T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# SEMİ GEMİNİ, GEMİNİ, MONOMERİK SURFAKTANTLAR VE C.I.REACTİVE RED 239 İLE ETKİLEŞİMLERİ

SİNEM ENGİN ÖZDİL

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN
Doç.Dr.HALİDE AKBAŞ

T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

# SEMİ GEMİNİ, GEMİNİ, MONOMERİK SURFAKTANTLAR VE C.I.REACTİVE RED 239 İLE ETKİLEŞİMLERİ

SİNEM ENGİN ÖZDİL

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Doç.Dr.HALİDE AKBAŞ

2012

EDİRNE

## ÖZET

Doktora Tezi

Semi gemini, gemini, monomerik surfaktantlar ve C.I. Reactive Red 239 ile etkileşimleri.

Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Bu çalışmada laboratuarımızda sentezlenen Semi Gemini 10-1-10, 12-1-12 ve 16-1-16, Gemini 12-2-12 ve 16-2-16 surfaktantlar karakterize edildi. Bu surfaktantların ve bu çalışmada kullanılan diğer monomerik katyonik surfaktantlar DTAB ve CTAB'nin kritik misel konsantrasyonları (KMK), misel iyonlaşma dereceleri (α) ve miselleşme Gibbs serbest enerjileri ($\Delta G^0_{mis}$) iletkenlik ve yüzey gerilimi ölçümlerinden tayin edildi. Semi gemini ve gemini surfaktantlar için bulunan KMK değerleri incelendiğinde hidrofobik alkil zincir uzunluğu etkisinin bağlayıcı gruptan daha önemli olduğu görüldü.

C.I. Reactive Red 239 boyarmaddesi karakterize edildikten sonra semi gemini, gemini ve monomerik surfaktant çözeltileriyle olan etkileşimleri incelendi. Anyonik boyanın molar konsantrasyonu $5.10^{-5}$M olarak sabit tutulurken, surfaktantların molar konsantrasyonları KMK değerlerinin altında ve üzerinde alındı. Bu şekilde oluşturulan surfaktant-boya karışımlarının analizleri spektrofotometrik, konduktometrik ve tensiyometrik yöntemlerle yapıldı.

10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 semi gemini surfaktantların, 12-2-12, 16-2-12 gemini surfaktantların ve CTAB, DTAB monomerik surfaktantlarının saf halde kraft sıcaklıkları konduktometrik olarak bulundu. Daha sonra bu surfaktantların her birine değişik konsantrasyonlarda NaCl ilave edilerek, kraft sıcaklığına elektrolit etkisi incelendi. Surfaktantların kraft sıcaklıklarının elektrolit ilavesi ile azaldığı görüldü.

Bu tez 2012 yılında 184 sayfa olarak sunuldu.



**Anahtar kelimeler:** Semi gemini surfaktant, gemini surfaktant, konduktometrik yöntem, tensiyometrik yöntem, spektrofotometrik yöntem, boyarmadde, bağlayıcı grup, kraft sıcaklığı.

**SUMMARY**

Doctoral Dissertation

Semi gemini, gemini, monomeric surfactants and their interaction with C.I. Reactive Red 239.

Trakya University, Institute of Life Sciences, Department of Chemistry.

In this study the semi gemini 10-1-10, 12-1-12 and 16-1-16, gemini 12-2-12 and 16-2-16 surfactants that have been synthesized in our laboratory have been characterized. The critical mycelial concentration (KMK) of these surfactants and the critical mycelial concentration of the other monomeric cationic surfactants DTAB and CTAB that have been used in this study and their mycelial ionization degree and their mycelial Gibbs free energy ($\Delta G^0_{mis}$) have been determined from their conductivity and their surface tension measurements.

After the characterisation of C.I. Reactive Red 239 coloring agent, its interaction with semi gemini, gemini, and monomeric surfactant solutions have been examined. The molar concentration of the anionic color has been kept stable at $5.10^{-5}$M and the molar concentration of the surfactants have been taken under and over their KMK values. The surfactant-color mixtures that have been generated in this way have been analysed by means of spectrophotometric, conductometric, and tensiometric methods.

The 10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 semi gemini surfactants, 12-2-12, 16-2-16 gemini surfactants and DTAB, CTAB monomeric surfactants were analysed and their krafft temperatures in their pure state have been found as conductometric. Afterwards, to each of these surfactants varying degrees of NaCl concentration have been added and their electrolyte effect to the krafft temperature have been examined. It was determined that the krafft temperature of the surfactants decreased by the addition of the electrolytes.

This dissertation was presented in 2012 as 184 pages.

**Key words :** Semi gemini surfactants, gemini surfactants, conductometric method, tensiometric method, spectrophotometric method, coloring agent, connective group, krafft temperature.

## TEŞEKKÜR

Bu konuyu Doktora tezi olarak planlayan ve çalışmamın her aşamasında desteğini eksik etmeyen, bilgi ve tecrübeleriyle ışık tutan değerli hocam, Sayın Doç.Dr. Halide AKBAŞ'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Başta Fizikokimya Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof. Dr. Mehmet İŞCAN olmak üzere bölümde emeği geçen tüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Tüm yardımlarından dolayı Kimya Bölümü Arş.Gör.Dr.Çiğdem BATIGÖÇ'e ve Arş.Gör.Dr.Dilek BAKIRCIOĞLU'na, gemini ve semi gemini surfaktant sentezini yapan Yrd.Doç.Dr. Mesut BOZ'a teşekkürlerimi sunarım. Tezin yazım aşamasında yardımcı olan Fizik Bölümü Yüksek Lisans Öğrencisi Cenk ÇEVİKDİZİCİ'ye ve Yrd.Doç.Dr. Murat ÇELTEK'e teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında paha biçilmez değerde yardımları olan ve daima yanımda olan aileme; sevgili eşim Yrd.Doç.Dr. Kenan ÖZDİL'e, kardeşim Danışman Gözde ENGİN'e, annem Neriman ENGİN'e ve babam Burhan ENGİN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Bu tezdeki bulguları, sizlerin benimle birlikte yorucu laboratuvar çalışmaları olmaksızın, asla kendi başıma keşfedemezdim. İyi ki varsınız.

Teze ne kadar yansıdı bilemem ama benim açımdan Latince'deki "olet lucernam" yani "lamba kokusu var" dedikleri, uykusuz gecelerde yapılan yorucu bir çalışma için kullanılan deyimdeki gibi bir tez çalışması oldu.

Bu doktora tezi, TÜBAP 211-32 numaralı proje ile desteklenmiştir.

Saygılarımla…

Sinem ENGİN ÖZDİL

**İÇİNDEKİLER**

ÖZET……..……...i

SUMMARY……...…...ii

TEŞEKKÜR……...……..iv

İÇİNDEKİLER…….……v

1. GİRİŞ……....1

2. KURAMSAL TEMELLER…….....….4

2.1. BOYARMADDENİN TARİHÇESİ……...……..…….…....4

2.2. RENK KAVRAMI……..……...5

2.3. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM…….....….8

2.3.1. ABSORPSİYON……...……..….8

2.3.2. ABSORPSİYON YASALARI……..……..……8

2.3.3. UV/ VIS (ULTRAVİYOLE ve GÖRÜNÜR BÖLGE) MOLEKÜLER ABSORPSİYON SPEKTROSKOPİSİ……..….10

2.3.4. UV/ VIS (ULTRAVİYOLE ve GÖRÜNÜR BÖLGE ) MOLEKÜLER ABSOPSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ……...…….11

2.4. BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI…….....12

2.4.1. BOYARMADDELERİN ÇÖZÜNÜRLÜKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRILMASI ……13

2.4.2. BOYARMADDELERİN BOYAMA ÖZELLİKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRILMASI ……..……..16

2.4.3. BOYARMADDELERİN KİMYASAL YAPILARINA GÖRE
SINIFLANDIRILMASI……..……...24
2.4.4. BOYARMADDELERİN BOYADIKLARI ELYAFIN CİNSİNE GÖRE
SINIFLANDIRILMASI……..……...28
2.5. REAKTİF BOYARMADDELER…….…….29
2.5.1. REAKTİF BOYARMADDELERİN KİMYASAL YAPISI ve GENEL
ÖZELLİKLERİ …….……...29
2.5.2. REAKTİF BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI…..…..31
2.6. C.I.REACTİVE RED 239'UN YAPI AÇIKLAMASI
ve ÖZELLİKLERİ……..……...33
2.7. SURFAKTANTLAR……..……35
2.7.1. SURFAKTANTLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ……..…….35
2.7.2. MİSEL OLUŞUMU ve YAPISI…….……..……38
2.7.3. MİSELLERİN ŞEKLİ, BOYUTU, BÜYÜKLÜK
ve KARAKTERİ……...……...41
2.7.4. MİSELLERİN ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ (SOLUBİLİZASYON)……...44
2.7.5. SURFAKTANTLARIN EMÜLSİYON OLUŞTURMA
ÖZELLİĞİ……47
2.7.6. KRAFT SICAKLIĞI…….……..…….48
2.7.7. SURFAKTANTLARIN SINIFLANDIRILMASI……..…..….48
2.8. YÜZEYLER ARASI ÖZELLİKLER .....53

2.8.1. YÜZEY GERİLİM ……...…...……53

2.8.2. YÜZEY GERİLİMİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ……..….54

2.8.3. YÜZEY ve ARA YÜZEY GERİLİMLERİNİN ÖLÇÜLMESİ…...…55

3. MATERYAL ve METOD……..…….....58

3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER .....58

3.2. GEMİNİ SURFAKTANTLARIN SENTEZİ……...…….….59

3.3. SEMİ GEMİNİ SURFAKTANTLARIN SENTEZİ……...……..…..60

3.4. KULLANILAN ALETLER……....……....65

3.4.1. SPEKTROFOTOMETRE……..……...65

3.4.2. KONDUKTOMETRE……..……....66

3.4.3. YÜZEY GERİLİM ÖLÇME CİHAZI……...….……..66

3.4.4. ISITICI ve MANYETİK KARIŞTIRICI……...…….68

3.4.5. ÇALKALAMALI SU BANYOSU……...…..69

3.4.6. BİDİSTİLE SU CİHAZI……...……..69

3.4.7. ETÜV……..……..70

3.4.8. ANALİTİK TERAZİ……..……..70

3.4.9. ERİME NOKTASI TAYİN CİHAZI……...…...……..71

3.5. KULLANILAN YÖNTEMLER……...……..72

3.5.1. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI……...……72

3.5.2. İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ…….…....73

3.5.3. TENSİYOMETRİK ÖLÇÜMLER……....…..73

3.5.4. SPEKTROSKOPİK ÖLÇÜMLER……..…….....73

3.5.5. KRİTİK MİSEL KONSANTRASYONUNUN (KMK) BULUNMASI……...74

3.5.6. KRAFT SICAKLIĞININ BULUNMASI……..…….…. 74

3.5.7. ERİME NOKTASININ BULUNMASI……..…….…….74

4. DENEYSEL KISIM……..…….75

4.1. SAF SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNİN KMK DEĞERLERİNİN BULUNMASI ve KMK DEĞERLERİNİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ……...…....75

4.2. SAF SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNİN TENSİYOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI……..……81

4.3. BOYARMADDENİN (C.I. REACTİVE RED 239) İNCELENMESİ……...88

4.3.1. C.I. REACTİVE RED 239'UN KONDUKTOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI…….……88

4.3.2. C.I. REACTİVE RED 239'UN TENSİYOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI…….……90

4.3.3. C.I. REACTİVE RED 239'UN SPEKTROFOTOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI…….92

4.4. C.I. REACTİVE RED 239 BOYARMADDESİNİN SAF SURFAKTANTLARLA ETKİLEŞİMİ……...…….95

4.4.1. C.I. REACTİVE RED 239 İLE SURFAKTANTLARIN
ETKİLEŞİMİNİN SPEKTROFOTOMETRİK İNCELENMESİ…..…95
4.4.2. C.I. REACTİVE RED 239 İLE SURFAKTANTLARIN
ETKİLEŞİMİNİN KONDUKTOMETRİK İNCELENMESİ……...105
4.4.3. C.I. REACTİVE RED 239 İLE SURFAKTANTLARIN
ETKİLEŞİMİNİN TENSİYOMETRİK İNCELENMESİ……...…..116
4.5. SURFAKTANTLARIN KRAFT SICAKLIKLARI
ve ELEKTROLİT ETKİSİ…….……..128
4.5.1. SEMİ GEMİNİ (10-1-10)'UN KRAFT SICAKLIKLARI
ve ELEKTROLİT ETKİSİ……..128
4.5.2. SEMİ GEMİNİ (12-1-12)'NİN KRAFT SICAKLIKLARI
ve ELEKTROLİT ETKİSİ……..……...……136
4.5.3. SEMİ GEMİNİ (16-1-16)'NIN KRAFT SICAKLIKLARI
ve ELEKTROLİT ETKİSİ……..……...……143
4.5.4. GEMİNİ (12-2-12)'NİN KRAFT SICAKLIKLARI
ve ELEKTROLİT ETKİSİ……...…...……150
4.5.5. GEMİNİ (16-2-16)'NIN KRAFT SICAKLIKLARI
ve ELEKTROLİT ETKİSİ…….……157
4.5.6. CTAB'NİN KRAFT SICAKLIKLARI
ve ELEKTROLİT ETKİSİ…….……164

4.5.7. DTAB'NİN KRAFT SICAKLIKLARI

ve ELEKTROLİT ETKİSİ……..……171

4.6. SURFAKTANTLARIN ERİME NOKTALARININ

İNCELENMESİ……...173

5.SONUÇLAR ve TARTIŞMA……..……..174

KAYNAKLAR……..……...180

ÖZGEÇMİŞ……..……184

# 1.GİRİŞ

Surfaktantlar, suda ya da sulu bir çözeltide çözündüğünde, yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Surfaktantlar aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkiler. Yüzey aktif maddenin İngilizce karşılığı olan **surf**ace **act**ive **a**ge**nt** sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan **surfactant** kelimesi, yüzey aktif madde yerine kullanılır. Surfaktantların en önemli özelliği, çözeltide belirli bir konsantrasyonda misel oluşturmasıdır. Aynı molekülde hem hidrofilik hem de hidrofobik özellikleri taşıyan amfifilik surfaktantlar sudaki çözeltilerinde kritik misel konsantrasyonu (KMK) adı verilen bir konsantrasyonda miseli oluşturmak için agregasyona uğrarlar. Bu şekilde oluşan misel büyüklük ve şekil bakımından değişebilen, sürekli hareket halinde olan dinamik bir sistemdir (Anianson, 1976, Atkins 1990).

Bazı fiziksel özelliklerin (iletkenlik, yüzey gerilimi gibi) çözelti konsantrasyonu ile değişimi izlenerek, surfaktantların sulu çözeltilerinde ideal davranıştan sapmaların başladığı KMK değerleri bulunur. KMK'nın değeri bir çok parametreye bağlıdır. Bunlardan en önemli olanları çözelti temparatürü, çözeltiye ilave edilen elektrolit konsantrasyonu ve hidrokarbon zincirinin uzunluğudur.

Surfaktantların sudaki çözeltilerinin bazı özellikleri incelenmiş ve geniş uygulama alanları bulmuştur. Surfaktantlar tarafından nötral moleküllerin çözünürleştirilmesinden kozmetik, misel katalizi, ayırma işlemleri tekstil boyaması gibi alanlarda geniş ölçüde faydalanılır (Fendler and Fendler, 1985, Scamehorn and Harwell, 1987). Suda çözünmeyen bir boya olan Sudan Red B'nin surfaktant çözeltilerinde çözünürleştirilmesi incelenmiş ve çözünürleştirme üzerine elektrolitlerin yapmış olduğu etki araştırılmıştır (Akbaş ve İşcan, 1992, 1994).

Miselleşmenin başladığı nokta olan KMK değerlerini bulmak için farklı yöntemler kullanılmıştır. NMR potansiyeli karışık misel sistemi için çok kullanılmıştır (Nilson and Lindman, 1984). Anyonik-katyonik etkileşim yalnız kalitatif olarak değil kantitatif olarak da NMR yardımıyla gösterilmiştir (Tokiwa and Tsujii 1972).

Polioksietilen alkil amin gibi noniyonik surfaktant ve asit boyalar arasındaki etkileşim, boyaların yün boyamadaki rollerini açıklamak için çalışılmıştır. Bu etkileşimler spektrofotometrik ya da yüzey gerilim ölçümleriyle yapılmıştır (Nemoto and Funahashi, 1981).

Noniyonik surfaktant ile asit veya direkt boyalar arasında oluşan kompleks, noniyonik surfaktantın oksonyum türleri ve boyanın sülfonik grupları arasındaki iyonik etkileşimle hidrofobik olarak ya da boyanın hidrofobik kısmı ile surfaktantın hidrofobik alkil zincirinin etkileşimi ile hidrofilik olarak tayin edilmektedir (Funahashi, 1988).

Semi gemini surfaktantlar, bir hidrofilik baş grubun ve iki hidrofobik alkil zincirinin birleşmesiyle oluşan dimerik surfaktantlardır. Semi gemini surfakfaktantlar aynı hidrofilik ve hidrofobik grup bulunduran diğer monomerik surfaktantlarla karşılaştırılırsa, semi gemini surfaktantların daha düşük KMK, daha iyi çözünürlük, köpük oluşturma, ıslatma, adsorpsiyon yeteneği gibi özelliklere sahip olduğu görülür. Bu nedenle son yıllarda imalat ve araştırma konularında bu maddelere olan ilgi artmakta ve bu surfaktantlarla yapılan çalışmalar önem kazanmaktadır.

C.I.Reactive Red 239 boyasının mezo gözenekli silika üzerine sulu ortamdan adsorpsiyonu yapılmıştır (Lazaridis vd., 2008).

Bu çalışmada reaktif bir boya olan C.I.Reactive Red 239 ile semi gemini, gemini ve monomerik surfaktantların oluşturduğu sistemlerdeki etkileşimler spektrofotometrik, konduktometrik ve tensiyometrik olarak incelenmiştir. Saf surfaktantların ve surfaktant-boya karışımlarının KMK değerleri spektrofotometrik, konduktometrik ve tensiyometrik olarak bulunmuştur.

Gemini surfaktantların kraft sıcaklığı çok düşüktür ve bu durum maddelerin soğuk suda kullanılmasını kolaylaştırır (Zana, 2002).

Bu çalışmada ayrıca semi gemini, gemini ve monomerik surfaktantların saf haldeki kraft sıcaklıkları bulunmuştur. Surfaktantların kraft sıcaklıkları üzerine elektrolit etkisi de konduktometrik olarak incelenmiştir.

# 2.KURAMSAL TEMELLER

## 2.1.BOYARMADDENİN TARİHÇESİ

İlk kullanılan boyarmaddeler metaloksit karışımı, killi toprak ve bazı bitki özsularıdır. Bunların su ile karıştırılarak boyanacak yere sürüldüğü sanılmaktadır. Eski Mısırlılar boyalara sağlamlık ve parlaklık vermek için zamk karıştırmışlardır.

Yapay organik boyarmaddelerin üretiminden önceki dönemlerde boya ve baskı işlemlerinde bitki, hayvan ve minerallerden elde edilen doğal boyarmaddeler kullanılıyordu.

Kök boya bitkisinin (Lat. Rubia tinctorum) içerdiği boyar maddelerden " alizarin" kırmızı renktedir. Haslık derecesi yüksek olan bu boyarmadde halıcılıkta kullanılmıştır.

Turpgiller familyasından bir bitki türü olan çivit otunda (Lat. İsatistinctoria) mavi rengin elde edildiği "indigo" boyarmaddesi bulunur. Bu bitki Hindistan'da ve Avrupa'da yetişir. Mavi rengin çeşitli tonlarını sağlayan bu boyarmadde fermentasyon yoluyla izole edilir.

Erguvan renginin Girit'te "purpura ve murex" adı verilen iki kabuklu deniz hayvanından elde edildiği tespit edilmiştir. Purpura adlı deniz hayvanının sekiz bin kadarından ancak bir gram boyarmadde çıkartılabiliyordu.

Önemli renklerden biri olan sarı da, muhabbet çiçeği (Lat. Reseda) bitkisinden elde edilmiştir. Soğanlı ve güzel bir bitki olan safran (Lat. Cracus) Yunanlılar tarafından sarı renk elde edilmesinde kullanılmıştır.

1856 yılında W.H. Perkin kinin elde etmek için çalışmalar yaparken, anilinden "Mauvein (anilin moru)" elde etti. Bu madde ilk sentetik organik boyarmadde kabul edilir.

1862 yılında P.Griess azo boyarmaddesi sentezlemiştir.

1868 yılında C. Graebe ve C. Liebermann tarafından sentetik alizarin kırmızısı elde edilmiştir.

1927 yılında ftalosiyaninler elde edilmiştir.

1956 yılında reaktif boyarmaddeler elde edilmiştir.

Daha sonraki yıllarda boyarmadde endüstrisi hızla ilerleyerek birçok madde sentezlenmiştir.

## 2.2. RENK KAVRAMI

Renk, ışığın gözün retinasına ulaşması ile ortaya çıkan bir algılamadır. Bu algılama, ışığın maddeler üzerine çarpması ve kısmen soğurulup kısmen yansıması nedeniyle çeşitlilik gösterir ki bunlar renk tonu veya renk olarak adlandırılır.

Renk, mekansal veya geçici ışık özelliklerini içerir. Işık, gözün retinasının uyarılmasından kaynaklanan ve görsel algılamalar aracılığıyla bir gözlemcinin farkına vardığı ışıksal enerjidir (Hardeberg, 1999).

Tüm dalga boyları birden aynı anda gözümüze ulaşırsa bunu beyaz, hiç ışık ulaşmazsa siyah olarak algılarız. Görünen beyaz ışık 400-700 nm arasındaki dalga boylarını içerir. Cisim, üzerine düşen beyaz ışıktan, belli dalga boylarındaki bazı ışık veya ışıkları absorplıyorsa, beyaz ışıktan geri kalanları yansır ve bu yansıyan ışıklar dalga boyuna bağlı olarak farklı renklerde görülür.

