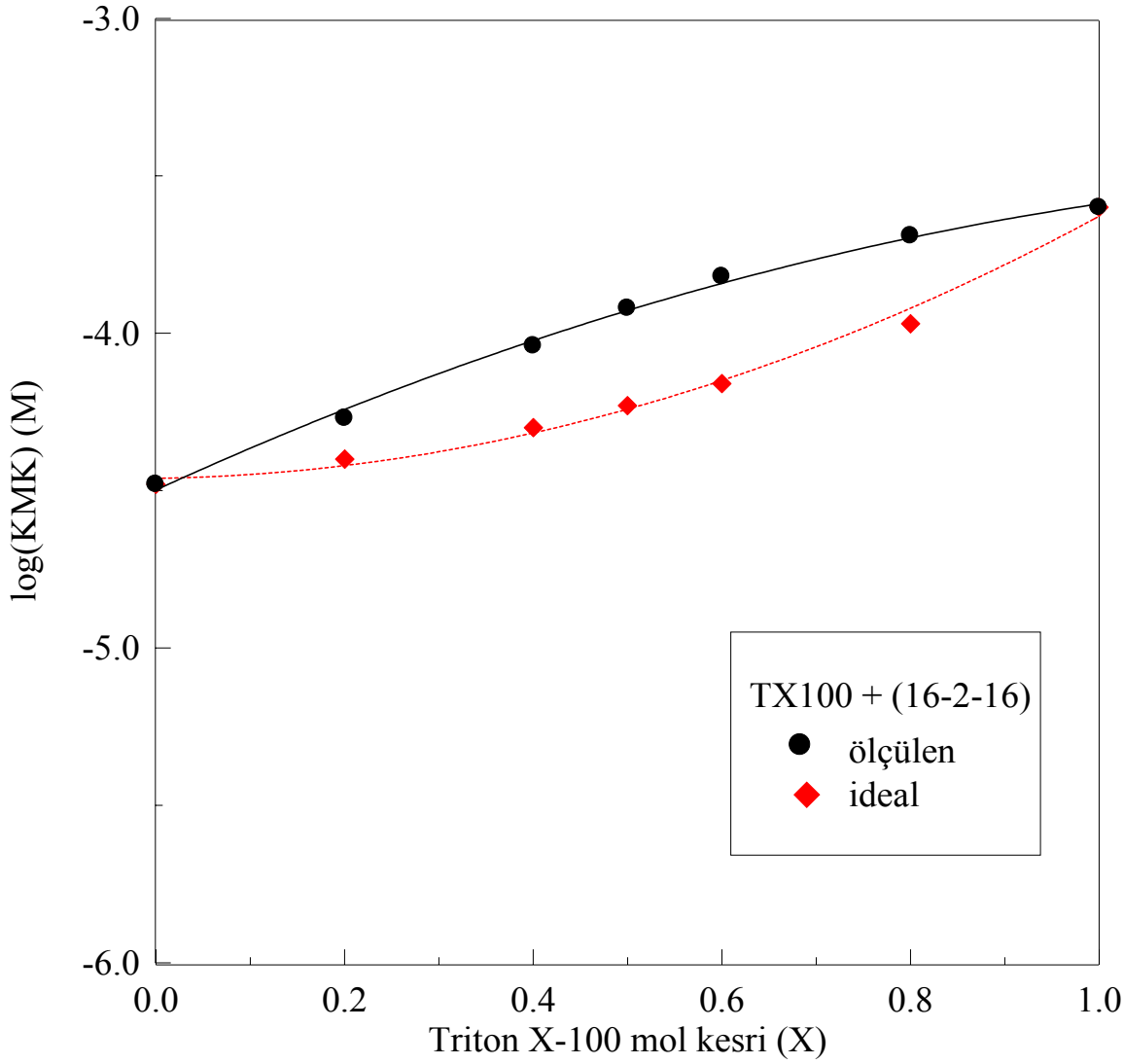
Konsantrasyon (M)	X=0.2	X=0.4	X=0.5	X=0.6	X=0.8
5.0×10^{-6}	2.8	2.9	2.7	2.4	1.9
1.0×10^{-5}	3.3	3.4	3.1	2.6	2.7
2.0×10^{-5}	4.1	3.8	3.5	3.3	3.2
4.0×10^{-5}	5.2	4.7	4.7	4.3	3.6
5.0×10^{-5}	5.9	5.3	5.0	5.3	3.4
6.0×10^{-5}	6.2	6.1	5.7	5.4	4.5
8.0×10^{-5}	6.7	6.8	6.8	6.5	5.5
1.0×10^{-4}	7.2	7.6	8.0	7.3	6.0
1.2×10^{-4}	7.6	8.2	9.0	8.6	6.9
1.5×10^{-4}	8.4	9.0	9.9	10.2	8.0
1.8×10^{-4}	8.9	9.9	10.8	11.0	9.3
2.0×10^{-4}	9.4	10.5	11.5	11.5	10.0
3.0×10^{-4}	11.6	13.2	14.5	13.9	12.5

Tablo 4.4.2.3.i. (16-2-16) ve TritonX100 karışımında, TritonX100' un artan mol kesrinde, ölçülen KMK ve hesaplanan ideal KMK değerleri