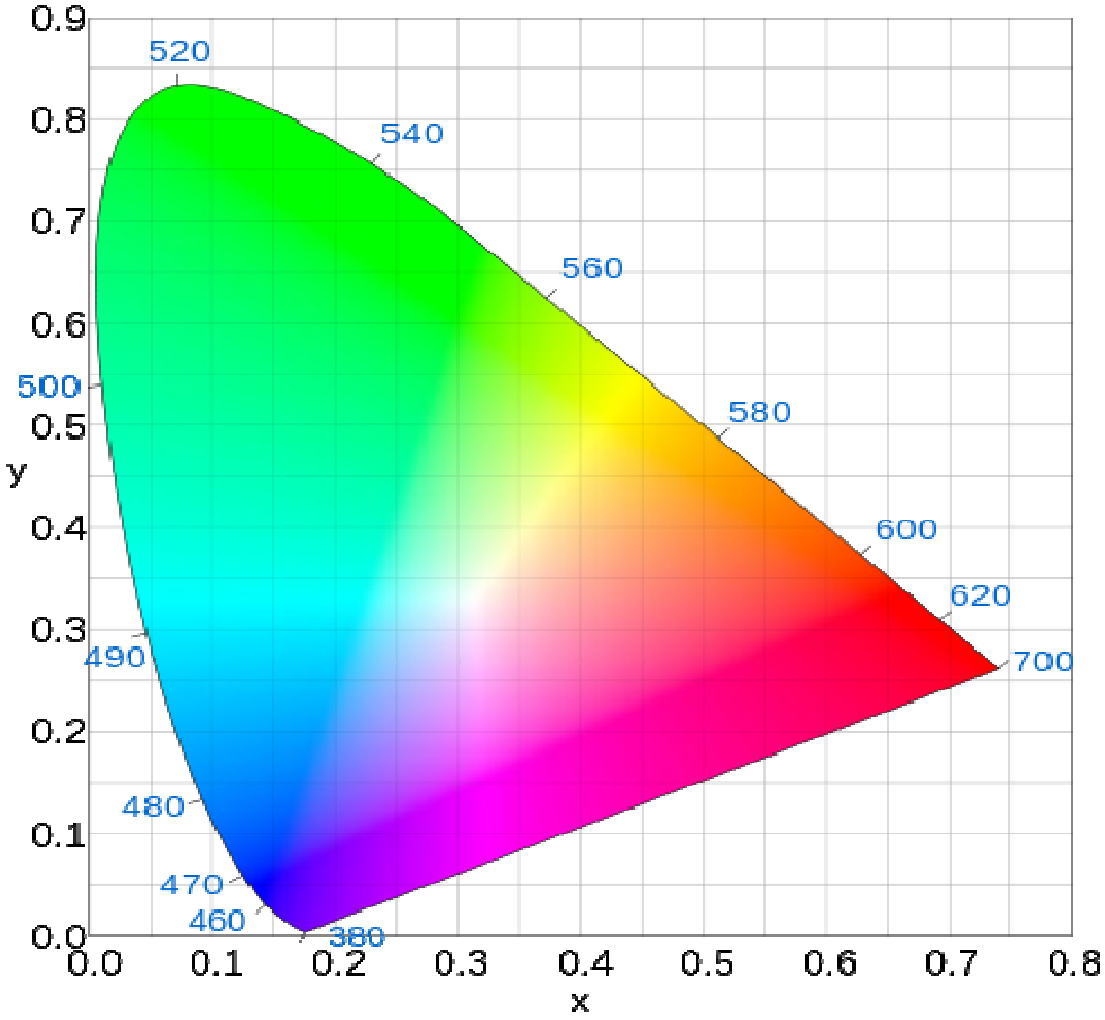
Buna göre; boyarmaddeler, beyaz ışıktan belirli dalga boylarını absorblayan maddeler olarak tanımlanabilir.

Cismin beyaz ışıktan absorbladığı ışığın dalga boyu ile cismin görünen rengi Tablo 2.2.'de gösterilmiştir.

**Tablo 2.2.** Absorblanan ışığın dalga boyu, absorblanan renk ve cismin rengi

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

Üç ana renk bütün renklerin üretilmesi için, uygun bir tanımlama tekniğidir. 1931 yılında Viyana'da yayınlanan ve günümüzde standart kabul edilen Uluslararası Aydınlanma Komisyonu, CIE (Commission Internationale de L'Eclairage) üç ana rengi civa buharının üç emisyon çizgisi olarak nitelemiştir. Bunlar 700 nm'deki kırmızı, 546.1 nm'deki yeşil ve 435.8 nm'deki mavidir. Bütün renkler bu ana renk cinsinden ifade edildikten sonra, renkler x ekseni kırmızı ana renk ve y ekseni yeşil ana renk olacak şekilde bir koordinat sisteminde gösterilir (Novakovsky, 1979).




**Şekil 2.2.** Renklerin koordinat sistemi üzerinde gösterilmesi (CIE 1931)

Şekil 2.2. incelenirse, tayf üzerinde yer alan renklerin at nalı şeklinde bir geometrik yer oluşturduğu görülür. Şekilde sol alt uç kısa dalgaboyu (mavi uç), sağ uç ise uzun dalgaboyu (kırmızı uç) bölgesidir. Spektral renklerin dalgaboyları şekil üzerinde gösterilmiştir. Genellikle geometrik yerin sağ yarısı sıcak renk, sol yarısı ise soğuk renk olarak nitelenir. Alttaki taban çizgisi mavi ile kırmızı bağlayan ve aspektral denen mor ve bordo tonlarına aittir. Şeklin iç bölgesindeki renkler ise doymamış renklerdir. Merkeze gidildikçe, bu renklerin giderek pastelleştiği ve beyaza dönüştüğü görülmektedir (Samoylov and Khromoy, 1977).

## 2.3. SPEKTROFOTOMETRİK YÖNTEM

### 2.3.1. ABSORPSİYON

Maddeler, üzerlerine gönderilen ışınlardan yapılarına uygun olan dalgaları absorplar. Maddelerin ışığı absorblama yetenekleri birbirinden farklıdır. Su, görünür ışık ışınlarını çok az absorbe ettiğinden renksizdir. Buna karşılık herhangi bir boyarmaddenin molekülleri görünür ışığı kuvvetle absorbe ettiğinden renkli görünür. Çözünebilen bir maddenin analizi, maddenin ışığı absorplama özelliği ile yapılabilir. Işığın dalga boyu ve absorbans arasında çizilen eğriler, maddenin absorbsiyon spektrumlarını verir.

Analizde kullanılan ışık ışınlarının belli dalga boyunda olması gerekir. Dalga boyu belli olan bu ışık ışınlarına monokromatik ışık denir. Fotometrik yöntemlerde bu şekildeki ışınlar kullanılır.

### 2.3.2. ABSORBSİYON YASALARI

#### 2.3.2.1. Lambert Yasası

Bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin geçiş yönündeki ekseninde derinliği arttıkça logaritmik, üstel veya geometrik olarak azalır.

$I = I_0 . e^{-b\ell}$ veya $I = I_0 . 10^{-a\ell}$

(a = b/2.303) şeklinde ifade edilir.

Burada, "$I_0$" gelen ışığın şiddeti, "I" geçen ışığın şiddeti, "$\ell$" ışın demetinin içinden geçtiği çözeltinin kalınlığı, "a" çözeltinin türüne ve monokromatik ışının dalga boyuna bağlı sabit, "b" absorpsiyon katsayısıdır.

#### 2.3.2.2. Beer Yasası

Derinlik sabit tutulduğunda, bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin konsantrasyonu arttıkça logaritmik, üstel veya geometrik olarak azalır.

$I = I_0 . e^{-bC}$ veya $I = I_0 . 10^{-aC}$

(a = b/2.303) şeklinde ifade edilir.

Burada, "$I_0$" gelen ışığın şiddeti, "I" geçen ışığın şiddeti, "C" çözeltinin konsantrasyonu, "a" çözeltinin türüne ve monokromatik ışının dalga boyuna bağlı sabit, "b" absorpsiyon katsayısıdır.

#### 2.3.2.3. Lambert-Beer Yasası

Lambert ve Beer yasalarının birlikte ifadesidir. Bir çözeltiden geçen monokromatik bir ışın demetinin şiddeti, çözeltinin geçiş yönündeki ekseninde derinliği ve konsantrasyonu arttıkça logaritmik, üstel veya geometrik olarak azalır.

$I = I_0 . e^{-\mathcal{E} \ell C}$ şeklinde ifade edilir.

Burada, "$I_0$" gelen ışığın şiddeti, "I" geçen ışığın şiddeti, "$\ell$" ışın demetinin içinden geçtiği çözeltinin kalınlığı, "C" çözeltinin konsantrasyonu, "$\mathcal{E}$" çözeltinin molar absorpsiyon katsayısıdır. Bu eşitliğin eksi logaritması alınırsa,

$\log I/I_0 = \mathcal{E}\ell.C$ ifadesi elde edilir.

Bu eşitlikte $\log I/I_0$ ifadesi "absorbans" adını alır ve "A" ile gösterilir.

$A = \log I/I_0 = \mathcal{E}\ell.C$

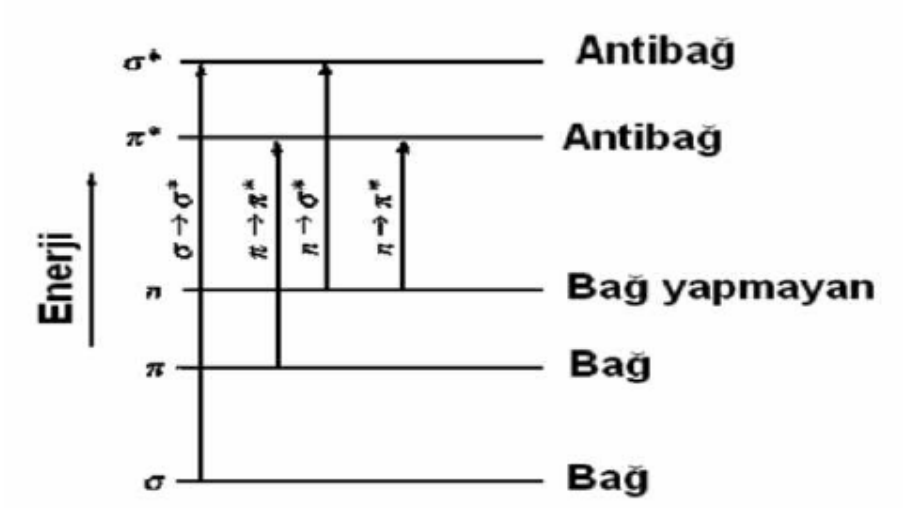
## 2.3.3. UV/VIS (ULTRAVİYOLE VE GÖRÜNÜR BÖLGE)

## MOLEKÜLER ABSORBSİYON SPEKTROSKOPİSİ

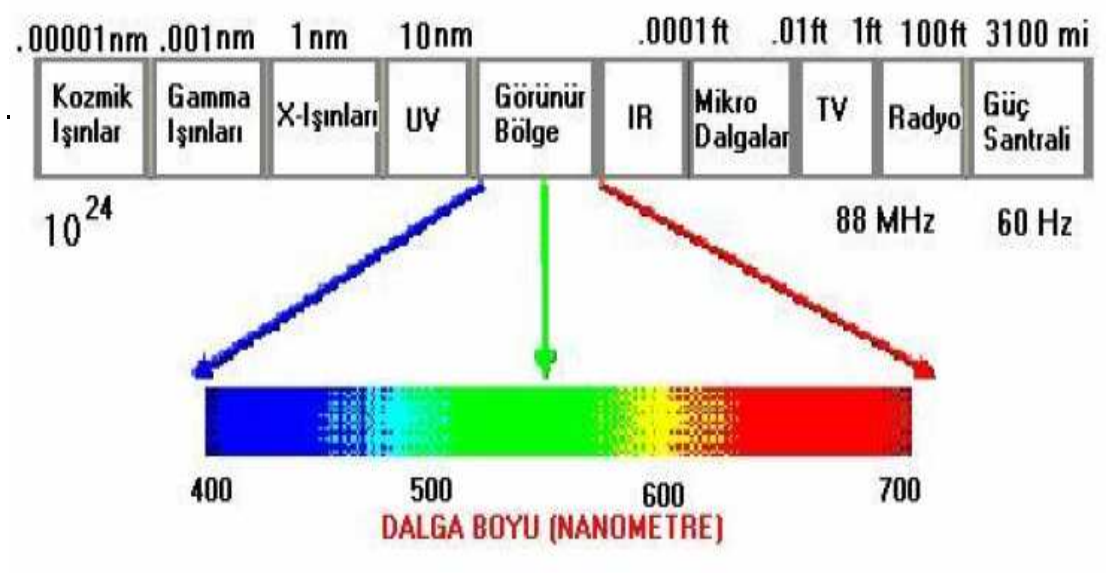
Moleküler absorpsiyon spektroskopisi 160-780 nm dalga boyları arasındaki ışığın b ışın yoluna sahip bir hücredeki çözeltinin geçirgenliğinin (T) veya absorbansının (A) ölçümüne dayanır. Bu absorpsiyon daha çok moleküllerdeki bağ elektronlarının uyarılmasından kaynaklanır, bunun sonucu olarak moleküler absorpsiyon spektroskopisi bir moleküldeki fonksiyonel grupların tanımlanmasında ve aynı zamanda fonksiyonel grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır. UV/GB spektroskopisi çok sayıda organik ve inorganik bileşiğin analizinde kullanılmaktadır (Yıldız vd., 1997).

### UV ve Görünür Bölgedeki Geçişler:

• σ, Π ve n orbitalleri arasındaki geçişler (organik moleküllerde)
• d ve f orbitalleri arasındaki geçişler (koordinasyon komplekslerinde)
• Yük aktarım geçişleri (hem organik moleküller ve hem de komplekslerde)




**Şekil 2.3.3.1.** Bir organik moleküldeki elektronik geçişler



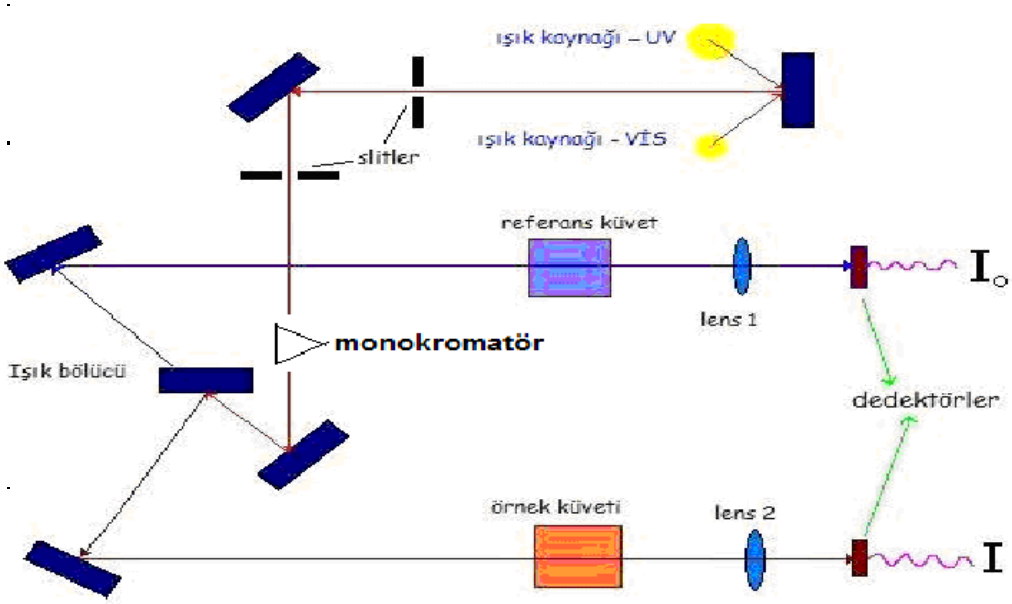

**Şekil 2.3.3.2.** Elektromanyetik spektrum

Şekil 2.3.3.1'de bir organik moleküldeki elektronik geçişlere örnek verilmiştir. Şekil 2.3.3.2'de ise elektromanyetik spektrum detaylı olarak açıklanmıştır.

### 2.3.4. UV/VIS (ULTRAVİYOLE VE GÖRÜNÜR BÖLGE) MOLEKÜLER ABSORBSİYON SPEKTROFOTOMETRESİ

Maddenin ışığı absorplamasını incelemek için kullanılan düzeneğe "absorpsiyon spektrometresi" veya "absorpsiyon spektrofotometresi" adı verilir. Bir spektrofotometre düzeneği Şekil 2.3.4'de görüldüğü gibi başlıca ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve dedektörden oluşur. Dedektörde, elektrik sinyaline çevrilen optik sinyal, bir kaydediciye veya bir galvonometreye bağlıdır. Bu ana bileşenlere ek olarak spektrofotometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtmak, iki demete bölmek ve örnek üzerine belli bir şiddette göndermek amacıyla mercekler, aynalar,

ışık bölücüleri ile giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise, kullanılan dalgaboyu bölgesinde ışığı geçiren maddeden yapılmış örnek kaplarına konulup, ışık yoluna yerleştirilerek ölçülür.




**Şekil 2.3.4.** UV/VIS spektrofotometresi

## 2.4. BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

Boyarmaddeler çeşitli karakteristik özellikleri göz önüne alınarak üç grupta incelenir (Başer ve İnanıcı, 1989).

* Çözünürlüklerine göre sınıflandırma
* Boyama özelliklerine göre sınıflandırma
* Kimyasal yapılarına göre sınıflandırma

Boyarmaddeler yukarıda verilen sınıflandırmaya ek olarak boyadıkları elyafın cinsine göre de sınıflandırılabilirler.

### 2.4.1. BOYARMADDELERİN ÇÖZÜNÜRLÜKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRILMASI

#### 2.4.1.1. Suda çözünen boyarmaddeler

Boyarmadde molekülü en az bir tane tuz oluşturabilen grup taşır. Boyarmaddenin sentezi sırasında kullanılan başlangıç maddeleri suda çözündürücü grup içermiyorsa, bu grubu boyarmadde molekülüne sonradan eklemek suretiyle de çözünürlük sağlanabilir. Ancak tercih edilen yöntem, boyarmadde sentezinde başlangıç maddelerinin iyonik grup içermesidir.

Bu boyarmaddeler, boyama işlemi sırasında suda çözünmüş halde elyafa uygulanırlar.

Suda çözünebilen boyarmaddeler tuz teşkil edebilen grubun karakterine göre üçe ayrılır:

**a. Anyonik suda çözünen boyarmaddeler**

Suda çözünen grup olarak en çok sülfonik, kısmen de karboksilik asitlerin sodyum tuzlarını içerirler: (-$SO_3Na$ ve –COONa). Renk anyonun mezomerisinden ileri gelir. Direkt boyarmaddeler, asit boyarmaddeler, indigosol boyarmaddeler, reaktif boyarmaddeler, küp ve kükürt boyarmaddeler bu grupta yer alırlar.

**b. Katyonik suda çözünen boyarmaddeler**

Molekülde çözünürlüğü sağlayan grup olarak bir bazik grup (örneğin – $NH_2$), asitlerle tuz teşkil etmiş halde bulunur. Bazik boyalar bu grupta yer alır. Boyama işlemi sırasında asit olarak, HCl gibi anorganik asitler ya da $CH_3COOH$ gibi organik asitler kullanılır.

**c. Zwitteriyon karakterli boyarmaddeler**

Bu boyarmaddelerin moleküllerinde hem asidik hem de bazik gruplar bulunur. Bunlar bir iç tuz oluştururlar. Boyama sırasında bazik veya nötral ortamda anyonik boyarmadde gibi davranırlar.

**2.4.1.2. Suda çözünmeyen boyarmaddeler**

Tekstilde ve diğer alanlarda kullanılan ve suda çözünmeyen boyarmaddeler, özelliklerine göre sınıflandırılabilirler.

**a. Substratta çözünen boyarmaddeler**

Suda çok ince süspansiyonları halinde dağıtılarak, özellikle sentetik elyaf üzerine uygulanan dispersiyon boyarmaddeleri bu gruba girer.

**b. Organik çözücülerde çözünen boyarmaddeler**

Bu sınıfta olan 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.

### c. Geçici çözünürlüğü olan boyarmaddeler

Çeşitli indirgeme maddeleri ile suda çözünebilir hale getirildikten sonra elyafa uygulanabilirler. Daha sonra elyaf içindeyken yeniden yükseltgenerek suda çözünmez hale getirilirler. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri bu gruba girer.

### d. Polikondenzasyon boyarmaddeleri

Son yıllarda geliştirilen ve elyaf üzerine uygulanırken veya uygulandıktan sonra birbiri ile veya başka moleküllerle kondanse olarak büyük moleküller oluşturan boyarmaddelerdir. İnthion boyarmaddeleri elyaf üzerinde sodyum sülfür ile polimer yapıda disülfürleri oluştururlar.

### e. Elyaf içinde oluşturulan boyarmaddeler

İki ayrı bileşenden elyaf içinde kimyasal bir reaksiyonla oluşturulan boyarmaddeler bu sınıfa girer. Bunlar suda çözünmeyen pigmentlerdir. Azoik boyarmaddeler ve ftalosiyaninler bu grupta yer alır.

### f. Pigmentler

Elyafa ve diğer substratlara karşı affinitesi olmayan, boyarmaddelerden farklı yapıda bileşiklerdir. Pigmentler, süspansiyonlar halinde kuruyan yağlar ve reçineler içinde uygulanırlar.

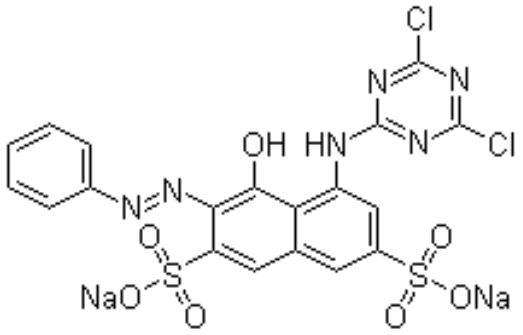
## 2.4.2. BOYARMADDELERİN BOYAMA ÖZELLİKLERİNE GÖRE SINIFLANDIRILMASI

Tekstil boyama işleminde elyafın hangi yöntemle boyanabildiği, boyarmaddenin kimyasal yapısından daha önemli bir yer tutar. Buna göre boyarmaddeleri aşağıdaki gibi sınıflandırabiliriz.

### 2.4.2.1. Reaktif Boyarmaddeler

Elyaf yapısındaki fonksiyonel gruplar ile kovalent bağ oluşturabilen reaktif gruplar içeren boyarmaddelerdir. Selülozik elyafın boyanmasında ve baskısında kullanılan ve son yıllarda geliştirilen bu boyarmaddeler ayrıca yün, ipek ve poliamid boyanmasında da kullanılırlar. Kovalent bağ oluşturmaları nedeniyle elyaf üzerine kuvvetle tutunurlar. Reaktif grup molekülün renkli kısmına bağlıdır. Bütün reaktif boyarmaddelerde ortak olan özellik, hepsinin kromofor taşıyan renkli grupları yanında, bir reaktif bir de moleküle çözünürlük sağlayan grup içermesidir.

Şekil 2.4.2.1.'de bu gruba örnek olarak Reactive Red 2'nin molekül yapısı gösterilmiştir.




**Şekil 2.4.2.1.** Reactive Red 2

Araştırmada kullanılan C.I. Reactive Red 239'un reaktif boyarmaddeler sınıfında yer alması nedeniyle bu konu üçüncü bölümde detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

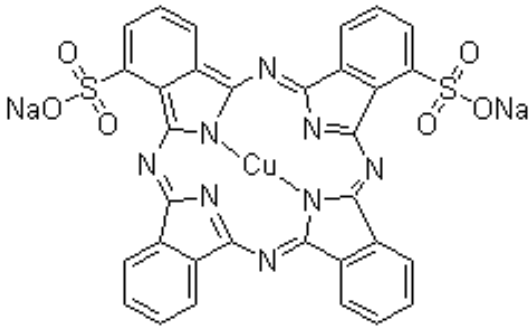
### 2.4.2.2. Direkt Boyarmaddeler

Bunlar genellikle sülfonik, bazen de karboksilli asitlerin sodyum tuzlarıdır. Yapı bakımından direkt ve asit boyarmaddeler arasında kesin bir sınır yoktur. Boyama yöntemi bakımından farklandırılırlar. Direkt boyarmaddeler önceden bir işlem yapılmaksızın boyarmadde çözeltisinden selüloz veya yüne doğrudan doğruya çekilirler. Elyafın iç misellerinde hiçbir kimyasal bağ meydana getirmeksizin depo edilirler. Yaş haslıkları sınırlıdır. Boyamadan sonra haslıkları artırmak için ek işlemler yapılabilir.

Molekül yapıları bakımından büyük bir kısmı disazo ve poliazo boyarmaddeleri olan direkt boyarmaddelerle pamuk ve selüloz liflerinin boyanması ucuz ve basit bir şekilde yapılabilir (Yakartepe ve Yakartepe, 1993).

Direkt boyarmaddelerin en önemli özellikleri, suda çözünmeleri ve herhangi bir özel işlem yapılmadan lif tarafından alınabilmeleridir. Bu nedenle direkt boyarmaddeler adını almışlardır (İçoğlu, 2006).

Şekil 2.4.2.2.'de bu gruba örnek olarak Direct Blue 86'nın molekül yapısı gösterilmiştir.




**Şekil 2.4.2.2.** Direct Blue 86

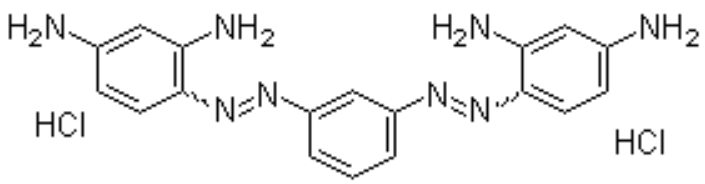
### 2.4.2.3. Bazik Boyarmaddeler

Organik bazların hidroklorürleri şeklinde olup, katyonik grubu renkli kısımda taşırlar. Pozitif yük taşıyıcı olarak N veya S atomu içerirler. Yapılarından dolayı bazik olarak etki ettiklerinden anyonik grup içeren liflerle bağlanırlar. Elyaf-boyarmadde ilişkisi iyoniktir, boyarmadde katyonu elyafın anyonik gruplarıyla tuz oluşturur. Başlıca poliakrilonitril, kısmen de yün ve pamuk elyafın boyanmasında kullanılırlar. Selülozik elyafın bazik boyarmadelerle boyanabilmesi için elyafın önce bir mordanlama işleminden geçmesi gerekir. Pamuk, anyonik karakter kazandıran tanen gibi maddelerle mordanlanır.

Bazik boyarmaddeler, kimyasal olarak katyonik boyarmaddeler grubuna girer.

Bazik boyarmaddelerin renkleri canlı ve parlaktır. Ancak ışık haslıkları çok düşük olduğu için poliakrilonitril elyafının boyanması dışında tekstil sanayinde büyük önem taşımaz.

Şekil 2.4.2.3.'de bu gruba örnek olarak Basic Brown 1'in molekül yapısı gösterilmiştir.




**Şekil 2.4.2.3.** Basic Brown 1

### 2.4.2.4. Asit Boyarmaddeler

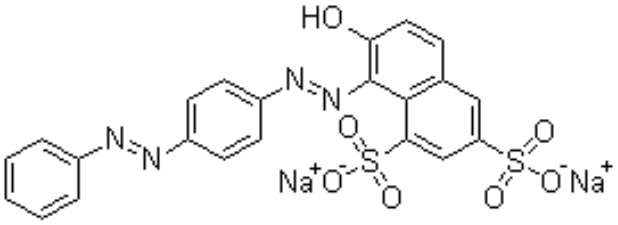
Bu boyarmaddeler, öncelikle yün, ipek, poliamid, katyonik modifiye akrilonitril elyafı ile kağıt, deri ve besin maddelerinin boyanmasında kullanılır. Bu boyarmaddelere asit boyarmaddeler denilmesinin nedeni uygulamanın asidik banyolarda yapılması ve hemen hepsinin organik asitlerin tuzları oluşudur.

Asit boyarmaddeler, kimyasal olarak anyonik boyarmaddeler grubuna girer.

Asit boyarmadde molekülünde bir ya da birden fazla $–SO_3H$ sülfonik asit grubu veya –COOH karboksilik asit grubu bulunur.

Boyama nötr veya kuvvetli asidik ortamda yapılır.

Şekil 2.4.2.4.'de bu gruba örnek olarak Acid Red 73'ün molekül yapısı gösterilmiştir.

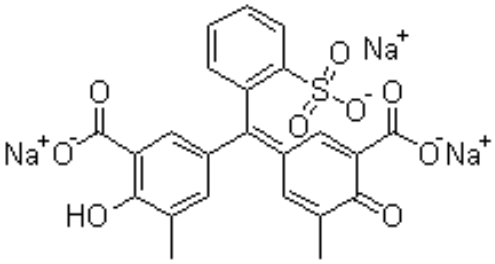


**Şekil 2.4.2.4.** Acid Red 73

### 2.4.2.5. Mordan Boyarmaddeler

Mordan sözcüğü, boyarmaddenin elyafa tutunmasını sağlayan madde veya bileşim anlamını taşır. Birçok doğal ve sentetik boyarmadde bu sınıfa girer. Bunlar asidik veya bazik fonksiyonel gruplar içerirler. Bitkisel ve hayvansal elyaf ile de kararsız bileşikler oluştururlar. Bu nedenle hem elyaf hem de boyarmaddeye karşı aynı kimyasal ilgiyi gösteren bir madde (mordan), önce elyafa yerleştirilir; daha sonra elyaf ile boyarmadde suda çözünmeyen bir bileşik vermek üzere reaksiyona sokulur. Böylece boyarmaddenin elyaf üzerine tutunması sağlanır. Mordan olarak suda çözünmeyen hidroksitler oluşturan Al, Sn, Fe, Cr tuzları kullanılır. Bu tuzların katyonları ile boyarmadde molekülleri elyaf üzerinde suda çözünmeyen kompleksler oluştururlar.

Şekil 2.4.2.5.'de bu gruba örnek olarak Mordant Blue 3'ün molekül yapısı gösterilmiştir.



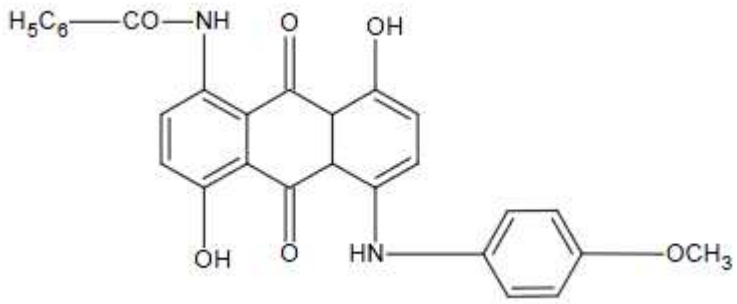
**Şekil 2.4.2.5.** Mordant Blue 3

### 2.4.2.6. Küpe Boyarmaddeleri

Karbonil grubu içeren ve suda çözünmeyen boyarmaddelerdir. Bunlar indirgeme ile suda çözünür hale getirilirler ve bu halde iken elyafa çektirilirler. Daha sonra oksidasyonla yeniden çözünmez hale getirilirler. İndirgenme reaksiyonu için sodyum ditiyonit ($Na_2S_2O_4$), oksidasyon için ise hava oksijeni kullanılır.

Bu boyarmaddeler daha çok selülozik, kısmen de protein elyafın boyanması ve baskısında kullanılırlar. Bunların doğal kökenli olanları yani indigo eskiden beri kullanılmaktadır.

Şekil 2.4.2.6.'da bu gruba örnek olarak Küpe Violet 15'in molekül yapısı gösterilmiştir.

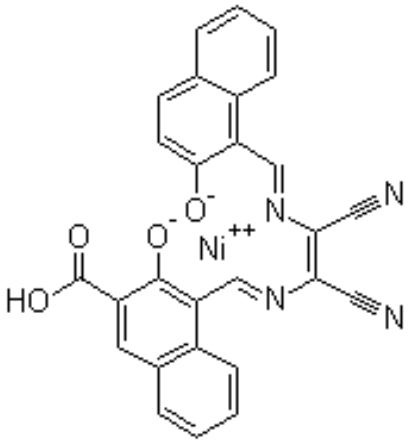



**Şekil 2.4.2.6.** Küpe Violet 15

### 2.4.2.7. Solvent Boyarmaddeleri

Sulu ortamlarda çözünmeyen yapısında polar sülfonik asit, karboksilik asit gibi gruplar içeren solvent boyarmaddeler çeşitli organik çözücülerde çözünürler. Petrol ürünleri, yağlar, plastikler ve kozmetik ürünlerinin renklendirilmesinde kullanılırlar.

Şekil 2.4.2.7.'de bu gruba örnek olarak Solvent Violet 49'un molekül yapısı gösterilmiştir.

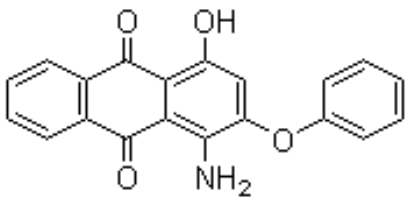



**Şekil 2.4.2.7.** Solvent Violet 49

### 2.4.2.8. Dispersiyon Boyarmaddeleri

Dispersiyon boyarmaddeleri, suda çözünmeyen ve suda dispersiyon halinde uygulanabilen boyarmaddelerdir. Boyarmadde, boyama işlemi sırasında hidrofob elyaf üzerine difüzyon yolu ile çekilir. Tekstilde polyester elyafın boyanması başta olmak üzere, poliamid ve akrilik elyafı boyamada da kullanılırlar.

Şekil 2.4.2.8.'de bu gruba örnek olarak Disperse Red 60'ın molekül yapısı gösterilmiştir.




**Şekil 2.4.2.8.** Disperse Red 60

#### 2.4.2.9. İnkişaf Boyarmaddeleri

Elyaf üzerinde oluşturularak son şekline dönüştürülebilen bütün boyarmaddeler bu sınıfa girer. Burada elyaf afinitesi olan bileşen öncelikle elyafa emdirilir. Daha sonra ikinci bileşenle reaksiyona sokularak suda çözünmeyen boyarmaddelere dönüştürülür. Bu şekilde bütün renk çeşitlemeleri elde edilir.

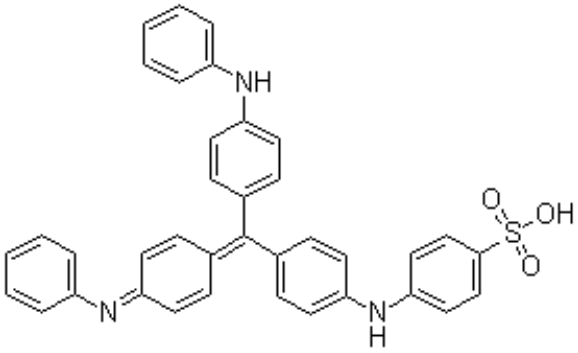
#### 2.4.2.10. Metal – Kompleks Boyarmaddeler

Azo boyarmaddeleri ile metal iyonlarının kompeks oluşturması sonucu meydana gelen boyarmaddelerdir. Metal katyonu olarak Co, Cr, Cu ve Ni iyonları kullanılır. Krom kompleksleri yün, poliamid, bakır kompleksleri ise pamuk ve deri boyamacılığında kullanılır.

#### 2.4.2.11. Pigment Boyarmaddeler

Pigment boyarmaddelerin elyaf afinitesi yoktur. Bu boyalar Kimyasal bağ ve absorpsiyon yapmazlar. Bağlayıcı olarak sentetik reçineler ile elyaf üzerine bağlanırlar. Suda çözünmediklerinde emülsiyonları şeklinde kullanılırlar. Emülsiyon, elyaf ve kumaşa emdirildikten sonra bozulur. Pigment kumaş yüzeyinde ince dağılmış halde kalır. Boya 140-170$^0$C'de fikse edilir. Açık renklerde yıkama ve ışık haslıkları iyidir.

Şekil 2.4.2.11.'de bu gruba örnek olarak Pigment Blue 61'in molekül yapısı gösterilmiştir.




**Şekil 2.4.2.11.** Pigment Blue 61

### 2.4.3. BOYARMADDELERİN KİMYASAL YAPILARINA GÖRE SINIFLANDIRILMASI

#### 2.4.3.1. Azo Boyarmaddeleri

Bu çalışmada bir azo boyarmaddesi olan C.I.Red 239 kullanıldığı için bu sınıfa geniş yer verilmiştir.

Organik boyarmaddelerin en önemli sınıfını azo boyarmaddeleri oluşturur. Küpe ve kükürt boyarmaddeleri dışındaki diğer tüm boyaların yapısında azo grubuna rastlanır. Bunlar, yapılarındaki kromofor grubu olan azo (-N=N-) grubu ile karakterize edilir. Bu gruptaki azot atomları , $sp^2$ hibritleşmesi ile karbon atomlarına bağlanır. Azo grubuna bağlanan karbon atomlarından biri aromatik veya heterosiklik bir halka, diğeri ise enolleşebilen alifatik zincire bağlı bir grup olabilir. Bu nedenle molekülde en az bir aril grubu bulunur. Azo boyarmaddelerini genel olarak şu şekilde gösterebiliriz: Ar-N=N-R. Burada R: Aril, heteroaril veya enolleşebilen alkildir.

Azo gruplarının yan taraflarında çeşitli sübstitüe gruplarının bulunması nedeniyle, hemen hemen tüm reklerin oluşması sağlanabilir (Griffiths, 1976).

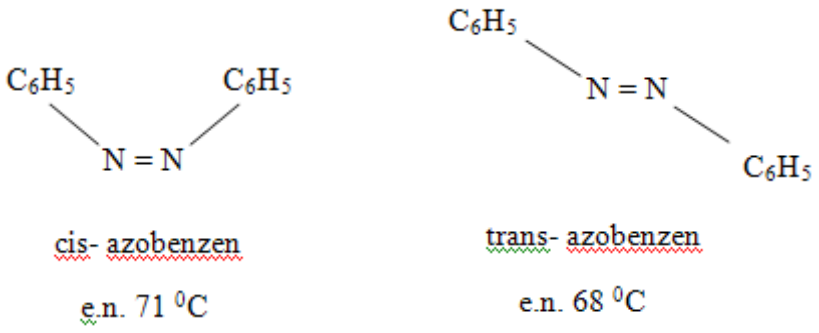
Azo boyalar sınıfına bütün renkli boyalar (kırmızı, sarı, mavi, yeşil, mor, kahve, siyah) dahildir. Moleküldeki azo grubu sayısı arttıkça renk koyulaşır.

Alifatik grup içeren azo boyarmaddelerinin renk şiddetleri düşüktür. Renk tonları geniş bir spektruma sahiptir. Doğal boyarmaddelerin hiçbirinde azo grubuna rastlanmaz. Bu sınıf boyarmaddelerin hepsi sentetik olarak elde edilirler. Sentezlerinin sulu çözelti içinde basit olarak yapılması ve başlangıç maddelerinin sınırsız olarak değiştirilebilmesi çok sayıda azo boyarmaddesi elde edilmesine olanak sağlar.

Azo boyarmaddeleri tekstil, plastik, kağıt, boya, ilaç, gıda endüstrisinde kullanılırlar.

Azo boyarmaddelerin yapılarında –oksi ya da -amino grupları bulunduğundan, asidik ya da bazik özelliğe sahiptirler. –Sülfo grubu içeren azo boyalar suda çözünen Na tuzları şeklinde ya da suda çözünmeyen Ba ve Ca tuzları şeklinde kullanılırlar. Suda çözünmeyen azo boyarmaddeleri, yağ, alkol, benzen ve diğer organik çözücülerde çözünürler (Kılınçarslan, 1999).

Azot atomları arasındaki çift bağ nedeniyle azo bileşikleri geometrik izomeri gösterirler. Azo benzenin farklı fiziksel özelliklere sahip iki farklı şekli –cis, -trans izomerleri aşağıda gösterilmiştir (Başer ve İnanıcı, 1989).




Azo boyarmaddeler moleküldeki azo grubuna göre, mono-, dis-, tris-, tetrakis azo boyarmaddeleri olarak adlandırılırlar. Üç ya da daha fazla azo grubu içerenlere poliazo boyarmaddesi de denilir.

Azo boyarmaddelerin C.I. (Colour Indeks) numaraları aşağıda verilmiştir (Tablo 2.4.3.1).

**Tablo 2.4.3.1.** Azo boyarmadde sınıfları ve C.I (Colour Indeks) numaraları

| **Azo Boyarmadde Sınıfı** | **C.I. Numarası** |
|---|---|
| Monoazo | 11000-19999 |
| Disazo | 20000-29999 |
| Trisazo | 30000-34999 |
| Tetrakisazo ve poliazo | 35000-36999 |

### 2.4.3.2. Nitro ve Nitroso Boyarmaddeleri

Bu sınıf boyarmaddeler, kimyasal yapılarında nitro ya da nitroso grubu ile –OH, -$NH_2$ gibi elektronegatif grup bulundururlar. Nitro ya da nitroso grubu ile elektronegatif grup, birbirine göre orto konumunda bulunur.

### 2.4.3.3. Arilmetin Boyarmaddeleri

Arilmetin boyarmaddelerinin genel formülleri Ar - X = Ar şeklindedir. Formülde X; - CH = veya – N = şeklinde olabilir. Bütün arilmetin boyarmaddelerinde X ile gösterilen grup, absorpsiyon sisteminin temel parçasıdır. Bu tür boyarmaddelerin karakteristik reaksiyonları, bu grubun elektrofil özelliğinden kaynaklanır.

#### 2.4.3.4. Polimetin Boyarmaddeleri

Polimetin boyarmaddeleri renkli bir sistem içinde büyük bir grup oluştururlar. Bu boyarmaddeler sahip oldukları iyon yüküne göre anyonik, katyonik ve noniyonik olarak sınıflandırılırlar. Polimetin boyarmaddeleri metin zincirinin uzunluğuna göre de sınıflandırılabilirler. Trimetin, pentametin vb.

#### 2.4.3.5. Karbonil Boyarmaddeleri

Yapısında konjuge çift bağlar ve bunlara konjuge durumda en az iki karbonil grubu içeren bileşiklere karbonil boyarmaddeleri denir. Bu boyarmaddeler indigo ve anrakinon yapısında olmak üzere iki alt sınıfa ayrılırlar.

#### 2.4.3.6. Aza (18) Annulen Boyarmaddeleri

Burada ardı ardına C = C ve C - C bağları içeren bir monosiklik halka (n) Annulen olarak adlandırılır. Bu boyarmaddeler n = 18 yani, 18 Π elektronlu ve konjuge durumda çift bağlar içeren renk verici bir yapıya sahiptir.

#### 2.4.3.7. Kükürt Boyarmaddeleri

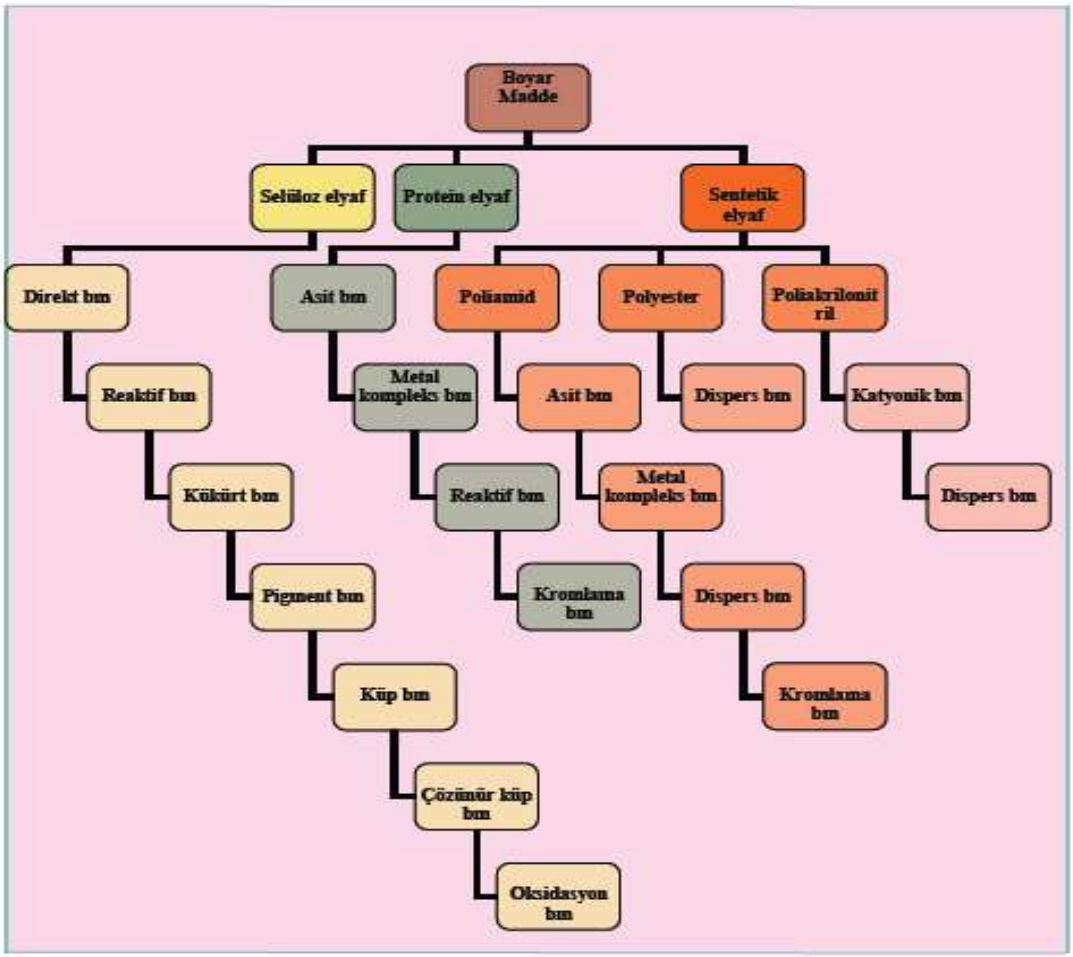
Aromatik aminlerin, fenollerin, kükürt, sodyum sülfür ya da sodyum polisülfür ile reaksiyonundan meydana gelen organik renkli bileşiklerdir. Bu boyar maddeler makromoleküllü yapıdadır ve suda çözülmezler. Bunlar Bm-S-S-Bm şeklinde sembolize edilirler (Bm: Boyarmadde).