Triton X-100'in Mol Kesri	ÖLÇÜLEN		İDEAL	
	KMK (M)	log KMK	KMK* (M)	log KMK*
0.0	3.30×10^{-5}	-4.48	3.30×10^{-5}	-4.48
0.2	5.30×10^{-5}	-4.27	3.99×10^{-5}	-4.40
0.4	9.00×10^{-5}	-4.04	5.06×10^{-5}	-4.30
0.5	1.20×10^{-4}	-3.92	5.83×10^{-5}	-4.23
0.6	1.50×10^{-4}	-3.82	6.89×10^{-5}	-4.16
0.8	2.00×10^{-4}	-3.69	1.08×10^{-4}	-3.97
1.0	2.50×10^{-4}	-3.60	2.50×10^{-4}	-3.60



Şekil 4.4.2.3. (16-2-16) ve Triton X-100 karışımında, Triton X-100' un artan mol kesrinde, toplam surfaktant konsantrasyonuna karşı iletkenlik değişimi



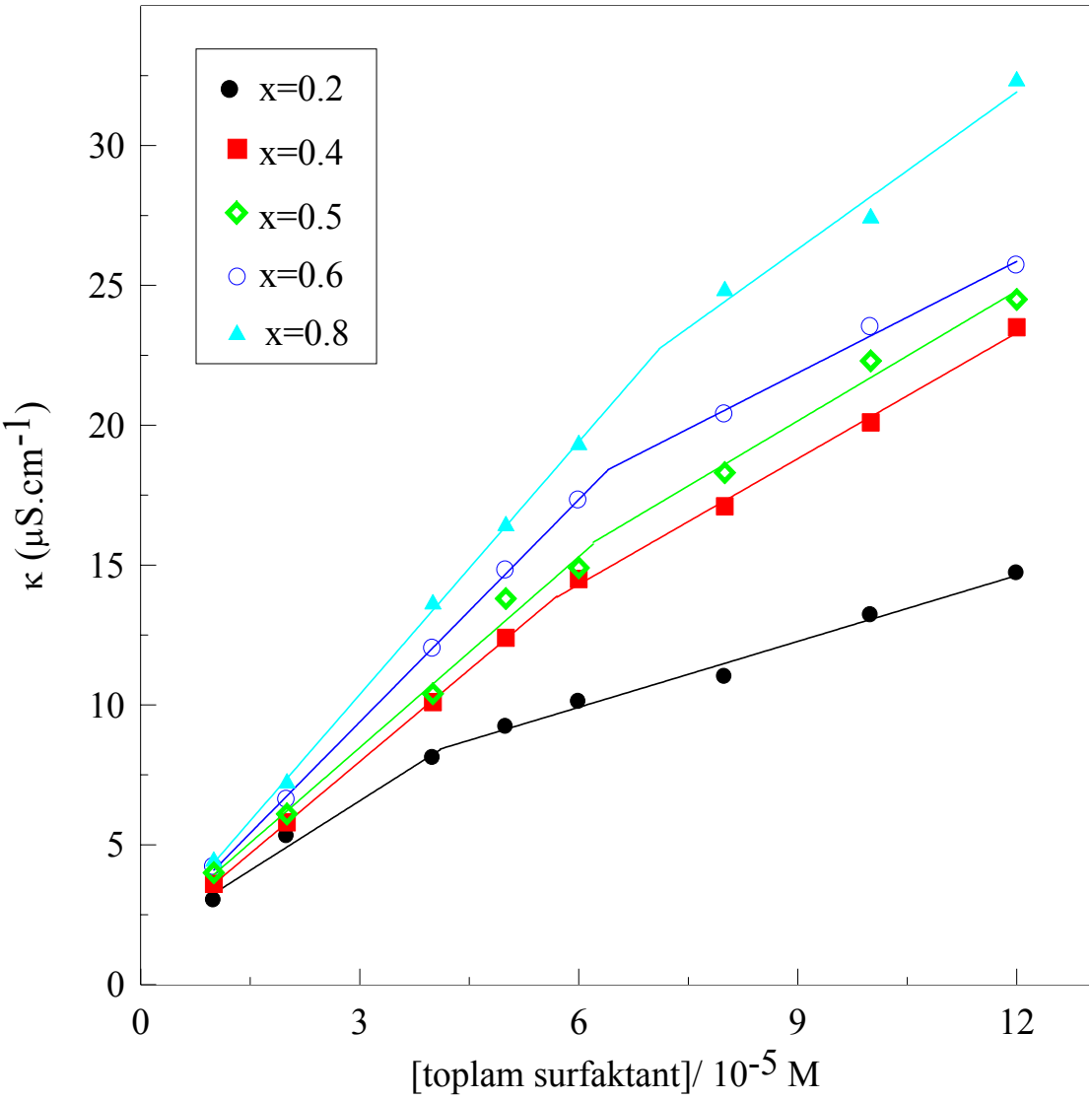
Şekil 4.4.2.3.i. . (16-2-16) – Triton X-100 siteminde KMK değişimi

Tablo 4.4.2.4. (16-2-16) ve Brij35 karışımında, Brij35' in artan mol kesrinde, konsantrasyon ve iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