### 2.4.4. BOYARMADDELERİN BOYADIKLARI ELYAFIN CİNSİNE GÖRE SINIFLANDIRILMASI

Boyarmaddelerin tekstil liflerini renklendireceğini düşünürsek, boyarmaddeler, boyadıkları elyafın cinsine göre de sınıflandırılabilirler.

Boyar maddeler değişik lif tiplerine karşı farklı afinite (kimyasal ilgi) gösterir. Bu nedenle bazı boyar maddeler sadece selülozik lifleri boyarken, bazıları protein liflerini, bazıları ise sentetik liflerin boyanmasında kullanılır. Ayrıca bir boyar madde birden fazla lif çeşidini de boyayabilir. Buna göre Tablo 2.4.4.'de boyar maddelerin boyadıkları elyaf türüne göre sınıflandırılması gösterilmiştir.

**Tablo 2.4.4.** Boyar maddelerin boyadıkları elyaf türüne göre sınıflandırılması



## 2.5. REAKTİF BOYARMADDDELER

### 2.5.1. REAKTİF BOYARMADDELERİN KİMYASAL YAPISI VE GENEL ÖZELLİKLERİ

Reaktif boyarmaddeler, uygun koşullar altında, lif ile kimyasal reaksiyona girerek, kovalent (boyarmadde-lif) bağ kurma özelliğine sahip tek boyarmadde sınıfıdır. Pamuklu mamullerinin boyanmasında günümüzde yeterli haslıkta ve en yaygın kullanılan boyarmadde çeşididir (Balcı, 2008).

Reaktif boyarmaddeler çok parlak renklere sahip olup, spektrumlarında dar ve yüksek pikler gösterirler. En çok mavi, kırmızı, oranj ve sarı renklerin elde edilmesinde kullanılırlar.

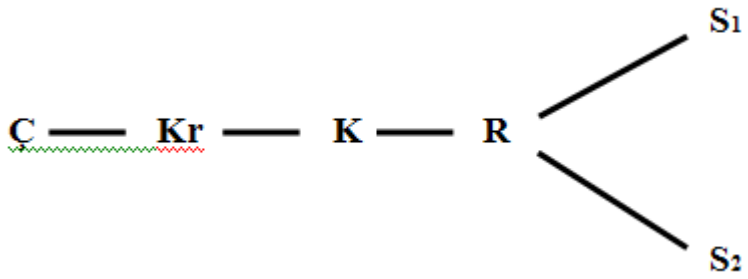
Reaktif boyarmaddeler önce selüloz esaslı lifler için geliştirilmişlerdir. Ancak şimdi yaygın olmasa da yün, ipek, orlon, akrilik için de kullanılmaktadırlar. Boyarmadde grubu olarak azo grubu içeren reaktif boyarmaddeler aşındırma baskılarda uygundur. Özellikle pamuk baskısında yüksek ışık ve yaş haslıklarına sahip parlak renkler elde edilir.

Reaktif boyarmadde ile boyanacak ya da basılacak olan kumaşın öncelikle iyi bir ön terbiye işleminden geçmesi gerekmektedir. Özellikle nişasta haşılının uzaklaştırılması zorunludur. Aksi halde boyarmadde materyal yerine nişasta haşılı ile reaksiyona girer.

Reaktif boyarmaddelerin ışık, yaş ve ter haslıkları yüksektir. Boya-lif bağları çok düşük ve yüksek pH'larda hidrolize uğradığı için asit ve alkali haslıkları orta seviyededir. Boyama işlemi bitiminde, hidrolize uğrayan boyarmadde kısmını uzaklaştırmak için sabunlama ve durulama işleminin iyi bir şekilde yapılması gerekmektedir.

Reaktif boyalar içerdikleri güçlü kovalent bağlar sayesinde kumaşlar üzerine kolayca fikse olabildiği için tekstil endüstrisinde geniş bir kullanım alanı bulurlar (Nilsson vd., 1993).

Reaktif boyarmaddenin kimyasal yapısı aşağıdaki gibidir:




**Ç** : Çözünürlük sağlayan grup
**Kr** : Kromofor grup
**K** : Köprü grup
**R** : Reaktif grup
**$S_1$** : Substitüsyon reaksiyonu sırasında yer değiştiren substitüent
**$S_2$** : Diğer substitüentler

**Ç (Çözünürlük sağlayan grup) :** Selüloz ve protein elyafı boyayabilen reaktif boyarmaddalerde sülfonik asit grubu bulunur.

Sülfon grubu içeren reaktif boyarmaddelerde çözünürlüğü sülfon grubu oluşturur (Lacasse ve Baumann, 2004).

**Kr (Kromofor grup) :** Reaktif boyarmaddede moleküle renk veren gruptur. Genellikle sarı, turuncu ve kırmızı boyarmaddelerin basit monoazo yapısında, mor, koyu kırmızı ve lacivert renklerin bakırlı mono ve disazo yapısında, parlak ve açık mavi renklerin ise antrakinon ve ftalosiyanin türevleri olduğu söylenebilir.

**K (Köprü grup) :** Moleküldeki renkli grup ile reaktif grubu birbirine bağlayan – NH– , – CO– , – $SO_2$– gibi gruplardır. Köprü grupları, boyarmadde ile elyaf bağının ayrılmasını önler. Reaktif grubun reaktivitesi üzerinde de etkilidir.

**R (Reaktif grup) :** Elyaftaki fonksiyonel grupla kovalent bağ oluşturan gruptur. Reaktif grup ile reaksiyon verebilecek olan fonksiyonel gruplar, selülozda hidroksil, yün ve ipekte amino, karboksil, hidroksil ve tiyoalkol gruplarıdır. Poliamidde ise birkaç tane amino ve karboksil grupları vardır. Bütün bu gruplar nükleofilik karakterdedir ve bu nedenle reaktif grubun yapısındaki elektrofilik merkeze katılırlar.

### 2.5.2. REAKTİF BOYARMADDELERİN SINIFLANDIRILMASI

#### 2.5.2.1. Reaktif grubun elyaf ile yaptığı reaksiyonun mekanizmasına göre sınıflandırma

1. Nükleofilik sübstitüsyonla reaksiyon veren reaktif boyarmaddeler,
2. Nükleofilik addisyonla reaksiyon veren reaktif boyarmaddeler,
3. Birkaç addisyon ve eliminasyonla reaksiyon veren reaktif boyarmaddeler,
4. Elyaf ile asidik ortamda reaksiyon veren reaktif boyarmaddeler.

#### 2.5.2.2. Reaktif grubun kimyasal yapısına göre veya bu grubun kimyasal reaktivitesinin derecesine göre sınıflandırma

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

### 2.5.2.3. Boyama prosesinin temparatürüne göre sınıflandırma

#### 1. Yüksek reaktifliğe sahip soğukta boyayan boyarmaddeler

Soğukta boyayan reaktif boyarmaddeler için temperatür 20-40$^0$C arasındadır. Bu boyarmaddeler reaktiflikleri yüksek olduğu için tempatatürü yükseltmeden ve alkali ilavesini arttırmadan elyaf ile çok kolay reaksiyona girerler.

Bu boyarmaddelerin en büyük avantajları;

- Daha hızlı boyama yapmak,
- Daha az kimyasal madde tüketimi,
- Daha az enerji tüketimi,
- Yüksek boyarmadde verimi,
- Tekrarlanabilme olanağının daha fazla olması,
- Aynı zamanda düşük substantiviteleri yüzünden yıkanmalarının çok kolay olmasıdır. Yüksek sıcaklıkta durulama yeterlidir.

#### 2. Orta derecede reaktifliğe sahip ılıkta boyayan boyarmaddeler

Esas olarak, bu grup sınıflandırma pek yaygın değildir. Genel olarak soğuk grupta değerlendirilirler.

#### 3. Az reaktifliğe sahip sıcakta boyayan boyarmaddeler

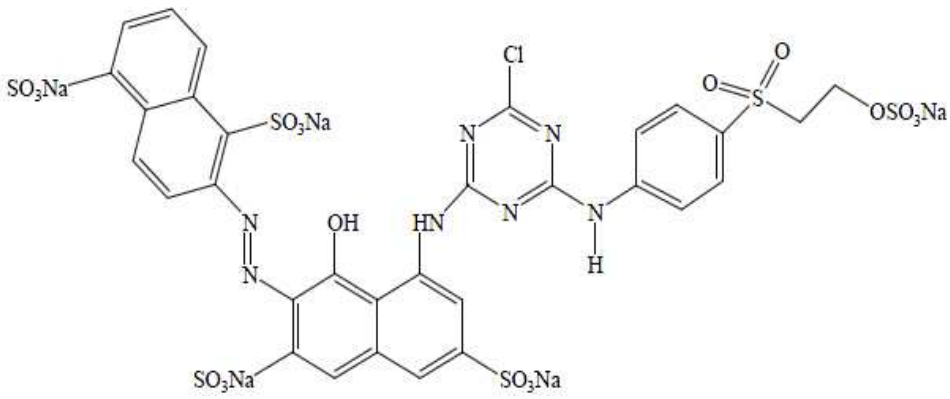
Monoklortriazin (M.C.T.) veya triklorprimidin (T.C.P) grubu içeren boyarmaddelerdir. Boyama temparatürleri 60-80°C arasındadır. Bu boyarmaddelerin reaksiyon kabiliyetleri zayıf oldukları için temparatürü yükseltmek ve alkali ilavesini arttırmakla aktivite sağlanır. Sıcak boyamada temparatürün yüksekliği nedeni ile çok düzgün boyamalar elde edilir ve boyar madde çok iyi nüfuz eder.

Bu boyarmaddelerin en büyük avantajları;

- Hidroliz tehlikesinin az olması,
- Daha iyi nüfuz etmeleridir.

## 2.6. C.I. REACTİVE RED 239'UN YAPI AÇIKLAMASI VE ÖZELLİKLERİ

C.I. Reactive Red 239 (Remazol Brilliant Red 3BS) tekstil boyasının molekül yapısı aşağıda verilmiştir (Şekil 2.6).




**Şekil 2.6.** C.I. Reactive Red 239'un kimyasal yapı formülü

C.I. Reactive Red 239'un kapalı formülü $C_{31}H_{19}ClN_7Na_5O_{19}S_6$ olarak ifade edilebilir.

C.I. Reactive Red 239, boyarmaddelerin çözünürlüğe göre sınıflandırılmasında -$SO_3Na$ (sülfonik asit sodyum tuzu) içerdiği için anyonik suda çözünen boyarmaddeler sınıfında yer alır. Boyama özelliğine göre reaktif boyarmaddeler, kimyasal yapısına göre ise azo boyarmaddelerin monoazo boyarmaddeler sınıfında bulunur. Boyadığı elyafın cinsine göre sınıflandırmada, selülozik ve protein elyafı boyama özelliğine sahip grupta olduğu görülür.

C.I. Reactive Red 239'un boyama özellikleri Dystar Katoloğu'nda aşağıdaki gibi verilmiştir (Tablo 2.6).

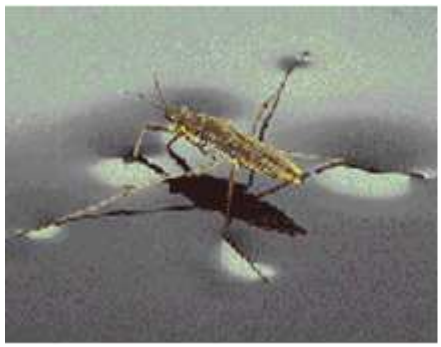
**Tablo. 2.6.** Remazol Brililant Red-3BS (C.I. Reactive Red 239) tekstil boyasının boyama özellikleri (Dystar, 2003).

| **Brilliant Red 3BS** 1/1 SD | | | Economical red for trichromatic shades. | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Commercial form | | | Process suitability | | | | | | | | | | | | | | | Recommended shade area | | |
| Powder | Granulate | Liquid | Exhaust dyeing 50 °C | Exhaust dyeing 60 °C | Exhaust dyeing 80 °C | Exhaust dyeing 90 °C | Cold pad-batch | Pad-dry-pad-steam | Pad-dry-steam | Pad-(pad-)steam | Pad-dry-thermofix | Econtrol | TTN | Dischargeable (alkaline) | Light fastness 1/6 S.D. | Light fastness 1/1 S.D. | | Pale | Medium | Dark |
| | 100% | | | X | (X) | | X | X | X | X | | X | | | 3–4 | 4 | | (X) | X | |

## 2.7. SURFAKTANTLAR

Surfaktantlar, suda ya da sulu bir çözeltide çözündüğünde yüzey gerilimini azaltan maddelerdir. Surfaktantlar aynı zamanda iki sıvı arasındaki yüzeyler arası gerilimi de etkiler. Yüzey aktif maddenin ingilizce karşılığı olan **surf**ace **act**ive **a**ge**nt** sözcüklerinin harflerinden oluşan bir kısaltma olan **surfactant** kelimesi, yüzey aktif madde yerine kullanılır.

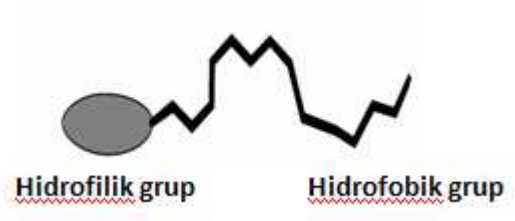
Surfaktantların yüzey gerilimini nasıl düşürdüğü bir örnekle açıklanabilir. Suyun yüzey gerilimi yüksek olması nedeniyle örümcek su yüzeyinde durabilir. Çok az miktarda surfaktant eklediğimizde ise suyun yüzey gerilimi düştüğü için ve resimdeki sonuca ulaşılır (Aydoğan, 2012).





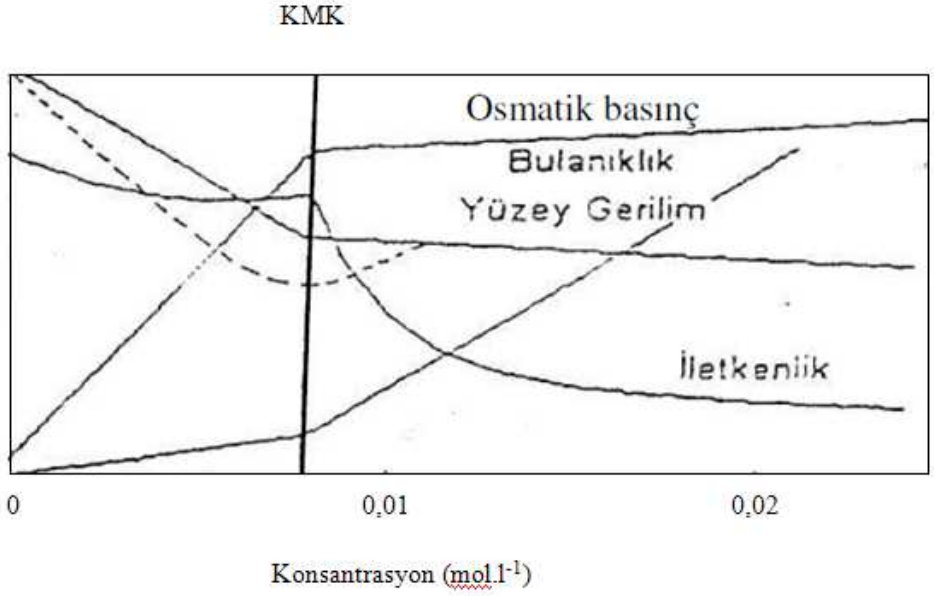
### 2.7.1. SURFAKTANTLARIN GENEL ÖZELLİKLERİ

Su içerisinde kendi kendine organize olabilen surfaktantların en önemli karakteristik özelliği uzun hidrokarbon zincirlerine ve polar gruplarına sahip olmalarıdır. Uzun hidrokarbon zinciri molekülün suyu sevmeyen (hidrofobik) kısmını oluşturur ve yüzey aktif özelliği sağlar, polar grup ise molekülün suyu seven (hidrofilik) kısmını oluşturur ve suda çözünmeyi sağlar (Şekil 2.7.1.1).




**Şekil 2.7.1.1.** Surfaktant molekülünün yapısı

Surfaktantların sudaki çözeltilerinin göstermiş olduğu özelliklerin başında çözelti içinde misel oluşumları gelir. Sentetik çözeltilerde, genellikle $10^{-4}$ M'dan daha küçük konsantrasyonlarda iyonik amfifilik maddelerin davranışı kuvvetli elektrolitlere benzer. Daha yüksek konsantrasyonlarda ise dar bir konsantrasyon aralığında ara yüzey gerilimi, elektrik iletkenliği, elektromotor kuvvet, pH, yoğunluk, spesifik ısı, viskozite, çözeltinin optik ve spektroskopik özelliklerinde az ya da çok ani bir değişme gösterirler. Surfaktant konsantrasyonunun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerde böyle bir değişmenin diyagramı Şekil 2.7.1.2'de verilmiştir.




**Şekil 2.7.1.2.** Surfaktant konsantrasyonunun fonksiyonu olarak fiziksel özelliklerdeki değişim

Buradaki ani değişimin sebebi, yönelmiş agregatların ya da misellerin oluşumudur. Surfaktant miktarının çok az bir miktar değişmesiyle, misel konsantrasyonunun aniden arttığı konsantrasyon, KMK (kritik misel konsantrasyonu) olarak adlandırılır. Surfaktant çözeltilerinin suda çözünmeyen maddeleri çözme ve çözündürme özelliği KMK'da başlar ve misel konsantrasyonu arttıkça artar. KMK uygulama alanlarında surfaktant seçiminde önemlidir. Örneğin KMK'da deterjanların temizleme özelliği ve köpürme maksimumdur.

Surfaktantlar, suya ilave edildiğinde başlangıçta hidrofob kısım suyun dışında olacak şekilde yerleşir. Surfaktant madde konsantrasyonu arttıkça miseller oluşur. Ancak, bu misellerin oluşumundan sonra yani kritik misel konsantrasyonuna (KMK) ulaştıktan sonra bu maddelerin etkisi başlar.

Surfaktant molekülleri varlığında yüzeye molekül getirmek daha az enerji gerektirdiğinden yüzeyde birim alan oluşturmak için gereken iş miktarı azalır. Diğer bir taraftan hidrofilik grubun varlığı surfaktantın sudan ayrılıp ayrı bir faz olusturmasını engeller. Bu nedenle surfaktantların amfifilik yapısı yüzey aktif maddenin sadece yüzeyde yoğunlaşması ve yüzey gerilimin düşmesine neden olmaz, molekülün sulu fazda hidrofilik grubun yer aldığı ve hidrofobik grubun sudan uzak kaldığı bir yapı oluşturmasına da neden olur.

Hidrofobik gruplar genellikle uzun zincirli hidrokarbonlardan, hidrofilik gruplar ise iyonik veya oldukça polar gruplardan oluşur.

Surfaktantlar içerdikleri hidrofilik grubun yapısına göre; anyonik, katyonik, noniyonik, amfoterik (zwitter iyonik) olarak sınıflandırılabilir. Her bir grubun etkisi farklı olmaktadır (Bu konu 2.7.3'de detaylı bir şekilde açıklanmıştır.).

Surfaktantların içerdiği hidrofobik yapıların etkileri aşağıdaki gibi ifade edilebilir:

Hidrofobik grubun uzunluğu arttıkça, surfaktantların;

- sudaki çözünürlügü azalır, buna karşılık organik çözücülerdeki çözünürlügü artar,
- kaynama noktaları artar,
- ara yüzeylerinde daha fazla agregat oluşur,
- sudaki karşıt iyonlarla çökelti oluşabilir,
- yüzeye adsorplanma ve misel olusturma eğilimleri artar.

Hidrofobik grup, doymamış ya da dallanmış yapılar içerirse surfaktantların;

- suda ve organik çözücülerdeki çözünürlügü artar,
- kaynama noktaları düşer.

Surfaktantlar gıda, ilaç, deterjan, kozmetik, ziraat, tekstil, kimya, plastik, boya, selüloz, fotoğraf endüstrisi, maden ve metalurji endüstrisi gibi geniş bir kullanım alanına sahiptir.

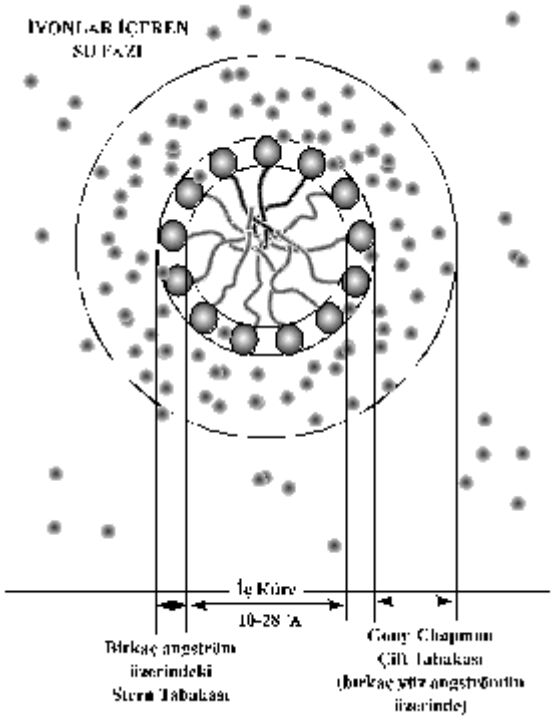
### 2.7.2. MİSEL OLUŞUMU VE YAPISI

İyonik amfifilik bir misel hem şekil hem de agregasyon sayısı (miseli oluşturan surfaktantların molekül sayısı) sürekli değişen bir büyüklüktür. Moleküler boyutta böyle bir büyüklüğü tanımlamak çok zordur. Bu nedenle aşağıdaki varsayımlar yapılarak bir model öne sürülmüştür (Aamondt, 1991):

- Amfifilik agregatlar yeterli sayıda molekülden oluşurlar. Böylece agregatların özellikleri makroskopik sistemin özelliklerine benzer.
- Miselin iç kısmının tamamının sıvı karakterli olduğu varsayılır. Bu nedenle karşıt iyonlar ve su molekülleri miselin içine geçemez.

- Bir sistemde, bütün misellerin aynı agregasyon sayısına sahip olduğu varsayılır.
- Miselin iki bölgeden oluştuğu varsayılır. Bunlar, çekirdek olarak adlandırılan iç bölge ve polisade tabakası olarak adlandırılan dış bölgedir.
- Miselin belirli bir konsantrasyona kadar küresel olduğu varsayılır.

Bu varsayımlara dayanarak bir miselin iki boyutlu uzaydaki şematik gösterimi Şekil 2.7.2.1.'de verilmiştir.

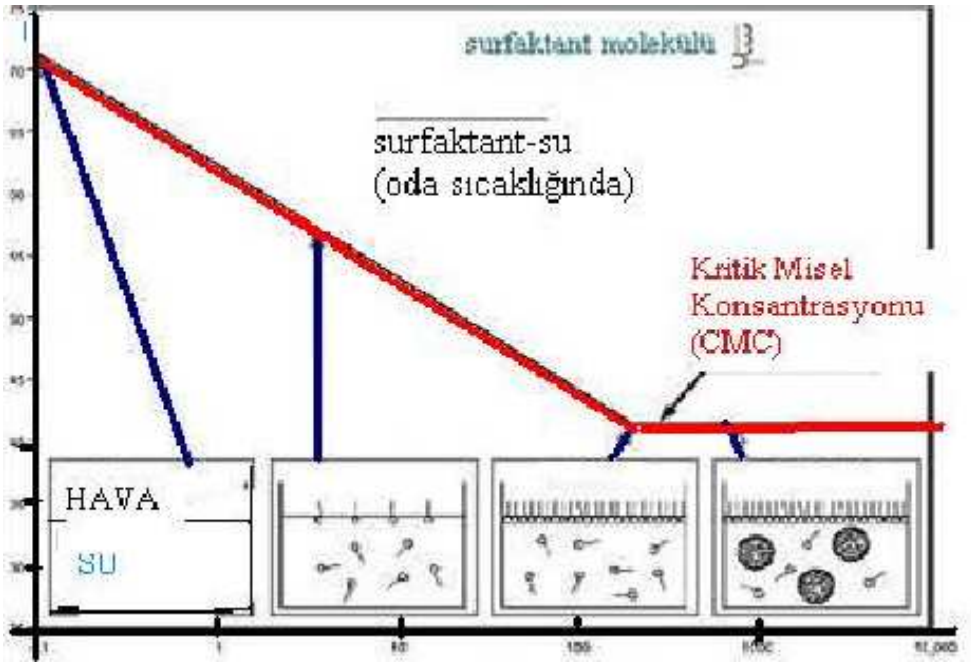



**Şekil 2.7.2.1.** Küresel iyonik bir miselin şematik gösterimi

Böyle bir misel, KMK' ya yakın konsantrasyonlarda küresel olup ortalama 12-30 °A yarıçaplıdır ve 20-100 monomerden oluşmustur. Miselin iç kısmında hidrofobik kısmın toplandığı çekirdek 10-28 °A çapındadır. Yüklü baş gruplar stern tabakası veya polisade tabakası olarak bilinen yoğun bölgeye yerleşmiş misel-su ara

yüzeyinde su molekülleri ile temasta ve hidrate haldedir. Karşıt iyonların çoğu Gauy - Chapman elektriksel çift tabakada yerleşmis ve yüklü agregattan tamamen ayrılmışlardır. Bunlar çözelti içinde iyonlar ile yer değiştirebilirler.

Başka bir deyişle, surfaktantta hidrofobik kısımlar sulu fazdan uzaklaşma, hidrofilik kısımlar ise sulu faza yönelme eğilimindedirler. Bu nedenle surfaktant molekülleri hidrofobik kısımla sulu fazın temasını engelleyecek şekilde çözelti içerisinde yerleşmeye çalışırlar. Bu şekilde misel adı verilen kümeleşmeler oluşur. Surfaktantlarda misel oluşumu belirli bir konsantrasyonda başlar. Misel oluşumunun başladığı konsantrasyona kritik misel konsantrasyonu (KMK) denir (Şekil 2.7.2.2).




**Şekil 2.7.2.2.** Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK)

Tekli sistemde, surfaktantın miselleşme derecesi olarak tanımlanan α iyonizasyon derecesi, konsantrasyona karşılık ölçülen iletkenlik değerleriyle çizilen eğrilerin oranlanmasıyla elde edilir. Saf surfaktantlar için α iyonizasyon derecesinin hesaplanmasından sonra momomerik yapıdaki katyonik surfaktantlar için (1), dimerik yapıdaki surfaktantlar için (2) denkleminden faydalanılarak miselleşme Gibbs serbest enerjileri $\Delta G^0_M$ hesaplanmıştır.

Monomerik yapıdaki katyonik surfaktantlar (DTAB, CTAB) için;

$\Delta G^0_M$ (monomer) = RT (2 - α) $\ln C_{KMK}$ (1)

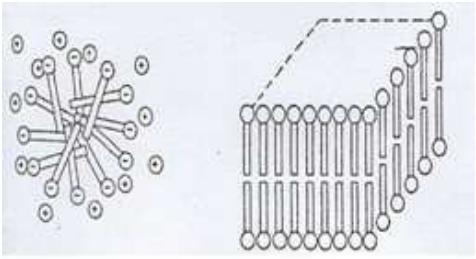
Dimerik yapıdaki surfaktantlar (semi gemini, gemini surfaktantlar) için;

$\Delta G^0_M$ (dimer) = 2RT (1,5 - α) $\ln C_{KMK}$ (2)

(1) ve (2) denklemleri kullanılmıştır (Zana, 2002).

### 2.7.3. MİSELLERİN ŞEKLİ, BOYUTU, BÜYÜKLÜK VE KARAKTERİ

Misellerin şekli ve boyutu ile ilgili birçok görüş öne sürülmüştür. Hartley ve arkadaşları misel adını verdikleri bir model öne sürmüşlerdir. Mc Bain ise laminar (silindirik) misel ve küresel misel olmak üzere iki tür misel olduğunu söylemiştir (Şekil 2.7.3.1). Harkins ve arkadaşları da sabun çözeltilerinin X-ışını kırınımlarını laminar misellerle açıklamışlardır.



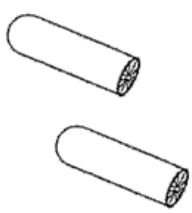
**Şekil 2.7.3.1.** Küresel ve laminar yapılarının şematik gösterimi

Laminar misel teorisi, surfaktant moleküllerinin baş gruplarının dışarıya yönelmesiyle çift tabakanın oluştuğunu farz eder. Monokromatik X ışınlarının bir demeti, ince bir sabun çözeltisinden geçirildiğinde, laminar miselde beklenenlerle uyumlu boşluklar veren kırınım örnekleri (Bragg denklemleriyle yorumlanır) gözlenir.

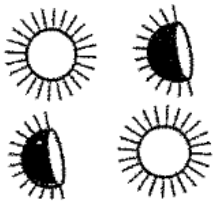
Laminar teorisi yeterli değildir, ayrıca misel büyüklüklerini sınırlandırılabildiği kolay olmayan bir mekanizma sağlar. Gerçekte termodinamik olarak laminer misellerin, hidrokarbon uçlarında ara yüzey enerjisini azaltmak için büyüklüğünü sonsuz arttırmaya eğilimli olması beklenir. Küresel misel, ara yüzey enerjisinin neredeyse tamamen eliminasyonuna izin verir. Laminar miseller, sadece derişik çözeltilerde oluşurlar.

Debye ve Anacker, misel taneciklerini çubuk şeklinde kabul etmişlerdir. Ancak bu ifade, çözeltiye ilave edilen elektrolit konsantrasyonu fazla olduğu zaman dikkate alınabilir. Genel olarak miseller, kritik konsantrasyon civarında küreseldir.

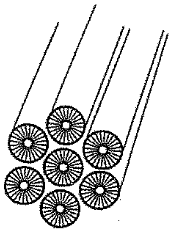
Günümüzde, miseller KMK'nın çok fazla üzerinde olmayan konsantrasyonlarda küreseldir. Ayrıca, misellerin şekli ve büyüklüğü değişir. Çünkü çözeltideki surfaktant molekülleri ile misellerin içine yığılmış surfaktant molekülleri arasında dinamik bir denge vardır. KMK'dan çok daha yüksek konsantrasyonlarda, laminer miselin temel model olduğu çeşitli sıvı kristal fazlar oluşmaya eğilimlidir. Değişik misel şekilleri Şekil 2.7.3.1'de gösterilmiştir.



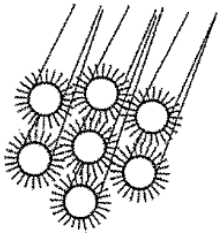
Çubuk şekilli miseller



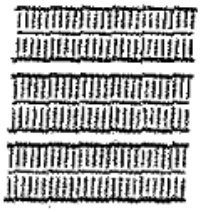
Ters miseller



Altıgen faz



Ters altıgen faz



Tabakalı faz

**Şekil 2.7.3.1** Misel şekilleri

Derişimin artması ile miseller önce silindirik veya çubuk şeklinde büyüme gösterirler, daha sonra ise hekzagonal veya tabakalı bir dizilişe geçerler. Miselizasyon (misel oluşması), adsorbsiyon mekanizmasına alternatif bir mekanizma olarak düşünülebilir. Miseller sayesinde surfaktant çözeltisinin yüzeyler arası enerjisi azalabilir. Genelde miselizasyon ekzotermik bir olaydır. Sıcaklığın azalması ile miselizasyon gerçekleşir.

Bir misel içinde birleşen surfaktant moleküllerinin sayısı (agregasyon sayısı) miselin büyüklüğünün bir ölçütüdür. Misellerin belli bir büyüklüğü vardır. Genelde çapları 2-8 nm arasındadır. Tuz ilavesi iyonik misellerin boyutunu arttırır. Sıcaklığın artması ile noniyonik misellerin boyutu artar.

Kritik misel konsantrasyonuna etki eden faktörler aşağıda verilmiştir:

- Yüzey etkin maddenin hidrokarbon zincirinin uzunluğu; hidrokarbon zinciri uzun olanlar daha düşük derişimde misel oluştururlar.
- Surfaktantların baş grubunun hidrokarbonzincirine göre durumu incelendiğinde, surfaktantın baş kısmı kuyruk merkezine kadar yakınsa KMK o kadar yüksektir.
- Surfaktanttaki hidrokarbon molekülünde çift bağ bulunması KMK'yı yükseltir.
- Surfaktanttaki iyon sayısı arttıkça KMK düşer, ayrıca ilave edilen tuzlar KMK'yı düşürürler.
- Alçak basınç altında, sıcaklık arttıkça KMK düşer.

Trauba kuralına göre surfaktantların homolog serisi içinde seyreltik çözeltilerinde bir $CH_2$ grubu arttıkça, yüzey gerilimindeki düşüş üç katı olmaktadır. Surfaktantların düşük derişimlerdeki çözeltileri normal elektrolitler gibi hareket ederler. Kritik misel konsantrasyonları üzerindeki derişimlerde fizikokimyasal özellikleri aniden değişir.

### 2.7.4. MİSELLERİN ÇÖZÜNDÜRÜLMESİ (SOLUBİLİZASYON)

Suda çözünürlüğü düşük olan maddeler misellerin iç kısmında çözündürülebilirler. Buna solubilizasyon (çözündürme) denir. Hidrofobik ve oleofilik solubilize olan moleküller misellerin hidrokarbon çekirdeği içinde yerleşirler (Şekil 2.7.4.1).



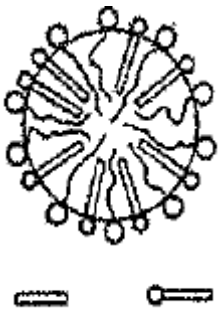
**Şekil 2.7.4.1.** Surfaktant molekülü

Bir misel içinde bir maddenin solubilizasyonu, polar ve polar olmayan özellikleri arasındaki denge ile ilişkilidir.

Surfaktantların KMK üzerinde oluşturdukları miseller sonucu, surfaktantlar çözünmeyen organik maddeyi misel yapının merkezine iletme yoluyla çözebilir. Örneğin, kuru ksilenol saf su içinde dağılarak çözünme gösterdiği halde, bu madde suya sodyum dodesil sülfatın katılmasıyla, koyu kırmızı renkli çözelti verir.

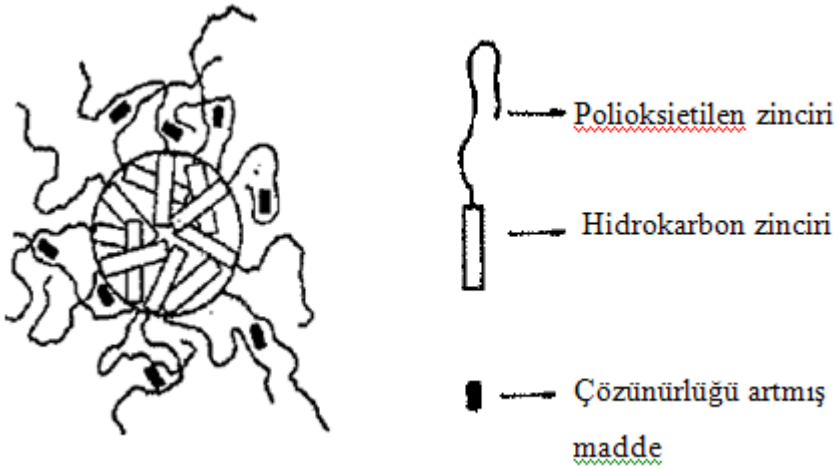
Elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerin dengesi çözünmenin yerini belirler, miselin yüzeyine yakın kısımdan iç kısma doğru her hangi bir yerde olabilir.

Suda çözünmeyen etkin maddeler, özellikle hidroksil, karbonil, eter, amino ve amit gibi fonksiyonel grupları içerirler. Solubilizasyondan sonra bu hidrofilik gruplar, hidrate olmak için surfaktantların polar baş grupları arasında misellerin etrafına yerleşirler (Şekil 2.7.4.2).



**Şekil 2.7.4.2.** Çözünürlüğü artmış madde

Noniyonik surfaktantlar, düşük toksisitelerinden dolayı çözündürme ajanı olarak önem kazanmışlardır. Örneğin; polioksietilen noniyonik surfaktant miselleri, dış kısımda hidrate polietilen glikol, iç kısımda ise hidrokarbon gruplarını içerirler (Şekil 2.7.4.3).




**Şekil 2.7.4.3.** Polioksietilen noniyonik surfaktant miselleri

Solubilizasyon; surfaktantın derişimine, yapısına ve sıcaklığa bağlıdır.

Solubilizasyon KMK'nın altında olmaz. KMK'nın üzerinde, solubilize olan miktar doğrudan misellerin sayısı ile orantılıdır. Solubilizasyonun en önemli yararı fenolik bileşiklerin, vitaminler ve steroidler gibi suda çözünmeyen etkin maddelerin çözünürlüğünü artırmasıdır. Bu maddelerin miseller içinde çözünürlüğünün artırılması ile emilimleri de artar.

Hidroliz olan etkin maddelerin solubilizasyonu ile polar olmayan zincirler, misellerin çekirdeğinde iç kısımda yerleştikleri için hidroliz hızları gecikir. Solubilizasyon için ilave edilen surfaktantın maksimum derişimi, berrak bir çözelti oluşturmak için gerekli miktar olarak tanımlanır. Genel olarak sıcaklığın artması ile surfaktantın maksimum derişimi artar.

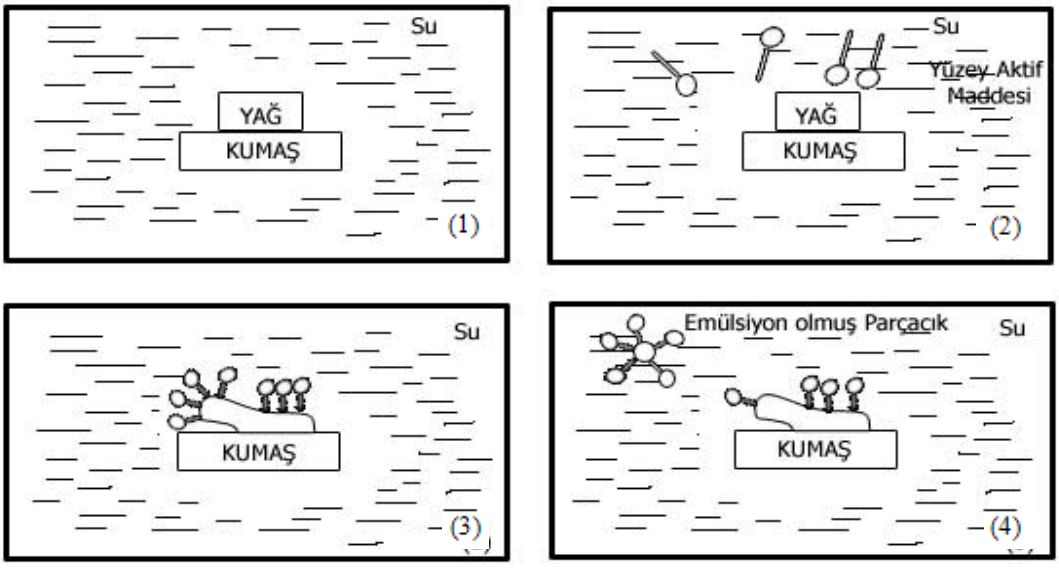
Surfaktantların KMK üzerinde oluşturdukları miseller sonucu, surfaktantlar çözünmeyen organik maddeyi misel yapının merkezine iletme yoluyla çözebilir. Örneğin, kuru ksilenol saf su içinde dağılarak çözünme gösterdiği halde, bu madde suya sodyum dodesil sülfatın katılmasıyla, koyu kırmızı renkli çözelti verir.

Elektrostatik ve hidrofobik etkileşimlerin dengesi çözünmenin yerini belirler, miselin yüzeyine yakın kısımdan iç kısma doğru her hangi bir yerde olabilir.

Çözünürleştirmenin, su-çözünmeyen maddeler içeren farmatik ürünler, deterjanlar, emülsiyon polimerizasyonu ve organik reaksiyonların misel katalizinin oluşturulmasında pratik önemi vardır.

### 2.7.5. SURFAKTANTLARIN EMÜLSİYON OLUŞTURMA ÖZELLİĞİ

Surfaktantlar, emülsiyon oluşturma özelliğine de sahiptir. Örneğin kumaş üzerinde suda çözünmez yapıda bir yağ olduğunda kumaş/yağ/su ara yüzeyleri mevcuttur (1). Yağ- su karışımına emülsiyonlaştırıcı olarak bir surfaktant ilave edildiğinde hidrofobik kısım yüzey boyunca oryante olur (2). Surfaktant yağ tabakasına tutunur. Hidrofilik kısmı ile yağı suya çekmeye çalışır (4). Bunun sonucu olarak yağ kumaştan uzaklaşır ve su fazına geçerek emülsiye olur (5) (Şekil 2.7.5).




**Şekil 2.7.5.** Surfaktantların emülsiyon oluşturması

### 2.7.6. KRAFT SICAKLIĞI

Misel oluşturan surfaktantların belli bir sıcaklığın üzerinde çözünürlükleri hızla artar. Bu sıcaklığa da Kraft Sıcaklığı ya da Kraft Noktası denir. Bu davranış, miseller yüksek derecede çözünebilir özellik gösterirken, birleşmemiş surfaktantın sınırlı çözünürlüğe sahip olması gerçeği ile açıklanır. Krafft sıcaklığının altında surfaktantın çözünürlüğü miselleşme için yetersizdir. Sıcaklığın Kraft noktasına kadar artırılması ile çözünürlük KMK'ya ulaşıncaya kadar yavaşça artar ve misel oluşur. Bunun sonucunda çözünürlükte büyük bir artış gözlenir.

### 2.7.7. SURFAKTANTLARIN SINIFLANDIRILMASI

Surfaktantlar, oluşumları bakımından iki grupta incelenirler.

A) Doğal surfaktantlar
B) Sentetik surfaktantlar

**A. Doğal Surfaktantlar**

Doğal olarak oluşan amfifiller, basit lipidler, kompleks lipidler, glukozidler, şeker esterleri doğal surfaktantlardır.

Bir çok değişik amaçla kullanılan surfaktantlar, aslında insan vücudunda da doğal olarak bulunmakta ve farklı görevler içermektedir. İnsan vücudundaki surfaktanta örnek olarak son yıllarda oldukça ilgi çeken "Lung Surfactant" verilebilir. Lung surfactantlar (fosfolipid ve protein karışımı), akciğerlerde alveol üzerinde tekli bir tabaka oluştururlar. Bu tabakanın görevi, yüzey gerilimini ayarlayarak solunumun kolaylaşmasını sağlamaktır. Bu surfaktantın eksikliği, yeni

doğanlarda ölümle sonuçlanan çalışma bozukluklarına sebebiyet verebilir (Aydoğan, 2012).