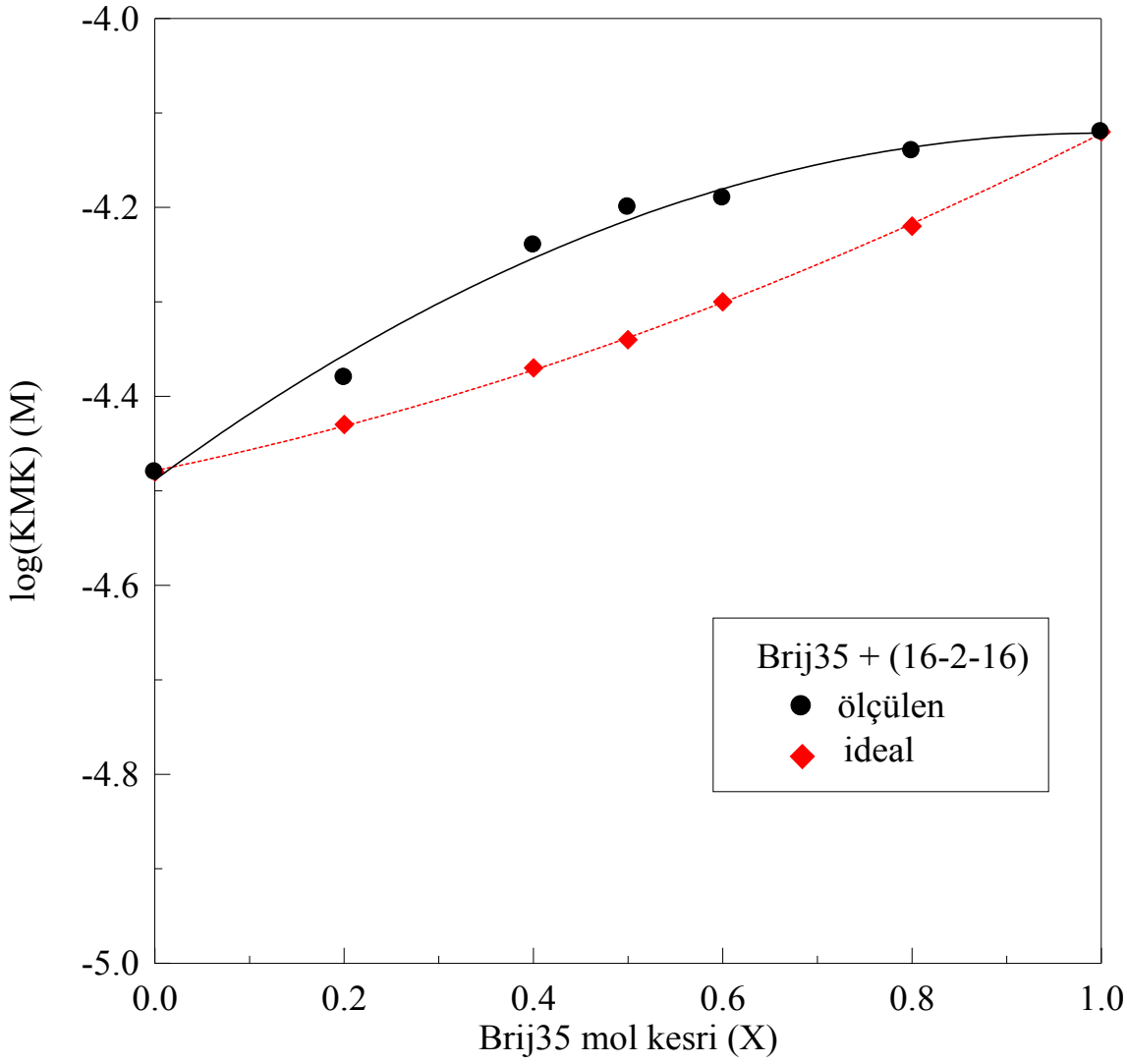
Konsantrasyon (M)	X=0.2	X=0.4	X=0.5	X=0.6	X=0.8
1.0×10^{-5}	3.0	3.6	4.0	4.2	4.4
2.0×10^{-5}	5.3	5.8	6.1	6.6	7.2
4.0×10^{-5}	8.1	10.1	10.4	12.0	13.6
5.0×10^{-5}	9.2	12.4	13.8	14.8	16.4
6.0×10^{-5}	10.1	14.5	14.9	17.3	19.3
8.0×10^{-5}	11.0	17.1	18.3	20.4	24.8
1.0×10^{-4}	13.2	20.1	22.3	23.5	27.4
1.2×10^{-4}	14.7	23.5	24.5	25.7	32.3

Tablo 4.4.2.4.i. (16-2-16) ve Brij35 karışımında, Brij35' in artan mol kesrinde, ölçülen KMK ve hesaplanan ideal KMK değerleri

Brij35'in Mol Kesri	ÖLÇÜLEN		İDEAL	
	KMK (M)	log KMK	KMK* (M)	log KMK*
0.0	3.30×10^{-5}	-4.48	3.30×10^{-5}	-4.48
0.2	4.10×10^{-5}	-4.38	3.72×10^{-5}	-4.43
0.4	5.70×10^{-5}	-4.24	4.25×10^{-5}	-4.37
0.5	6.20×10^{-5}	-4.20	4.58×10^{-5}	-4.34
0.6	6.40×10^{-5}	-4.19	4.97×10^{-5}	-4.30
0.8	7.10×10^{-5}	-4.14	5.98×10^{-5}	-4.22
1.0	7.50×10^{-5}	-4.12	7.50×10^{-5}	-4.12