### B. Sentetik Surfaktantlar

Sentetik surfaktantlar amfifilik, organik ve organometalik bileşiklerdir. Amfifilik maddeler hidrofobik ve hidrofilik karakterli farklı bölgelere sahip moleküllerdir. Sentetik surfaktantlar, hidrofilik kısmın kimyasal yapısına göre beş sınıfta incelenebilirler.

#### 1. Anyonik Surfaktantlar

Suda çözündüklerinde hidrofilik grubu negatif yük taşıyan surfaktantlardır. Karboksilatlar, sülfatlar, sülfonatlar ve fosfatlar bu grupta yer alır. En iyi bilinen surfaktantlar, sabunlardır. Bu surfaktantlara sodyum dodesil sülfat, sodyum dodesil sülfonat örnek verilebilir.

Anyonik surfaktantlar, köpürme ve temizleme yetenekleri yüksek olduğu için çoğunlukla çamaşır ve bulaşık makinesi deterjanlarında ve şampuanlarda kullanılırlar. Ayrıca tekstilde kumaşlarda kalmış kimyasal maddelerin temizlenmesinde de kullanılırlar.

Anyonik surfaktantlar düşük maliyet ve yüksek performans nedeniyle en yaygın kullanılan surfaktantlardır.

#### 2. Katyonik Surfaktantlar

Suda çözündüklerinde hidrofilik grubu pozitif yük taşıyan surfaktantlardır. Aminler ve kuarterner amonyum bileşikleri bu grupta yer alır.

Bu surfaktantlara dodesil amonyum klorür, dodesil trimetil amonyum klorür, setil trimetil amonyum bromür örnek verilebilir.

Katyonik surfaktantlar, kir çıkarna özelliği zayıf olduğundan daha çok yıkama sonrası işlemlerinde kullanılırlar. Yumuşaklığı sağladıkları için kumaş yumuşatıcılarında ve dezenfeksiyon özelliklerinden dolayı ev ve banyo temizlik ürünlerinde kullanılırlar. Antiseptik özelliklerinden dolayı katyonik surfaktantlarla temizlenen yüzeyler daha geç toz tutar.

Katyonik surfaktantlar, maliyetleri yüksek olmalarına rağmen mikrop öldürücü özellikte olmaları nedeniyle dezenfektan maddelerde tercih edilirler.

### 3. Noniyonik Surfaktantlar

Herhangi bir yüklü grup içermezler ve iyonlaşmazlar ancak eterik oksijenlerinin yaptığı hidrojen bağları sayesinde suda çözünebilirler. Etoksilatlar, esterler, amitler, polioksi etilen ve polioksi propilen türevleri bu grupta yer alır. Bunlar, pozitif ya da negatif yük içermedikleri için sert sulara karşı dayanıklıdırlar. Bu surfaktantlara polioksi etilen (3) dekanol ve polioksi etilen (3) hekza dekanol örnek verilebilir.

Noniyonik surfaktantlar, güçlü bir kir çıkarma özelliğine sahiptirler. Sert sulardan ve düşük sıcaklıklardan etkilenmezler. Yağı çok iyi uzaklaştırabildikleri için çamaşır deterjanlarında, ev temizleyicilerinde ve bulaşık yıkama ürünlerinde kullanılırlar.

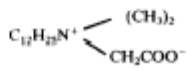
Noniyonik surfaktantların avantajlı yönü hidrofilik ve hidrofobik grupların uzunluklarının değiştirilebilmesidir.

### 4. Amfoterik (Zwitter İyonik) Surfaktantlar

Amfoterik surfaktantlar aynı molekül içerisinde anyonik ve katyonik hidrofilik grubu birlikte bulundururlar. Bulundukları ortamın pH'ına göre pozitif, negatif ya da yüksüz olabilirler. Bu surfaktantlara 3-dodesil dimetilamonyum propilsülfat örnek verilebilir.

Amfoterik surfaktantlar, çok iyi dermatolojik özelliklere sahip olduklarından genellikle kişisel bakım ve kozmetik ürünlerinde kullanılırlar. Ayrıca yüksek köpürme sağladıklarından elde kullanılan bulaşık deterjanlarında, ev temizlik ürünlerinde, şampuanlarda da kullanılırlar.

Farklı sınıflarda yer alan surfaktant örnekleri Tablo 2.7.7.1'de verilmiştir.

| | |
|---|---|
| ***Anyonik*** | |
| Sodyum stereat | $CH_3(CH_2)_{16}COO^-Na^+$ |
| Sodyum oleat | $CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_{16}COO^-Na^+$ |
| Sodyum dodesil sülfat | $CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$ |
| Sodyum dodesil benzen sülfonat | $CH_3(CH_2)_{11}\,C_6H_4SO_3^-Na^+$ |
| ***Katyonik*** | |
| Dodesilamin hidroklorürHekzadesiltrimetil amonyum bromür | $CH_3(CH_2)_{11}NH_3^+Cl^-$<br>$CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3^+)Br^-$ |
| ***Noniyonik*** | |
| Polietilen oksit<br>Sorbitan esterleri<br>Polioksietilen sorbitan esterleri | $CH_3(CH_2)_7\,C_6H_4\,(OCH_2CH_2)_8\,OH$ |
| ***Amfoterik*** | |
| Dodesil betain |  |

**Tablo 2.7.1.1.** Surfaktantların sınıflandırılması ve surfaktant örnekleri

## 5. Diğer Sentetik Surfaktantlar

### a. Gemini (Dimerik) Surfaktantlar

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

Gemini surfakfaktantlar aynı hidrofilik ve hidrofobik grup bulunduran diğer monomerik surfaktantlarla karşılaştırılırsa gemini surfaktantların daha düşük KMK, daha iyi çözünürlük, köpük oluşturma, ıslatma, adsorpsiyon yeteneği gibi özelliklere sahip olduğu görülür.

### b. Semi Gemini (Dimerik) Surfaktantlar

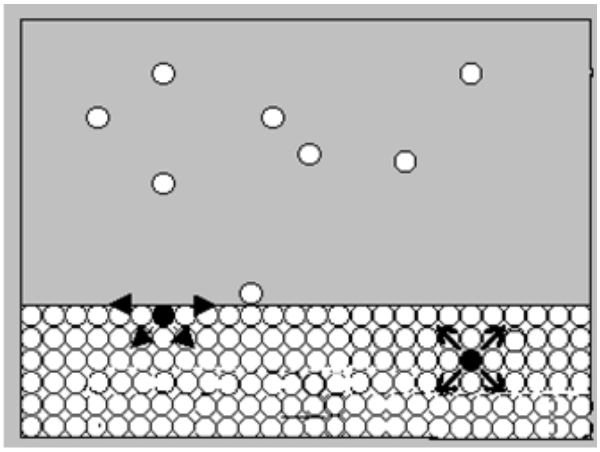
Semi gemini surfaktantlar, bir hidrofilik baş grubun ve iki hidrofobik alkil zincirinin birleşmesiyle oluşurlar.

Semi gemini surfakfaktantlar aynı hidrofilik ve hidrofobik grup bulunduran diğer monomerik surfaktantlarla karşılaştırılırsa semi gemini surfaktantların daha düşük KMK, daha iyi çözünürlük, köpük oluşturma, ıslatma, adsorpsiyon yeteneği gibi özelliklere sahip olduğu görülür.

## 2.8. YÜZEYLER ARASI ÖZELLİKLER

### 2.8.1. YÜZEY GERİLİM

Moleküller arasında kısa mesafede çekim kuvvetlerinin olduğu ve bu kuvvetler nedeniyle sıvı halin bulunduğu bilinmektedir. Yüzey ve ara yüzey gerilimi olgusu, bu kuvvetler aracılığıyla kolayca açıklanmaktadır. Sıvının iç kısmında bulunan moleküller, ortalama tüm yönlerden eşit kuvvetlerle çekilmektedir. Yüzeyde olanlar ise aşağıya doğru dengelenmemiş çekim kuvvetinin etkisi altındadır. Sıvı-buhar ara yüzeyi Şekil 2.8.1'de verilmiştir.



**Şekil 2.8.1.** Sıvı- buhar ara yüzeyi

Bir sıvının molekülleri arasında, molekülerin her yöne doğru çekilmesini sağlayan kohezyon kuvvetleri vardır. Birçok molekül, sıvının iç kısmına doğru sıvının yüzeyini terk ettiği için, yüzey kendiliğinden daralma eğilimindedir. Bu nedenle, sıvı damlaları ve gaz kabarcıkları küre şeklini almaya eğilimlidir. Bu durum hava ile temas eden yüzeyin küçülmesine ve küre şekline gelmesine neden olur. Böylece gösterdikleri yüzey minimum olur. Sıvının yüzeyini küçültme eğilimine, yüzey gerilimi denir. Daha açık bir ifade ile bir sıvının yüzey alanını 1 $cm^2$ genişletmek için gerekli enerjiye denir. Bir sıvı kütlesinin şekli kendisine etki eden kuvvetlerin bir sonucudur. Bir sıvının yüzeyi genişletilirse, molekülleri yeni yüzeye itmek için bir iş yapılmış olur. Bunun için de bir enerji harcamak gerekir.

Başka bir deyişle bir sıvının yüzey gerilimi ($\gamma$ ); yüzey üzerinde sıvının yüzey genişlemesine zıt olan birim uzunluk başına kuvvettir. Yüzey gerilimi, yüzeye paralel olarak etkir. Yüzey geriliminin MKS birim sistemindeki birimi metre başına Newton ($Nm^{-1}$) veya (1J = Nm olduğundan) $Jm^{-2}$ dir. CGS sistemindeki birimi ise dyn/cm yada $erg/cm^2$ dir. Örneğin suyun yüzey gerilimi $20^0$C de 72.8 dyn/cm veya 72.8 $erg/cm^2$ olduğundan suyun yüzeyini $20^0$C de $1cm^2$ genişletebilmek için 72.8 erg'lik bir enerjiye veya 1cm boyunca sıvı yüzeyinde yer alan moleküller arası etkileşimi yok edebilmek için 72.8 dyn'lik bir kuvvete ihtiyaç var demektir.

### 2.8.2. YÜZEY GERİLİMİN SICAKLIKLA DEĞİŞİMİ

Sıvıların çoğunun yüzey gerilimi, sıcaklık arttıkça doğrusal olarak azalır. Bu da moleküllerin kinetik enerjisinin artmasıyla yüzey gerilimlerin azaldığını ifade eder. Kritik sıcaklığa gelindiğinde yüzey gerilimi sıfırdır. Suyun yüzey geriliminin sıcaklıkla değişimi Tablo 2.8.2'de gösterilmiştir.

| Sıcaklık (°C) | Yüzey gerilimi (dyn/cm) |
|---|---|
| 0 | 75.65 |
| 25 | 71.97 |
| 50 | 67.91 |
| 75 | 63.50 |

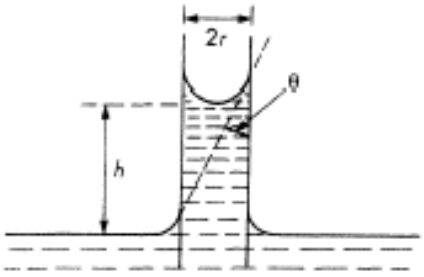
**Tablo 2.8.2.** Suyun yüzey geriliminin sıcaklıkla değişimi

### 2.8.3. YÜZEY VE ARA YÜZEY GERİLİMLERİNİN ÖLÇÜLMESİ

Yüzey ve ara yüzey gerilimlerinin ölçümü için en çok kullanılan yüzey ve yüzeyler arası ölçme yöntemleri aşağıda verilmiştir.

**1. Kapiler yükselme metodu**

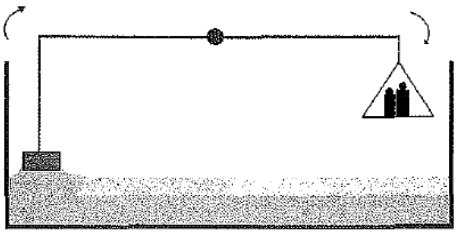
Bu metot uygun bir şekilde yürütüldüğünde, yüzey gerilimlerini belirlemek için kullanılabilecek çok doğru bir metottur. Bir beher içindeki sıvıya bir kılcal boru batırıldığında sıvı belli bir seviyeye kadar kılcalda yükselir. Kılcalın duvarı ile sıvı arasında adezyon kuvvetleri, sıvı molekülleri arasındaki kohezyon kuvvetlerinden daha fazladır. Böylece sıvı kılcal borunun duvarlarını ıslatır ve yayılarak kılcal içinde yükselir. Bu yükselme işlemi yükselme kuvveti ile yerçekimi kuvveti dengeleninceye kadar devam eder ve boru içindeki sıvı ile ana kaptaki sıvı arasındaki yükseklik farkı yüzey geriliminin ölçülmesini sağlar (Şekil 2.8.3.1).




**Şekil 2.8.3.1.** Kapiler yükselme

**2. Wilhemly levha metodu**

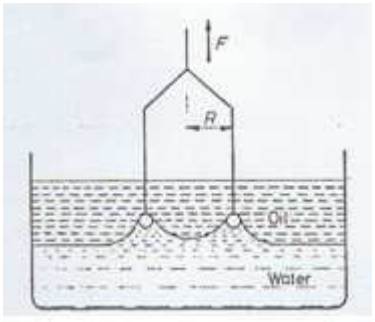
Bu yöntemde, sıvı içine lamel gibi platin bir plaka daldırılır. Diğer taraftan terazinin kefesine bağlanmıştır. Plakanın sıvının içinden koptuğu andaki değeri teraziden okunur (Şekil 2.8.3.2).



**Şekil 2.8.3.2.** Wilhemly levha metodu

### 3. Halka-koparma metodu

Bu yöntem, yüzey ve yüzeyler arası gerilimi ölçme işlemlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Alet temel olarak, yüzeye veya yüzeyler arasına daldırılmış olan platin-iridyum'dan yapılmış bir halkanın sıvıdan koparılması için gereken kuvvetin, yüzey ve yüzeyler arası gerilimle orantılı olmasına dayanarak ölçüm yapar. Sonuçlar kalibre edilmiş göstergeden dyn cinsinden okunur. Halkanın sıvıdan koptuğu andaki değeri göstergeden okunur (Şekil 2.8.3.3).

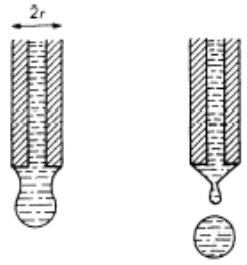



**Şekil 2.8.3.3.** Halka koparma metodu

Bu çalışmada halka koparma metoduna uygun olarak çalışan KSV Sigma 702 marka yüzey gerilim cihazı kullanılmıştır.

**4. Damla ağırlığı metodu**

Bu yöntem, yarıçapı bilinen bir kılcal borudan damlanın ağırlığı ile kopmasından hareketle yüzey gerilimi hesaplanması esasına dayanır. Kopan damlanın ağırlığı, hacmi ya da sayısı saptanır. Bu yöntemde, bir damlalık ya da stalagomometre kullanılır (Şekil 2.8.3.4).




**Şekil 2.8.3.4.** Damla ağırlığı metodu

**5. Asılı damla metodu**

Duyarlı ve tekrarlanabilirliği olan bir yöntemdir. Asılı damlanın fotoğrafı çekilir ve damlanın boyutlarından yüzey gerilimi hesaplanır. Bu yöntemle sadece temiz yüzeylerde değil, kirli yüzeylerde de ölçüm yapılabilir.

**6. Salınımlı fıskiye metodu**

Yaklaşık 0.01 saniye gibi çok kısa bir sürede yüzey gerilimini ölçen bir yöntemdir. Sıvı, basınçla küçük bir delikten geçirilir. Delikten geçen ve dairesel bir şekil alan sıvının fotoğrafı çekilir. Fotoğraftaki boyutlar ölçülerek yüzey gerilimi ile arasında bağlantı kurulur.

# 3. MATERYAL VE METOD

## 3.1. KULLANILAN KİMYASAL MADDELER

### 1. Katyonik Surfaktantlar

- Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB)
- Dodesiltrimetilamonyum bromür (DTAB)

Katyonik surfaktantlar Merck'ten temin edilmiştir.

### 2. Gemini Surfaktantlar

- 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)

Gemini surfaktantlar Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuvarlarında sentezlenmiştir.

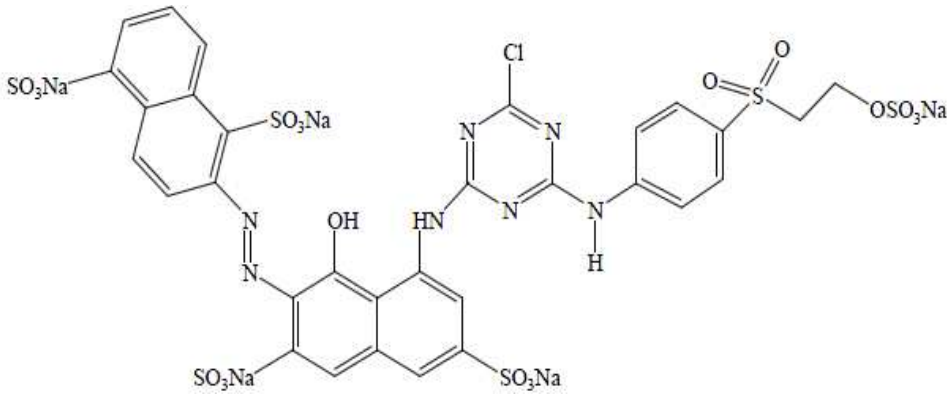
### 3. Semi Gemini Surfaktantlar

- N,N-didesil-N,N-dietil amonyum bromür (10-1-10)
- N,N-didodesil-N,N-dietil amonyum bromür (12-1-12)
- N,N-dihekzadesil-N,N-dietil amonyum bromür (16-1-16)

Semi gemini surfaktantlar Trakya Üniversitesi Kimya Bölümü laboratuarlarında sentezlenmiştir.

**4. Boyarmadde**

C.I. Reactive Red 239 (Remazol Brilliant Red 3BS)

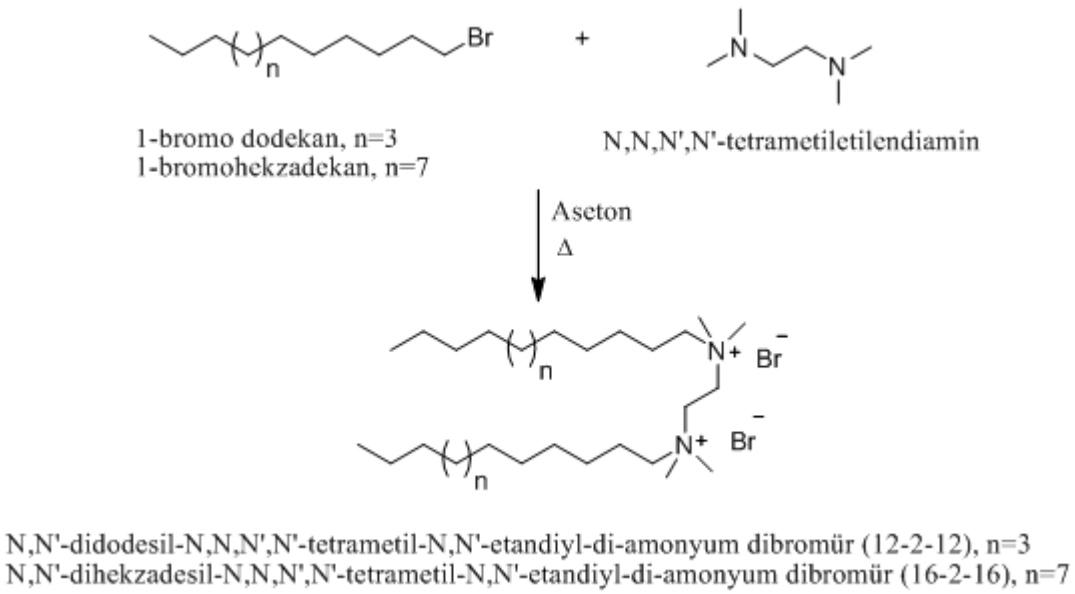



**Şekil 2.6.** C.I. Reactive Red 239'un kimyasal yapı formülü

Deneylerde kullanılan C.I.Reactive Red 239 Dystar'dan temin edilmiştir.

**3.2. GEMİNİ SURFAKTANTLARIN SENTEZİ**

Katyonik gemini surfaktantlar aşağıda verilen metodla sentezlenmiştir (Zana vd., 1991). Çözücü olarak aseton kullanılmıştır (Menger vd.,2000). Reaksiyon ürünleri yaklaşık %90-97 verimle elde edilmiş ve ürünler tekrar kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Yapı analizleri $^{1}H$ ve $^{13}C$ Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).




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.** 12-2-12, 16-2-16 katyonik gemini surfaktant sentezi

## 3.3. SEMİ GEMİNİ SURFAKTANTLARIN SENTEZİ

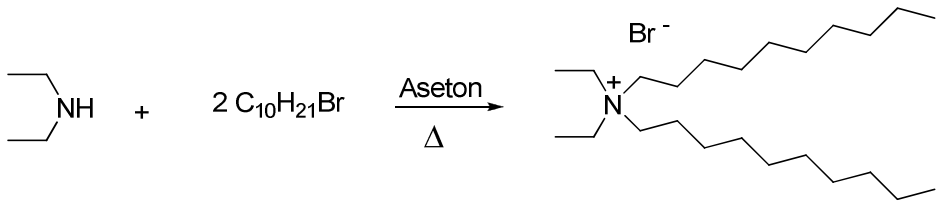
Katyonik gemini surfaktantlar aşağıda verilen metodlarla sentezlenmiştir.

### 3.3.1. N,N-didesil-N,N-dietil amonyum bromürün (10-1-10) sentezi

Dietil amin ve dodesil bromürden başlanarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

**1.aşama:** Dietil amin ve desil bromür 150 ml aseton içinde 250 ml'lik balonda 5-6 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Bu süre sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutularak KOH çözeltisi ile bazikleştirilmiş ve ürün eterle ekstrakte edilmiştir. Eter fazı susuz $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Eter ve reaksiyona girmemiş dietil amin fazlası rotevaporatörde uzaklaştırılmıştır. Desil dietil amin ham ürün olarak elde edilmiştir.

**2.aşama:** Elde edilen ham ürün desil dietil amin desil bromür ile aseton içerisinde balona alınmış ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve aseton rotevaporatörde uzaklaştırılmıştır. Oluşan sarı renkli kristaller etil asetatta yeniden kristallendirilmiştir.




Dietil amin Desil bromür N,N-didesil-N,N-dietil amonyum bromür

**Şekil 3.3.1.** (10-1-10) : N,N-didesil-N,N-dietil amonyum bromürün sentezi

#### 3.3.1.1. N,N-didesil-N,N-dietil amonyum bromürün (10-1-10) NMR sonuçları

$^{1}$H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 0.86 (t, 6H), 1.20-1.70 (m, 38H), 3.20-3.30 (m, 4H), 3.50-3.60 (quartet, 4H).

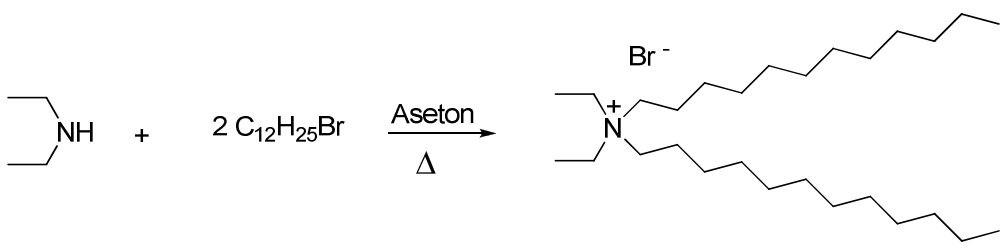
$^{13}$C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.40, 14.30, 22.40, 22.90, 26.70, 29.40, 29.50, 29.60, 32.00, 54.40, 58.40.

### 3.3.2. N,N-didodesil-N,N-dietil amonyum bromürün (12-1-12) sentezi

Dietil amin ve dodesil bromürden başlanarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

**1.aşama:** Dietil amin ve dodesil bromür aseton içinde balonda 5-6 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Bu süre sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutularak KOH çözeltisi ile bazikleştirilmiş ve ürün eterle ekstrakte edilmiştir. Eter fazı susuz $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Eter ve reaksiyona girmemiş dietil amin fazlası rotevaporatörde uzaklaştırılmıştır. Dodesil dietil amin ham ürün olarak elde edilmiştir.

**2.aşama:** Elde edilen ham ürün dodesil dietil amin dodesil bromür ile 150 ml aseton içerisinde balona alınmış ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve aseton rotevaporatörde uzaklaştırılmıştır. Oluşan sarı renkli kristaller etil asetatta yeniden kristallendirilmiştir.




Dietil amin Dodesil bromür N,N-didodesil-N,N-dietil amonyum bromür

**Şekil 3.3.2.** N,N-didodesil-N,N-dietil amonyum bromürün (12-1-12) sentezi

#### 3.3.2.1. N,N-didodesil-N,N-dietil amonyum bromürün (12-1-12) NMR sonuçları

$^{1}$H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 0.88 (t, 6H), 1.20-1.80 (m, 46H), 3.20-3.30 (m, 4H), 3.50-3.60 (quartet, 4H).

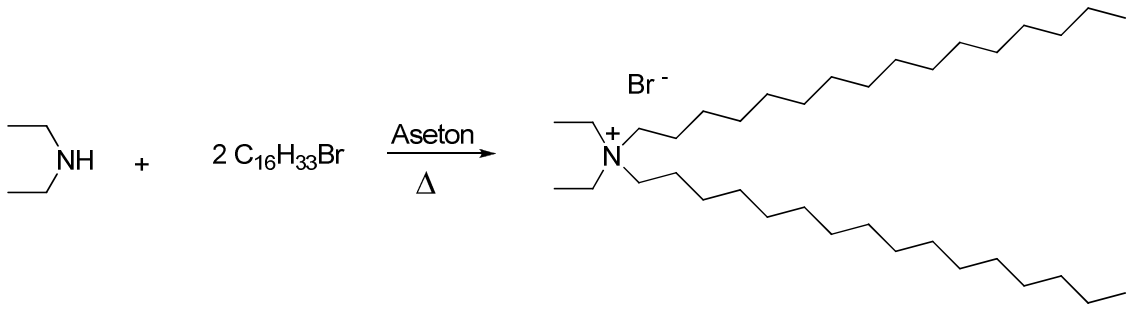
$^{13}$C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.40, 14.30, 22.30, 22.90, 26.70, 29.40 29.50, 29.60, 29.70, 29.80, 32.10, 54.40, 58.30.

### 3.3.3. N,N-dihekzadesil-N,N-dietil amonyum bromürün (16-1-16) sentezi

Dietil amin ve heksadesil bromürden başlanarak iki aşamada gerçekleştirilmiştir.

**1.aşama:** Dimetil amin ve heksadesil bromür aseton içinde balonda 5-6 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Bu süre sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutularak KOH çözeltisi ile bazikleştirilmiş ve ürün eterle ekstrakte edilmiştir. Eter fazı susuz $MgSO_4$ ile kurutulmuştur. Eter ve reaksiyona girmemiş dietil amin fazlası rotevaporatörde uzaklaştırılmıştır. Heksadesil dietil amin ham ürün olarak elde edilmiştir.

**2.aşama:** Elde edilen ham ürün heksadesil dietil amin heksadesil bromür ile aseton içerisinde balona alınmış ve 12 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuş ve aseton rotevaporatörde uzaklaştırılmıştır. Oluşan sarı renkli kristaller etil asetatta yeniden kristallendirilmiştir.




Dietil amin Heksadesil bromür N,N-heksadesil-N,N-dietil amonyum bromür

**-Şekil 3.3.3.** N,N-dihekzadesil-N,N-dietil amonyum bromürün (16-1-16) sentezi

### 3.3.3.1. N,N-dihekzadesil-N,N-dietil amonyum bromürün (16-1-16) NMR sonuçları

$^{1}$H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 0.88 (t, 6H), 1.20-1.70 (m, 62H), 3.20-3.30 (m, 4H), 3.50-3.60 (quartet, 4H).

$^{13}$C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta$ = 8.40, 14.40, 22.30, 22.90, 26.70, 29.40 29.60, 29.62, 29.70, 29.82, 29.89, 29.92, 32.20, 54.40, 54.83.

## 3.4. KULLANILAN ALETLER

### 3.4.1. SPEKTROFOTOMETRE

Boya-surfaktant çözeltilerinin spektrum ölçümleri, CPS 240 A termostatlı (80-100 $^{0}$C) "Shimadzu UV-1700" spektrofotometresinde, yol uzunluğu 10 mm olan kuvartz hücreler kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklık, 0-110 $^{0}$C sıcaklık aralığında çalışan "peltier sistem" içeren bir termostat ile kontrol edilmiştir.



**Şekil 3.4.1.1.** Shimadzu UV-1700 spektrofotometresi




**Şekil 3.4.1.2.** Shimadzu UV-1700 spektrofotometre ve termostat sistemi

### 3.4.2. KONDUKTOMETRE

Surfaktant çözeltilerinin iletkenlik değerlerinin bulunmasında WTW Terminal 740 marka konduktometre kullanılmıştır. Elektrodun pil sabiti k = 0,485 $cm^{-1}$'dir. Cihaz $0,1^0C$ hassasiyetle sıcaklık ve iletkenlik ölçümü yapabilmektedir.




**Şekil 3.4.2.** WTW Terminal 740 konduktometre

### 3.4.3. YÜZEY GERİLİM ÖLÇME CİHAZI

Surfaktant çözeltilerinin yüzey gerilimlerini ölçmek için KSV Sigma 702 marka yüzey gerilim cihazı kullanılmıştır. Kullanılan bu cihaz halka koparma metoduna uygun olarak çalışmaktadır. 1-1000 mN/m aralığında ölçüm yapabilmektedir. Yüzey gerilim ölçme cihazı Nüve BM 302 marka dijital göstergeli çalkalamalı su banyosuna bağlanarak sıcaklık sabit tutulmuştur.



**Şekil 3.4.3.1.** KSV Sigma 702 yüzey gerilim ölçme cihazı




**Şekil 3.4.3.2.** Yüzey gerilim ölçme cihazı ve Nüve BM 302 marka dijital göstergeli çalkalamalı su banyosu sistemi

### 3.4.4. ISITICI VE MANYETİK KARIŞTIRICI

Ölçümlerde kullanılan ısıtıcı Chiltren Hotplate Magnetic Stirrer HS31 marka olup, 4 ayrı kademede ısıtma ve 10 ayrı kademede karıştırma yapabilmektedir.




**Şekil 3.4.4.** Chiltren Hotplate Magnetic Stirrer HS31 ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı

### 3.4.5. ÇALKALAMALI SU BANYOSU

Bu çalışmada 0-90$^0$C sıcaklıkta çalışma aralığı olan Nüve ST402 marka dijital göstergeli su banyosu kullanılmıştır. Cihaz 10 ayrı kademede çalkalama yapabilmekte, sıcaklık ve süre ayarları dijital olarak yapılabilmektedir.




**Şekil 3.4.5.** Nüve ST402 dijital göstergeli su banyosu

### 3.4.6. BİDİSTİLE SU CİHAZI

Çözeltilerde kullanılan bidistile su, GFL 2102 marka cihazdan elde edilmiştir. Çalışmalarda kullanılan suyun iletkenliği 1.0-2.0 µS.cm$^{-1}$ olarak bulunmuştur.



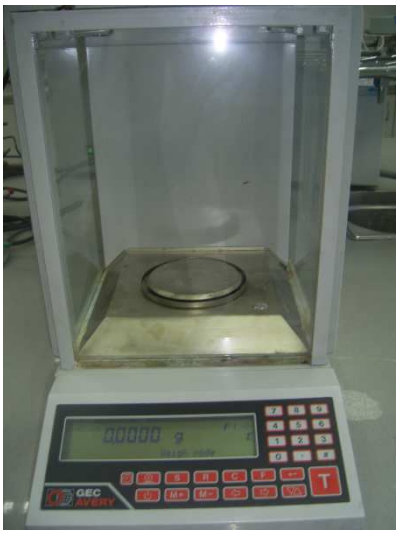

**Şekil 3.4.6.** GFL 2102 bidistile su cihazı

### 3.4.7. ETÜV

Çalışmada kullanılan cam malzemeler temizlenip, 0-240 $^{0}$C sıcaklık aralığında çalışan Elektromag marka etüvde kurutulmuştur.

### 3.4.8. ANALİTİK TERAZİ

Çalışmada Gec Avery marka dijital göstergeli analitik terazi kullanılmıştır. Terazi 0,0001-220 g aralığında ölçüm yapabilmektedir.



**Şekil 3.4.8.** Gec Avery dijital göstergeli analitik terazi

### 3.4.9. ERİME NOKTASI TAYİN CİHAZI

Erime noktası tayini için Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. Sıcaklık aralığı ortamdan $360^0$C'ye kadar olup, ısıtma hızı $0.5^0$C/dk ile $10^0$C/dk aralığındadır.




**Şekil 3.4.9.** Gallenkamp erime noktası tayin cihazı

## 3.5. KULLANILAN YÖNTEMLER

### 3.5.1. ÇÖZELTİLERİN HAZIRLANMASI

Saf surfaktant çözeltilerinin belirli konsantarasyonlara karşılık ölçülen fiziksel değerleri (yüzey gerilim ve iletkenlik) arasında çizilen grafiklerden, her bir surfaktant için KMK değeri bulunmuştur. Bu değerlerden yararlanılarak stok çözeltiler hazırlanmıştır.

C.I.Reactive Red 239'un spektrofotometrik ve tensiyometrik ölçümleri yapılmıştır. Bu çalışmalara göre boyanın uygun çalışma konsantrasyonu $5.10^{-5}$ M olarak belirlenmiş ve bu değer tüm çözeltilerde sabit tutulmuştur. Boya konsantrasyonu sabit tutularak farklı konsantrasyonlarda boya-surfaktant çözeltileri hazırlanmıştır.



**Şekil 3.5.1.** Farklı konsantrasyonlarda boya-surfaktant çözeltileri

### 3.5.2. İLETKENLİK ÖLÇÜMLERİ

Bu çalışmada kullanılan saf surfaktant ve boya-surfaktant çözeltilerinin farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri ölçülmüştür. Burada çözeltiler 25 ml'lik beherlere konulmuş ve homojenliğin sağlanması için magnetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Sistem ısıtılarak istenilen sıcaklık derecelerinde ölçüm alınmıştır. İletkenlik değerleri $\mu S.cm^{-1}$ cinsinden ölçülmüştür. İletkenliğe karşı konsantrasyon grafikleri çizilerek KMK değerleri bulunmuştur.

### 3.5.3.TENSİYOMETRİK ÖLÇÜMLER

Bu çalışmada kullanılan saf surfaktant ve boya-surfaktant çözeltilerinin farklı sıcaklıklarda yüzey gerilim değerleri ölçülmüştür. Yüzey gerilime karşı logaritmik konsantrasyon grafikleri çizilerek KMK değerleri bulunmuştur.

### 3.5.4. SPEKTROSKOPİK ÖLÇÜMLER

Her bir çözeltinin maksimum absorbsiyon dalga boyunu ve optik yoğunluğunu belirlemek için Shimadzu UV-1700 spektrofotometresi kullanılmıştır.

C.I.Reactive Red 239 tekstil boyası için 200-450 nm arasında tarama yapılarak kalibrasyon grafiği çizilmiştir. Buna göre uygun çalışma aralığının 250-350 nm dalga boyu arasında olduğu tespit edilmiştir.

Termostatlı çalkalayıcı su banyosundan alınan çözeltiler kuvartz hücreye alınarak $30^0$C sıcaklıkta U.V.'de okunmuştur. Absorbans değerinin sıfırlanması için destile su körü ya da reaktif körü kullanılmıştır.

### 3.5.5. KRİTİK MİSEL KONSANTRASYONUNUN (KMK) BULUNMASI

Farklı konsantrasyonlardaki saf surfaktant çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik ve yüzey gerilim ölçümlerinden faydalanılarak KMK değerleri bulunmuştur. Grafiklerde kırılmanın olduğu nokta KMK olarak kabul edilmiştir.

Boya-surfaktant çözeltilerinin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik, yüzey gerilim ve spektroskopik ölçümlerinden faydalanılarak da ikili karışımların KMK değerleri bulunmuştur.

### 3.5.6. KRAFT SICAKLIĞININ BULUNMASI

Surfaktantların Kraft sıcaklıkları ($T_K$) tayin edilirken %1'lik surfaktant çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiler buzdolabında yaklaşık 3.5 $^0$C sıcaklıkta çökme gerçekleşmesi için en az bir gün bekletilmiştir. Daha sonra bu çözeltilerin sıcaklığı 0.1$^0$C aralıklarla arttırılarak spesifik iletkenlikleri ölçülmüştür. Elde edilen iletkenlik değerleri sıcaklığa karşı grafiğe geçirilerek keskin bir kırılmanın olduğu sıcaklık o madde için Kraft sıcaklığı olarak kabul edilmiştir.

### 3.5.7. ERİME NOKTASININ BULUNMASI

Surfaktantların erime noktasını ($T_E$) bulmak için Gallenkamp marka erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır. İnce toz haline getirilen surfaktantlar kapiler borulara doldurulduktan sonra sıcaklık artışına bağlı olarak erimeye başlayana kadar takip edilmiş ve erime noktaları belirlenmiştir.

# 4. DENEYSEL KISIM

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

10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 katyonik semi gemini surfaktant çözeltilerinin kritik misel konsantrasyonları (KMK) iletkenlik ölçümlerinden faydalanılarak bulunmuş ve bu KMK değerlerine göre uygun çalışma aralıkları tespit edilmiştir.

Bu çalışmada 10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 katyonik semi gemini surfaktant çözeltilerinin iletkenlik değerleri artan molar konsantrasyonlara göre $25^0$C'den $50^0$C'ye kadar $5^0$C arttırılarak altı farklı sıcaklıkta ölçülmüştür. Ölçülen değerler Tablo 4.1.1-3'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafikler ise Şekil 4.1.1-3'de yer almaktadır.

Diğer surfaktantların ise daha önceki çalışmalardan $30^0$C'de artan mol konsantrasyonlarına karşılık ölçülen iletkenlik değerlerinden faydalanılarak bulunan KMK değerleri referans alınmıştır (Akbaş vd., 2012).

Semi gemini saf surfaktantların konduktometrik yöntemle bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri Tablo 4.1.4'de gösterilmiştir.

Saf surfaktantların $30^0$C'de kritik misel konsantrasyonları, iyonizasyon dereceleri ve miselleşme Gibbs serbest enerjisi Tablo 4.1.5'de verilmiştir. Tablodaki hesaplamalar, Bölüm 2.7.2'de verilen;

$$\Delta G^0_M \text{ (monomer)} = RT\,(2 - \alpha)\,\ln C_{KMK} \quad (1)$$

$$\Delta G^0_M \text{ (dimer)} = 2RT\,(1{,}5 - \alpha)\,\ln C_{KMK} \quad (2)$$

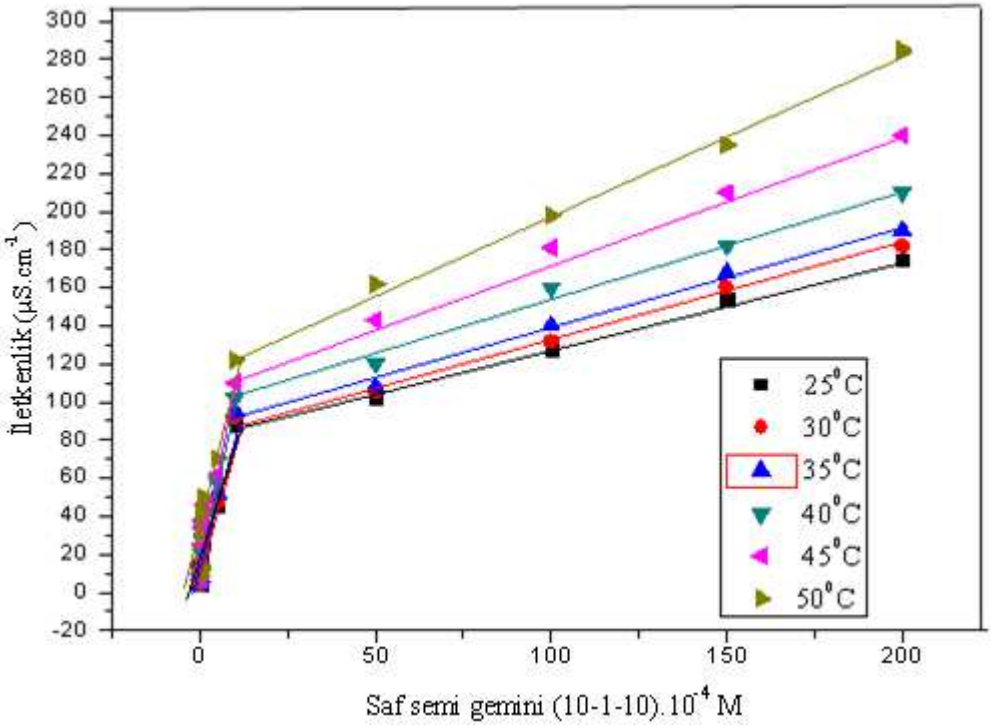
denklemleri kullanılarak yapılmıştır.