Şekil 4.4.2.4. (16-2-16) ve Brij35 karışımında, Brij35' in artan mol kesrinde, toplam surfaktant konsantrasyonuna karşı iletkenlik değişimi



Şekil 4.4.2.4.i. . (16-2-16) – Brij35 siteminde KMK değişimi

Tablo 4.4.2.5 Surfaktant karışımının artan non-iyonik surfaktant mol kesrinde KMK değeri, ideal KMK değeri olan KMK*, non-iyonik surfaktantın karışımdaki mol kesri X_1 ve β etkileşim parametresi ile $\beta_{ortalama}$ değerleri

Surfaktant Karışımı	Mol Kesri	KMK	KMK*	X_1	β	$\bar{\beta}$
12-2-12 + Triton X-100	**0.0**	9.60×10^{-4}	9.60×10^{-4}	-	-	0.583
	0.2	8.20×10^{-4}	6.12×10^{-4}	0.480	0.073	
	0.4	7.40×10^{-4}	4.49×10^{-4}	0.709	0.156	
	0.5	6.30×10^{-4}	3.97×10^{-4}	0.784	0.272	
	0.6	4.90×10^{-4}	3.55×10^{-4}	0.843	0.431	
	0.8	3.30×10^{-4}	2.93×10^{-4}	0.928	1.985	
	1.0	2.50×10^{-4}	2.50×10^{-4}	-	-	
12-2-12 + Brij35	**0.0**	9.60×10^{-4}	9.60×10^{-4}	-	-	3.584
	0.2	8.40×10^{-4}	2.86×10^{-4}	0.753	0.209	
	0.4	6.90×10^{-4}	1.68×10^{-4}	0.886	0.864	
	0.5	5.80×10^{-4}	1.39×10^{-4}	0.917	1.522	
	0.6	4.30×10^{-4}	1.19×10^{-4}	0.942	3.139	
	0.8	3.90×10^{-4}	9.20×10^{-5}	0.972	12.189	
	1.0	7.50×10^{-5}	7.50×10^{-5}	-	-	
16-2-16 + Triton X-100	**0.0**	3.30×10^{-5}	3.30×10^{-5}	-	-	0.151
	0.2	5.30×10^{-5}	3.99×10^{-5}	0.023	0.343	
	0.4	9.00×10^{-5}	5.06×10^{-5}	0.071	0.152	
	0.5	1.20×10^{-4}	5.83×10^{-5}	0.107	0.108	
	0.6	1.50×10^{-4}	6.89×10^{-5}	0.155	0.091	
	0.8	2.00×10^{-4}	1.08×10^{-4}	0.336	0.063	
	1.0	2.50×10^{-4}	2.50×10^{-4}	-	-	
16-2-16 + Brij35	**0.0**	3.30×10^{-5}	3.30×10^{-5}	-	-	0.087
	0.2	4.10×10^{-5}	3.72×10^{-5}	0.089	0.131	
	0.4	5.70×10^{-5}	4.25×10^{-5}	0.218	0.064	
	0.5	6.20×10^{-5}	4.58×10^{-5}	0.296	0.062	
	0.6	6.40×10^{-5}	4.97×10^{-5}	0.388	0.065	
	0.8	7.10×10^{-5}	5.98×10^{-5}	0.628	0.113	
	1.0	7.50×10^{-5}	7.50×10^{-5}	-	-	

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMALAR

Tablo 4.1.1.'de saf 10-2-10 surfaktant çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda 20 ^{0}C'den 50 ^{0}C'ye kadar 7 farklı sıcaklıkta konduktometre ile ölçülen iletkenlikleri verildi. Tablodaki değerlerden faydalanılarak saf 10-2-10 çözeltisinin sıcaklıkla iletkenliğinin değişimi Şekil 4.1.1'de gösterildi ve bu şekilden bulunan KMK değerleri ise Tablo 4.1.1.1'de gösterildi. Şekil ve tablo incelendiğinde saf surfaktantın KMK değerlerinin sıcaklıkla çok fazla değişmediği gözlendi. Bundan dolayı diğer saf surfaktantların KMK' larının bulunmasında iletkenlik değerleri yalnızca 30 ^{0}C' da ölçüldü. Tablo 4.1.2-10'daki değerler kullanılarak çizilen Şekil 4.1.2-10'daki grafiklerde katyonik gemini surfaktant ve katyonik surfaktantlar DTAB ve CTAB ve non-iyonik surfaktantlar Triton X-100 ve Brij35' in saf haldeki KMK değerleri 30 ^{0}C' da incelendi. Tablo 4.1.11' de incelenilen tüm surfaktantların KMK değerlerine bakıldığında m-2-m (m=10,12 ve 16) tipi katyonik gemini surfaktantlar için bağlayıcı grup sabit olup, hidrofobik alkil zincir uzunluğu arttırıldığında KMK değerlerinde önemli bir azalma olduğu gözlendi. 16-s-16 (s=2, 6, 10 ve Ar(8)) tipi katyonik gemini surfaktantların KMK' ları incelendiğinde hidrofobik alkil zinciri sabit olup bağlayıcı grubun alkil zincir uzunluğu arttırıldığında KMK değerlerinin arttığı gözlendi. Gemini surfaktantlar için bulunan KMK değerleri incelendiğinde hidrofobik alkil zincir uzunluğunun etkisinin bağlayıcı gruptan daha fazla olduğu görüldü. (Azum v.d.,2008, Bagha v.d.,2007). KMK değerleri alkil zincir uzunluğu ile ters orantılıdır. Artan hidrofobisiteden dolayı alkil zincirleri arasında güçlü hidrofobik etkileşim olduğundan KMK değerleri azalır. Bağlayıcı grubun etkisi incelendiğinde ise belli bir zincir uzunluğuna gelene kadar KMK artarken belli bir uzunluktan sonra (s $\geq$6) KMK' da azalış olduğu gözlendi. Bunun nedeni bağlayıcı grubun belli uzunluğa ulaştıktan sonra Gibbs Serbest Enerjisini azaltmak için misel çekirdeğine doğru bükülme göstermesidir (Dam v.d., 1996, Zheng v.d., 2006). Bir başka yoruma göre de kısa zincirli bağlayıcı grupta surfaktant iyonunun konformasyonel değişimi, uzun zincirli bağlayıcı grupta hidrofobik misel çekirdeğine iyi derecede girmesidir (Zana and Talmon, 1993). Bağlayıcı grupta aromatik yapı [s=Ar(8)] içeren gemini surfaktant daha katı bir yapıdadır ve daha büyük KMK değeri gösterir. Çünkü bu hidrofobik kısmının, miselin

hidrofilik dış bölgesine birleşmesi zordur ve molekül içi zincir-zincir assosiasyonu sterik olarak zorlaşır (Wang v.d. 2004). Monomerik katyonik surfaktant olan CTAB ve DTAB incelendiğinde KMK' larının alkil zincir uzunluğu ile ters orantılı olduğu görülmektedir. Non-iyonik surfaktant olan Triton X-100 ve Brij35 incelendiğinde; Brij 35' in KMK' sının daha küçük olduğu gözlendi çünkü; Triton X-100 aromatik halkaya sahip daha dallı bir hidrokarbon zincirine sahiptir. Gemini surfaktantlar kendi içinde incelendiğinde; 10-2-10' un 12-2-12'den yaklaşık 6 kat, 12-2-12' nin 16-2-16'dan ise yaklaşık 29 kat daha büyük olduğu gözlendi. 16-s-16 tipi gemini surfaktantların KMK' ları ise aynı mertebeden değişim gösterdiği gözlendi. Gemini surfaktantların KMK' ları DTAB ve CTAB'ninki ile kıyaslandığında ise gemini surfaktantların KMK'larının oldukça küçük olduğu görüldü. Tablo 4.1.11'de ayrıca saf surfaktantların α iyonizasyon derecesi ve miselleşme Gibbs serbet enerjisi ΔG_M^o değerleri görülmektedir. Bu değerler incelendiğinde; m-2-m (m=10,12 ve 16) tipi katyonik gemini surfaktantlar için bağlayıcı grup sabit olup, hidrofobik alkil zincir uzunluğu arttırıldığında KMK değerinde olduğu gibi değerlerde yine bir azalma gözlenmektedir. 16-s-16 (s=2,6,10 ve Ar(8)) tipi katyonik gemini surfaktantların α ve ΔG_M^o değerleri incelendiğinde; hidrofobik alkil zinciri sabit olup bağlayıcı grup alkil zincir uzunluğu arttırıldığında yine KMK değerlerinde olduğu gibi değerlerin genellikle arttığı gözlendi.

Kullanılan C.I. Reactive Red 180 boyarmaddesinin $1x10^{-4}$ M konsantrasyondaki çözeltisinin farklı dalga boylarına karşı çizilen Şekil 4.2.3.1.' deki absorbans değerlerinin incelenmesinden, boyarmaddenin yaklaşık 540 nm.'de 1.878 absorbans değerine sahip maksimum pik verdiği görüldü. Boyarmadde ile olan tüm çalışmalar bu sabit konsantrasyonda yapıldı. Ayrıca boya çözeltilerinin tensiyometrik ölçümleri sonucunda elde edilen Şekil 4.2.2.1'e bakıldığında iki dönüm noktası görülmektedir. İlk dönüm noktası miselleşmenin başladığı konsantrasyonu, ikinci dönüm noktası ise oluşan misellerin şekil değiştirdiği konsantrasyonu belirtmektedir.

Boyarmadde ile surfaktantın etkileşimi iki farklı metod kullanılarak araştırıldı. İlk olarak boyarmadde-surfaktant etkileşimi konduktometrik olarak incelendi. Surfaktant ve boyarmadde karışımının farklı konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerlerini gösteren Tablo 4.3.1.1-8'den yararlanılarak çizilen Şekil 4.3.1.1-8' deki grafikler incelendiğinde iletkenliğin konsantrasyon artışı ile arttığı görüldü.

Bu artışın KMK değerine ulaşıncaya kadar daha hızlı KMK'dan sonra daha yavaş bir şekilde olduğu görüldü.

Boyarmadde-surfaktant karışımlarının iletkenlikleri sıcaklık artışı ile de arttı. 30 ^{0}C' de ölçülen saf surfaktantların KMK' larına kıyasla, bu saf surfaktant çözeltilerine 10^{-4} M boyarmadde katıldığında, Tablo 4.3.1.9' dan da görüldüğü üzere karışımların KMK'larında önemli bir azalma olduğu gözlendi. Saf 16-Ar(8)-16 gemini surfaktantın KMK'sı $6.1x10^{-5}$ M iken boya ile olan karışımın KMK değerinin $4.0x10^{-6}$ M konsantrasyona düştüğü görüldü. Aynı tablo ve şekle bakıldığında sıcaklık artışıyla boyarmadde-surfaktant karışımlarının KMK' larında da az bir değişim olduğu gözlendi. 20 ^{0}C'den 50 ^{0}C'ye sıcaklık artışıyla KMK değerinde en fazla artış gösteren 16-10-16 oldu. Bu surfaktantın KMK değeri $8.20x10^{-6}$ M' dan $1.09x10^{-5}$ M değerine arttı.

Boyarmadde-surfaktant etkileşimi ikinci olarak spektrofotometrik yöntemle incelendi. Tablo 4.3.2.1-8' den faydalanılarak çizilen Şekil 4.3.2.1-8' deki grafiklerde $1x10^{-4}$ M konsantrasyondaki boyarmadde ile ilave edilen farklı konsantrasyondaki surfaktantların boya absorbansını nasıl etkilediği gözlendi. Azoboyaların absorbsiyon değerleri ortam etkilerine karşı çok hassastır ve bu yüzden spektrofotometrik çalışmalarda reporter olarak kullanılır. Boyarmadde molekülleri çözeltide agregat oluşturabilirler ve bu agregatlar surfaktant molekülleri ile kompleks oluşturmak üzere reaksiyon vereceklerdir. Boyarmadde üzerine surfaktantın etkisi, UV-görünür bölge absorbsiyon spektrumunda hızlı bir şekilde azalışa sebep olur. Bu spektral değişim, boyarmaddenin sülfonat grubu ve surfaktantın baş grupları arasındaki kuvvetli elektrostatik etkileşimden dolayıdır. Surfaktant ilavesinde, surfaktantın konsantrasyonu KMK'nın altında iken absorbans değerleri giderek azaldı ve surfaktant konsantrasyonu KMK'nın üzerinde olduğunda absorbans değerlerinde artış görüldü. Bu değişimin olduğu konsantrasyon tüm çözeltilerde karışımın KMK' sı olarak alındı ve bu değerler Tablo 4.3.2.9'da verildi. KMK' ya çok yakın surfaktant konsantrasyonunda miseller oluşmaya başlar. Boyanın varlığında surfaktantın KMK' sının azaldığı da gözlendi. Bu azalış 16-6-16'nın KMK' sı için $4.6x10^{-5}$ M' dan $6x10^{-6}$ M değerine kadardır. Bagha ve ve çalışma arkadaşları Metil Oranj ve Conga Red ile cationic gemini surfaktantların etkileşimini incelediler ve surfaktant ve boya agregasyonunun surfaktantın sahip olduğu KMK' ya yakın konsantrasyonlarda yer aldığını buldular. Spekrofotometrik metot

gösterdi ki zıt yüklü surfaktantlar birbiri ile etkileşime girerler. Etkileşim çok düşük surfaktant konsantrasyonun da bile oluşur. Düşük konsantrasyonlarda bağlanma prosesi boya-surfaktant bağları ile tamamen doyuruluncaya kadar devam eder ve bu noktada absorbansın değeri değişir. Bu değişimlerin surfaktantın kimyasal yapısına bağlı olduğu gözlendi. Konduktometrik yöntemle de bulunan boyarmadde-surfaktant çözeltilerinin KMK değerleri, spektrofotometrik yöntemle bulunan KMK değerleri ile kıyaslandığında uyum sağladığı görüldü.

16-s-16 (s=2, 6, 10 ve Ar(8)) tipi katyonik gemini surfaktantlar ile yine aynı hidrokarbon zincirine sahip (16 C'lu) monomerik surfaktant olan CTAB karışımının ölçülen iletkenlik değerleri Tablo 4.4.1.1-4' de gösterildi. Buna göre CTAB' nin artan mol kesrinde karışımın konsantrasyonu arttıkça iletkenlik değerleri de arttı. Bu tablodan yararlanılarak çizilen Şekil 4.4.1.1-4'den karışımların KMK değerleri bulundu. Buna göre; gemini surfaktant içerisindeki CTAB oranı arttırıldığında, KMK değerinin arttığı gözlendi. Rubingh's eşitliğinden faydalanarak hesaplanan ideal KMK değerleri olan KMK* değerleri hem grafiklerde hem de tablolarda yer aldı. Tablo 4.4.1.5'de katyonik gemini-katyonik surfaktant karışımları için CTAB'nin farklı mol kesrinde bulunan KMK, KMK*, X_1, β, β_{ort} değerleri topluca gösterildi.

Bu grafiklerden, ölçülen KMK değerlerinin hesaplanan ideal değerlere oldukça yakın olduğu görüldü. β yalnız iki surfaktant arasındaki etkileşim derecesini değil aynı zamanda ideallikten sapmayı da belirtir. β'nin negatif değeri karışık misel oluşumunda sinerjiyi belirtirken pozitif değer antagonizmi belirtir ve eğer β=0 ise o zaman karışık misel oluşumu idealdir. Sinerjistik etki daha küçük negatif etkileşim parametreli anyonik-anyonik veya katyonik-katyonik karışık surfaktant sistemlerinde gözlenir. Mevcut tüm ikili katyonik gemini- katyonik karışımlardaki pozitif β değeri antagonistik karışım davranışının direkt neticesidir. Pozitif β değerleri karışık misellerde surfaktantların arasındaki etkileşimin saf surfaktantın kendi etkileşiminden daha itici olduğunu belirtir. Burada β değerleri yaklaşık sıfır bulunduğundan çalışılan bu çözeltilerin ideal davranışta bulunduğu anlaşılır.

Aynı bağlayıcı gruba ve farklı alkil grubuna sahip katyonik gemini surfaktantlar (12-2-12 ve 16-2-16) ile dallanmış ve lineer yapıda non-iyonik

surfaktantların (Triton X-100 ve Brij-35) konduktometrik etkileşimleri Şekil 4.4.2.1-4'de gösterildi ve bu grafiklerden bulunan KMK değerleri Tablo 4.4.2.1-4(i)'de verildi. Bu bulunan KMK değerleri ve Rubingh's eşitiliği ile hesaplanan ideal KMK* değerleri ile non-iyonik surfaktantın artan mol kesrine karşı çizilen Şekil 4.4.2.1-4(i) incelendiğinde ideallikten sapmalar gözlendi. Tablo 4.4.2.5'de tüm karışımlara ait KMK, KMK*, X_1, β ve β_{ort} incelendiğinde en büyük sapma değeri β=3.584 olarak 12-2-12+Brij35 sisteminde bulundu. Bakshi ve arkadaşları.gemini surfaktantlar ile triblok polimerlerin etkileşiminde antagonistik davranışı gözlemişlerdir. Bu sistemlerde daha pozitif β değerleri karışık misellerde surfaktantlar arasındaki itme etkileşiminin iki surfaktantın saf çözeltideki itme kuvvetlerinden daha fazla olduğunu belirtir. Ayrıca gemini surfaktantın hidrofobisitesnin artması yani alkil grubunun artması ile ideallikten sapmanın azaldığı görüldü. 16-2-16+Brij35 sistemi için bu değer 0.087 olarak bulundu. Aynı durum 12-2-12+Triton X-100 ve 16-2-16+Triton X-100 sistemleri için de gözlendi, karışımın ideal duruma yaklaştığı görüldü. İdeal hale en yakın durum olarak dallanmış yapıya sahip Triton X-100 ile daha hidrofobik olan 16-2-16' nın karışımı bulundu (β=0.151).

Surfaktantlar endüstriyel alanda geniş bir kullanım alanına sahip olduğundan surfaktantın kritik misel konsantrasyonu ve karışımların etkileşimleri oldukça önemli parametrelerdir. Gemini surfaktantlar monomerik surfaktantlara kıyasla daha düşük KMK, daha yüksek adsobsiyon yeteneği, daha iyi çözünürlük, köpük oluşturma, ıslatma gibi özelliklere sahiptir. Bu avantajları nedeniyle cilt bakımı, ilaç sektörü, petrol kimyası gibi pek çok alanda tercih edilmektedir. Bu nedenle son yıllarda imalat ve araştırma konularında bu maddelere olan ilgi giderek artmaktadır ve bu surfaktantlarla yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır.

KAYNAKLAR

Amondt M., Landgren M., B., 1991, "Solubilization of Unchanged Molecules in Ionic Surfactant Agregates." J. Phys. Chem., 96, 945-950

Akbaş H., İşcan, M., 1992, "Sudan Red B'nin Sodyum Kaprat Tarafından Çözünürleştirilmesi", Marmara Üniversitesi Pupl., No: 29, 8, Kimya ve Kimya Mühendisleri Sempozyumu, 3, 45-50.

Akbaş H., İşcan M., Sidim T., 2000 "Composition of Mixed Anionic-Nonionic Surfactant Micelles", J. Surfactants Detergents, 3, 1, 77-80.

Akbaş H., Sidim T.,İşcan M. 2003 "Effect of Polyoxyethylene Chain Length an Electrolyte on the Viscosity of Mixed Micelles", Turkish J. Chem., 27, 357-363.

Anacker E. W., 1993, "Modeling Dye-Surfactant Interactions." J. Colloid Interface Sci. 164, 54-62

Anionson, E.A.G., 1976, "Theory of the Kinetics of Micellar Solutions of Ionic Surfactants", J. Phys. Chem., 80, 905-922.

Atkins, P. W., 1998. Fizikokimya, Oxford University Pres.

Azum N., Naqvi A.Z., Akram M., Kabir-und-Din, 2008, "Studies of mixed micelle J. formation between cationic gemini and cationic convetional surfactants" Colloid Interface Sci., 328, 2, 429-435.

Bagha A.R.T., Bahrami H., Movassagh B., Arami M., Menger F.M., 2007, "Interactions of gemini catonic surfactants with anionic azo dyes and their inhibited effect on dyeability of cotton fabric", Dyes and Pigments, 72, 3, 331-338.

Bakshi M.S., Singh J., Kaur G., 2005, "Antagonistic mixing behavior of cationic gemini surfactants and triblock polymers in mixed micelles", Journal of Colloid Interface Science, 285, 403-412.

Başer İ., İnancı Y.,1990, "Boyarmadde Kimyası", Marmara Üniversitesi Yayınları İstanbul.

Bergstrom M., Eriksson J.C., 2000, "ATheoretical Analysis of Synergistic Effects in Mixed Surfactant Systems", Langmuir. 16, 7173-7181.

Bracko S., Span J., 2000, " Conductometric Investigation of Dye-Surfactant Ion Pair Formatin in Aqueous Solution", Dyes and Pigments, 45, 97-102.

Chrila E., Carazeanu I., Dobrinas S., 2000, "Spectrometric Studies About Some Dyes-Anionic Surfactants in Aqueous Solutions", Talanta, 53, 271-275.

Dam Th., Engberts J.B.F.N., Karthause J., Karaborni S., van Os N.M., 1996, "Synthesis surface properties and oil solubilisation capacity of cationic gemini surfactants" Colloids Surf. A, 118, 41-49

Diaz-Garcia M.E., Sanz-Mendel A., 1986, "Dye-Surfactant Interactions", Talanta, 33, 255-264.

Dutkiewicz E., Jakubowska A., 2002, "Effect of Electrolytes on the Physicochemical Behaviour of Sodium Dodecyl Sulphate Micelles", Cooloid Polym Sci., 280, 1009-1014.

Doç. Dr. Galioğlu A. O., 1991, "Yüzey Aktif Maddeler" , İTÜ-Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları.

Guo, L.N., Arnaud, L., 1994, "Solution Behaviour of Dye Surfactant Assiciations", J. Colloid Interface Sci., 63, 334-346.

Hoffman H., Pössnecker G., 1994, " The Mixing Behaviour Surfactants", Langmuir, 10, 381-389.

Matsubara H., Ohta A., Kameda M., 1999, "Interaction between Ionic and Nonionic Surfactants in the Adsorbed Film and Micelle", Langmuir, 15, 5496-5499.

Moulik S.P., Ghosh S., Das A.R., 1979, "Interaction of Acridine Orange Monohydrochloridine Dye with SDS, CTAB and p-tert-Octylphenoxypolyoxy Ethanol Surfactants". Colloid Polym. Sci., 257, 6, 645-655.

Mya, K.Y., Jameieson, A.M., Sirivat A., 2000, "Effect of Temperature and Molecular Weight Between Poly (ethylene oxide) and Cationic Surfactant in Aqueous Solution", Langmuir, 16, 6131-6135.

Newmann M.G., Gehlen M. H., 1990, " The Interaction of Cationic Dyes with Anionic Surfactants in the Premicellar Region", J. Colloid Interface Sci. 135, 209.

Nguyen, Rathman, J.F., 1985, "Thermodynamics of Mixed Micelle Formation". Academic Pres, Oklahama, 438, 444-445.

Ogino K., Tsubaki N., Abe M., 1984, "Solution Properties of Mixed Surfactant System". J. Colloid Interface Sci. 98, 1, 78-83.

Okano, T., Tamuro, T., 2000. "Micellization and Adsorbed Film Formation of a Binary Mixed System of Anionic-Nonionic Surfactants", Langmuir, 16, 1508-1514.

Rubingh, D.N., 1979, "Solution Chemistry of Surfactant" , Ed. by Mittal, K.L., Plenum Press, New York, 1, 337.

Sarkar, M., Poddar, S., 2000, "Studies on the Interaction of Surfactants with Cationic Dye", J. Colloid Interface Sci., 221, 2, 181-185.

Scamehorn, J.F., 1986, "Properties of Aqueous Mixed Surfactant Systems" Amer. Chen. Soc, Washington, 472-474.

Shinado K., 1963, "Colloid surfactants". Academic Press, New York, 1963.

Simoncic, B., Kovac, F., 1998, "A Study of Dye-Surfactant Interactions", Dyes and Pigments, 40,1-9.

Wang X., Wang J., Wang Y., Yan H., Li P., Thomas R, K., 2004, "Effect of the nature of the spacer on the aggregation properties of gemini surfactants in an aqueous solutions", Langmuir, 20, 53-56.

Zana R., Talmon Y., 1993, "Dependence of aggregate morphology on structure of dimeric surfactants" , Nature, 362, 228-230.

Zana R., 2002**,** "Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces in aques solutions", Advances in Colloid and Interface Science, 97, 205-253

Zheng O., Zhao J.X., Chen R T., Fu X.M., 2006, "Aggregation of quarternary ammonium gemini surfactants C_{12}-s-C_{12} m2Br in n-heptane n-hexanol solutions: Effects of the spacer chains on the crtical micelle concentrations", J. Colloid Interface Sci., 300, 310-313.

ÖZGEÇMİŞ

1984 yılında Edirne' de doğdum. İlkokulu Yusuf Hoca İlköğretim İlkokulunda, orta ve lise öğrenimimi Edirne Anadolu Lisesi'nde tamamladım. 2003 yılında Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümüne başladım. 2008 yılının Ocak ayında mezun olmamın ardından Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında Yüksek lisans öğrenimime başladım.