**Tablo 4.1.1.** Semi Gemini (10-1-10)'un farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

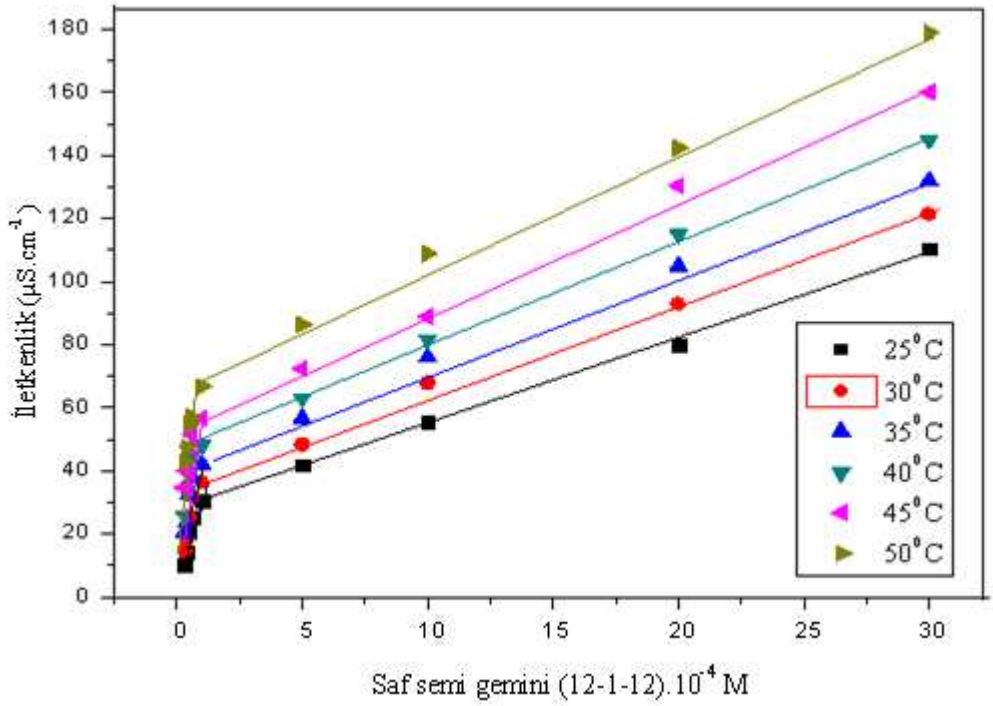
| **Semi Gemini (10-1-10) Konsantrasyonu(M)** | **İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$25^0$C** | **$30^0$C** | **$35^0$C** | **$40^0$C** | **$45^0$C** | **$50^0$C** |
| **$1.0x10^{-5}$** | 3.8 | 3.9 | 4.4 | 5.4 | 6.2 | 8.4 |
| **$2.0x10^{-5}$** | 5.8 | 6.0 | 7.0 | 8.3 | 9.4 | 11.6 |
| **$3.0x10^{-5}$** | 8.9 | 7.2 | 8.2 | 10.1 | 12.4 | 14.0 |
| **$4.0x10^{-5}$** | 11.1 | 14.3 | 16.0 | 20.0 | 25.3 | 29.8 |
| **$5.0x10^{-5}$** | 18.6 | 22.4 | 25.0 | 28.0 | 34.0 | 40.2 |
| **$6.0x10^{-5}$** | 25.0 | 29.3 | 32.0 | 35.0 | 38.0 | 42.0 |
| **$1.0x10^{-4}$** | 32.0 | 34.0 | 36.0 | 42.0 | 46.0 | 50.0 |
| **$5.0x10^{-4}$** | 45.8 | 48.0 | 52.0 | 58.0 | 62.0 | 70.4 |
| **$1.0x10^{-3}$** | 88.6 | 92.0 | 95.0 | 102.0 | 110.0 | 122.0 |
| **$5.0x10^{-3}$** | 102.5 | 105.8 | 108.0 | 120.0 | 143.0 | 162.0 |
| **$1.0x10^{-2}$** | 128.0 | 132.0 | 140.0 | 160.0 | 181.0 | 198.0 |
| **$1.5x10^{-2}$** | 154.0 | 160.0 | 168.0 | 182.0 | 210.0 | 235.0 |
| **$2.0x10^{-2}$** | 175.0 | 182.0 | 190.0 | 210.0 | 240.0 | 285.0 |

**Tablo 4.1.2.** Semi Gemini (12-1-12)'nin farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

| **Semi Gemini (12-1-12) Konsantrasyonu(M)** | **İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$25^0$C** | **$30^0$C** | **$35^0$C** | **$40^0$C** | **$45^0$C** | **$50^0$C** |
| **$3.0x10^{-5}$** | 10.1 | 14.6 | 20.4 | 25.8 | 34.6 | 42.8 |
| **$4.0x10^{-5}$** | 14.2 | 18.9 | 23.7 | 33.8 | 39.9 | 47.4 |
| **$5.0x10^{-5}$** | 20.4 | 25.0 | 32.5 | 38.9 | 47.6 | 54.8 |
| **$6.0x10^{-5}$** | 25.3 | 32.0 | 37.8 | 44.5 | 51.5 | 57.1 |
| **$1.0x10^{-4}$** | 30.4 | 36.2 | 42.0 | 48.0 | 56.7 | 66.8 |
| **$5.0x10^{-4}$** | 41.9 | 48.4 | 56.7 | 63.0 | 72.4 | 86.4 |
| **$1.0x10^{-3}$** | 55.4 | 67.8 | 76.0 | 81.6 | 88.9 | 108.9 |
| **$2.0x10^{-3}$** | 80.0 | 92.8 | 105.0 | 115.0 | 130.4 | 142.4 |
| **$3.0x10^{-3}$** | 110.5 | 121.3 | 132.0 | 145.0 | 160.0 | 179.0 |



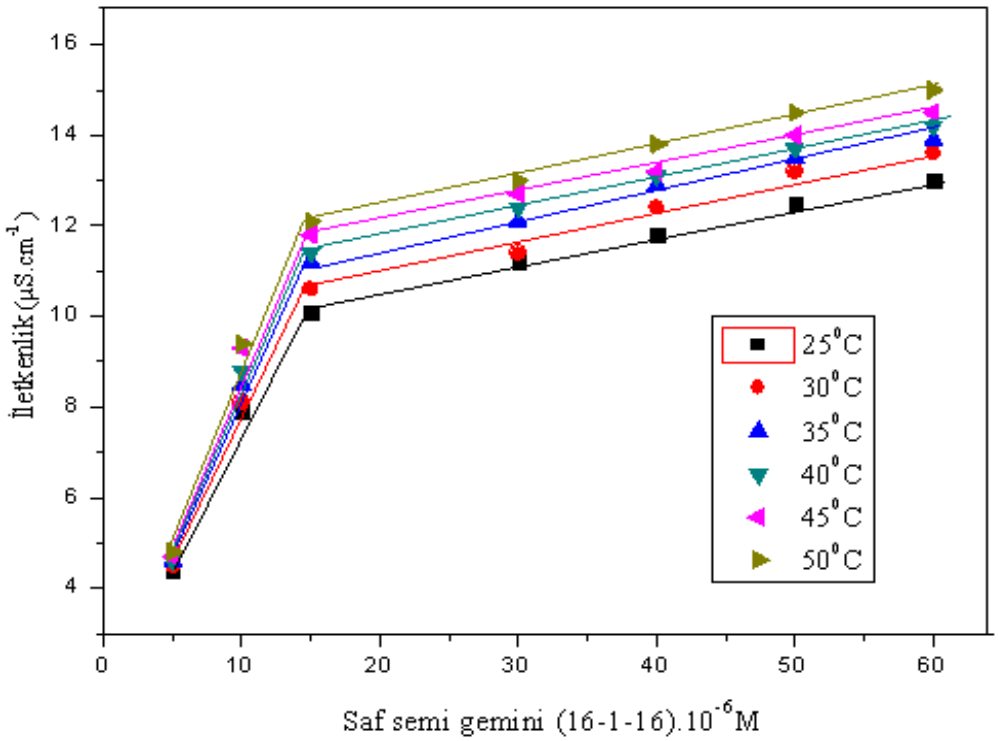

**Şekil 4.1.1.** Semi Gemini (10-1-10)'un iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi




**Şekil 4.1.2.** Semi Gemini (12-1-12)'nin iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

**Tablo 4.1.3.** Semi Gemini (16-1-16)'nın farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

| Semi Gemini (16-1-16) Konsantrasyonu(M) | İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $25^0C$ | $30^0C$ | $35^0C$ | $40^0C$ | $45^0C$ | $50^0C$ |
| $5.0x10^{-6}$ | 4.4 | 4.5 | 4.6 | 4.6 | 4.7 | 4.8 |
| $1.0x10^{-5}$ | 7.9 | 8.1 | 8.5 | 8.8 | 9.3 | 9.4 |
| $1.5x10^{-5}$ | 10.1 | 10.6 | 11.2 | 11.4 | 11.8 | 12.1 |
| $3.0x10^{-5}$ | 11.2 | 11.4 | 12.1 | 12.4 | 12.7 | 13.0 |
| $4.0x10^{-5}$ | 11.8 | 12.4 | 12.9 | 13.1 | 13.2 | 13.8 |
| $5.0x10^{-5}$ | 12.5 | 13.2 | 13.5 | 13.7 | 14.0 | 14.5 |
| $6.0x10^{-5}$ | 13.0 | 13.6 | 13.9 | 14.2 | 14.5 | 15.0 |




**Şekil 4.1.3.** Semi Gemini (16-1-16)'nın iletkenliğinin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

**Tablo 4.1.4.** Semi gemini saf surfaktantların konduktometrik yöntemle bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri

| | **Sıcaklık ($^0$C)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Surfaktant KMK(M)** | **25 $^0$C** | **30 $^0$C** | **35 $^0$C** | **40 $^0$C** | **45 $^0$C** | **50 $^0$C** |
| Semi Gemini (10-1-10).($10^{-3}$M) | 0.97 | 1.00 | 1.03 | 1.09 | 1.15 | 1.26 |
| Semi Gemini (12-1-12).($10^{-4}$M) | 0.93 | 1.02 | 1.09 | 1.17 | 1.25 | 1.33 |
| Semi Gemini (16-1-16).($10^{-5}$M) | 1.45 | 1.50 | 1.52 | 1.54 | 1.55 | 1.58 |

**Tablo 4.1.5.** Saf surfaktantların $30^0$C'de kritik misel konsantrasyonları, iyonizasyon dereceleri ve miselleşme Gibbs serbest enerjisi

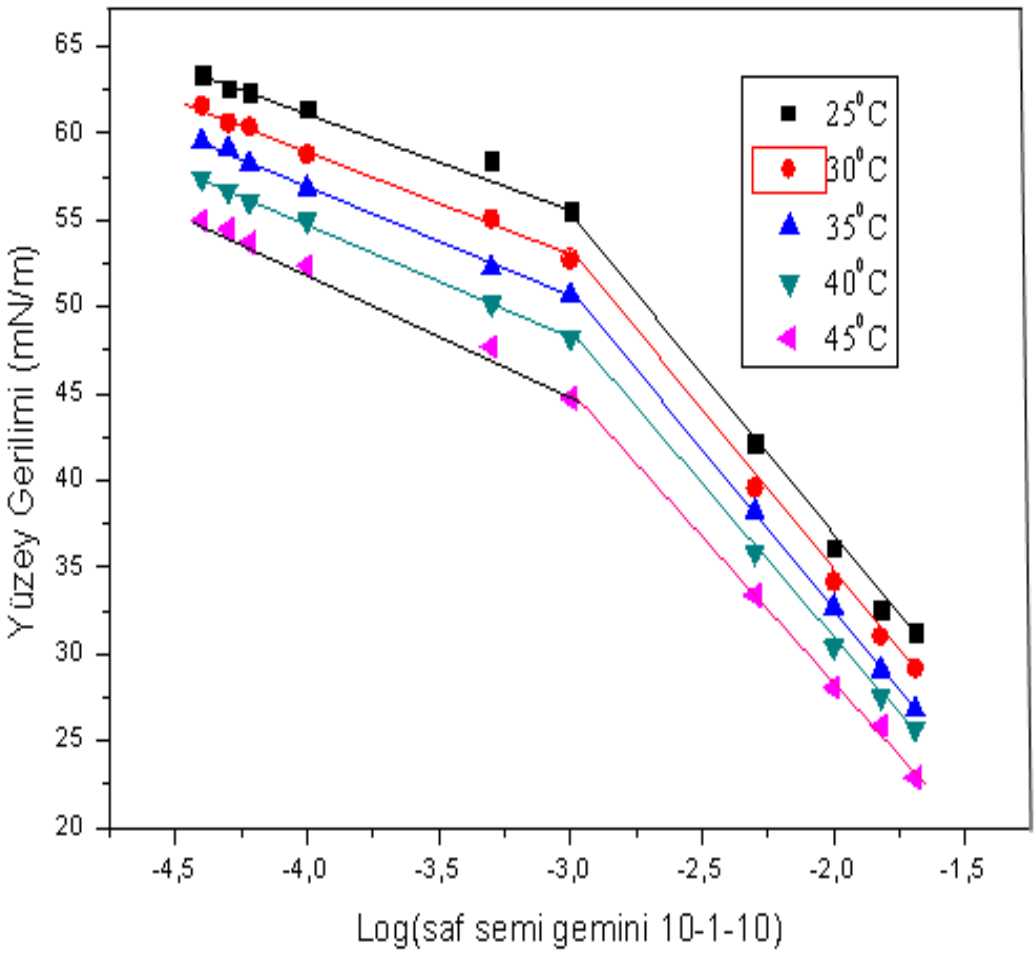
| **Surfaktant** | **KMK (M)** | **İyonizasyon derecesi (α)** | **$\Delta G^0_M$ (kj/mol)** |
|---|---|---|---|
| Semi Gemini (10-1-10) | $1.00x10^{-3}$ | 0.063 | -50.01 |
| Semi Gemini (12-1-12) | $1.02x10^{-4}$ | 0.114 | -64.18 |
| Semi Gemini (16-1-16) | $1.50x10^{-5}$ | 0.119 | -77.28 |
| Gemini (12-2-12) | $9.60x10^{-4}$ | 0.190 | -45.88 |
| Gemini (16-2-16) | $3.30x10^{-5}$ | 0.180 | -68.62 |
| CTAB | $9.50x10^{-4}$ | 0.340 | -45.90 |
| DTAB | $1.50x10^{-2}$ | 0.310 | -34.98 |

## 4.2. SAF SURFAKTANT ÇÖZELTİLERİNİN TENSİYOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI

10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 katyonik semi gemini surfaktant çözeltilerinin yüzey gerilim değerleri artan molar konsantrasyonlara göre $25^0$C'den $45^0$C'ye kadar $5^0$C arttırılarak beş farklı sıcaklıkta ölçülmüştür. Ölçülen değerler Tablo 4.2.1-4'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafikler ise Şekil 4.2.1-3'de yer almaktadır. Semi gemini saf surfaktantların tensiyometrik yöntemle bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri Tablo 4.2.4'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.2.1.** Semi Gemini (10-1-10)'un farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda yüzey gerilim değerleri (mN/m)

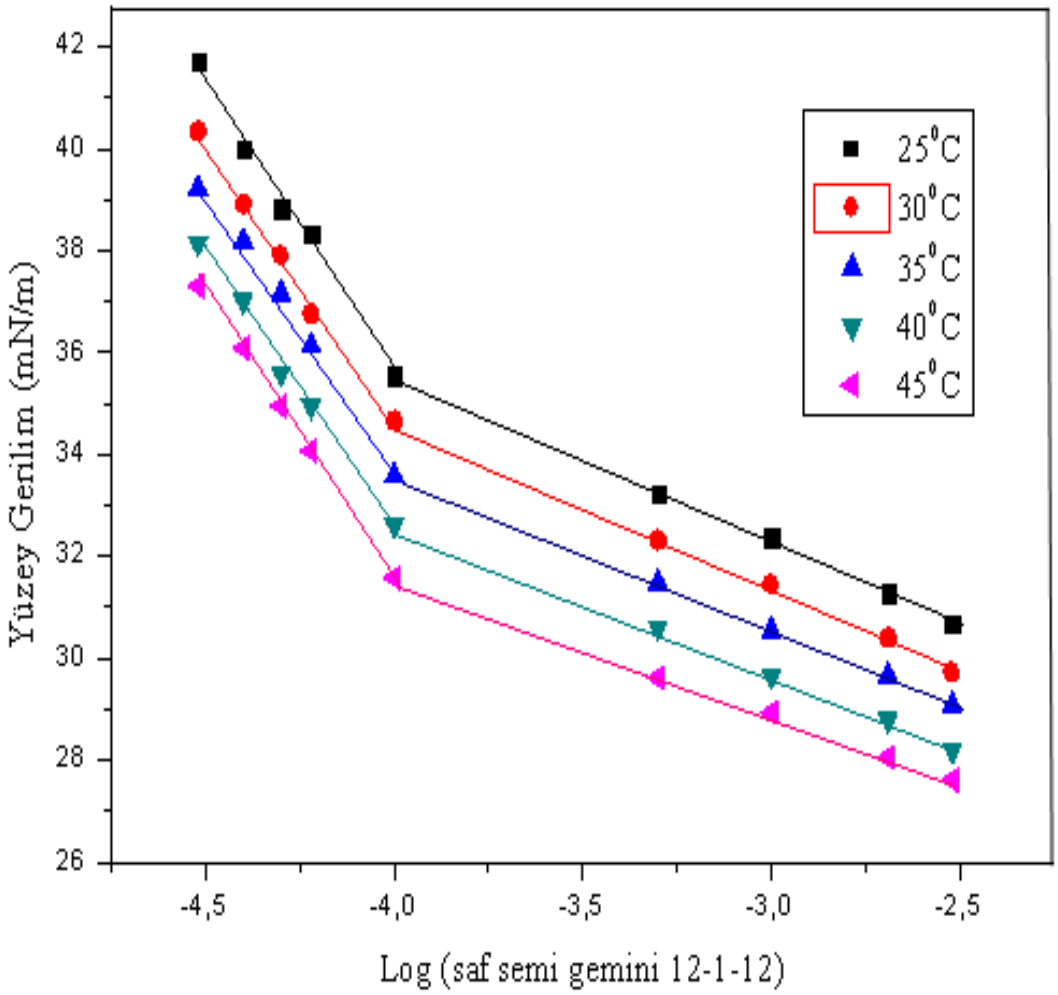
| **Semi Gemini (10-1-10) Konsantrasyonu(M)** | **log (10-1-10)** | **Yüzey Gerilimi (mN/m)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **$25^0$C** | **$30^0$C** | **$35^0$C** | **$40^0$C** | **$45^0$C** |
| **$4.0x10^{-5}$** | **-4.40** | 63.38 | 61.60 | 59.54 | 57.40 | 54.98 |
| **$5.0x10^{-5}$** | **-4.30** | 62.60 | 60.62 | 59.14 | 56.67 | 54.47 |
| **$6.0x10^{-5}$** | **-4.22** | 62.36 | 60.38 | 58.24 | 56.03 | 53.68 |
| **$1.0x10^{-4}$** | **-4.00** | 61.44 | 58.80 | 56.80 | 54.98 | 52.38 |
| **$5.0x10^{-4}$** | **-3.30** | 58.42 | 55.10 | 52.25 | 50.17 | 47.70 |
| **$1.0x10^{-3}$** | **-3.00** | 55.58 | 52.70 | 50.70 | 48.21 | 44.74 |
| **$5.0x10^{-3}$** | **-2,30** | 42.18 | 39.60 | 38.20 | 35.86 | 33.38 |
| **$1.0x10^{-2}$** | **-2.00** | 36.15 | 34.17 | 32.70 | 30.40 | 28.05 |
| **$1.5x10^{-2}$** | **-1.82** | 32.56 | 30.99 | 29.10 | 27.54 | 25.84 |
| **$2.0x10^{-2}$** | **-1.69** | 31.26 | 29.20 | 26.80 | 25.70 | 22.85 |




**Şekil 4.2.1.** Semi Gemini (10-1-10)'un yüzey geriliminin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

**Tablo 4.2.2.** Semi Gemini (12-1-12)'nin farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda yüzey gerilim değerleri (mN/m)

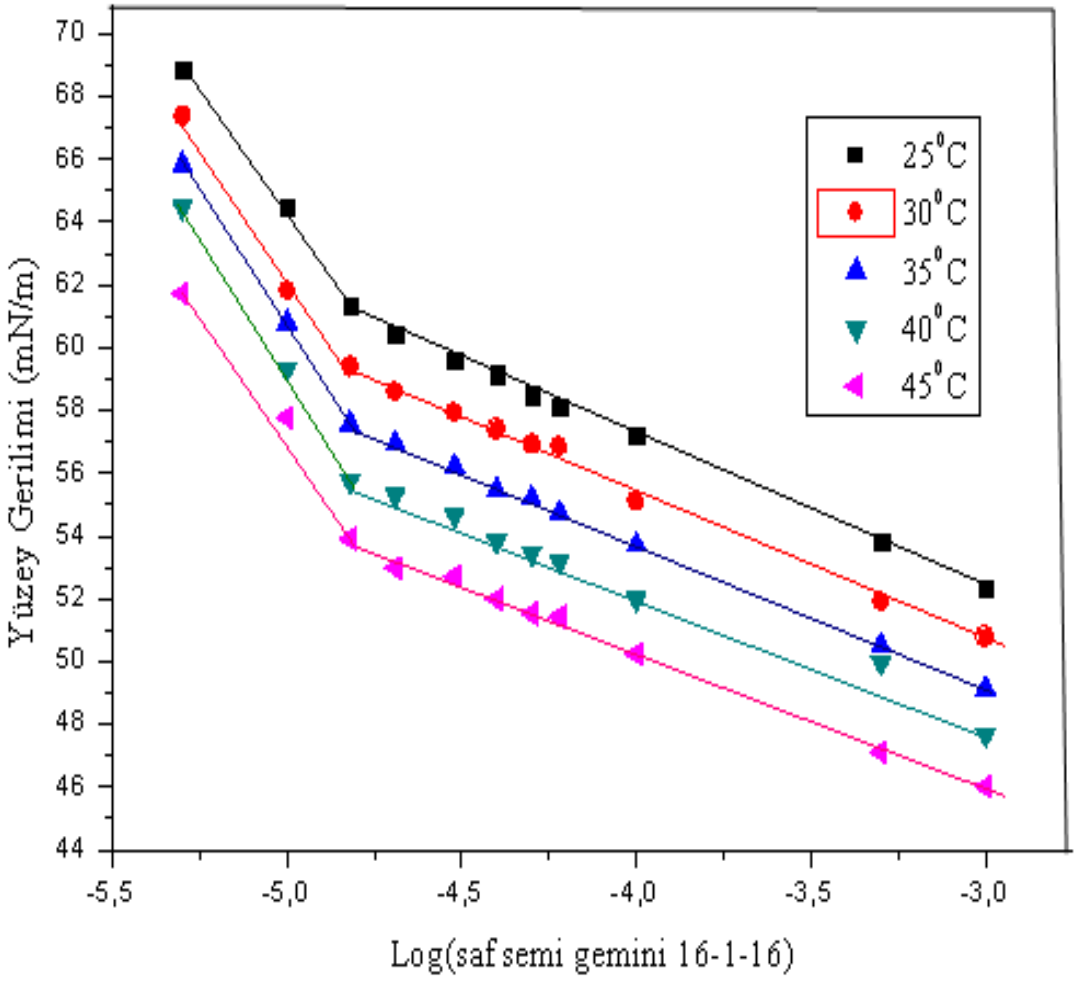
| **Semi Gemini (12-1-12) Konsantrasyonu(M)** | **log (12-1-12)** | **Yüzey Gerilimi (mN/m)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **25$^0$C** | **30$^0$C** | **35$^0$C** | **40$^0$C** | **45$^0$C** |
| **3.0x10$^{-5}$** | **-4.52** | 41.72 | 40.34 | 39.22 | 38.14 | 37.30 |
| **4.0x10$^{-5}$** | **-4.40** | 40.00 | 38.92 | 38.19 | 37.01 | 36.08 |
| **5.0x10$^{-5}$** | **-4.30** | 38.82 | 37.89 | 37.16 | 35.59 | 34.95 |
| **6.0x10$^{-5}$** | **-4.22** | 38.33 | 36.76 | 36.13 | 34.95 | 34.07 |
| **1.0x10$^{-4}$** | **-4.00** | 35.54 | 34.66 | 33.58 | 32.61 | 31.58 |
| **5.0x10$^{-4}$** | **-3.30** | 33.24 | 32.32 | 31.48 | 30.60 | 29.62 |
| **1.0x10$^{-3}$** | **-3.00** | 32.36 | 31.43 | 30.55 | 29.66 | 28.93 |
| **2.0x10$^{-3}$** | **-2.69** | 31.28 | 30.40 | 29.66 | 28.79 | 28.05 |
| **3.0x10$^{-3}$** | **-2.52** | 30.69 | 29.71 | 29.08 | 28.19 | 27.61 |




**Şekil 4.2.2.** Semi Gemini (12-1-12)'nin yüzey geriliminin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

**Tablo 4.2.3.** Semi Gemini (16-1-16)'nın farklı sıcaklıklarda ve farklı konsantrasyonlarda yüzey gerilim değerleri (mN/m)

| **Semi Gemini (16-1-16) Konsantrasyonu(M)** | **log(16-1-16)** | **Yüzey Gerilimi (mN/m)** | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **25$^0$C** | **30$^0$C** | **35$^0$C** | **40$^0$C** | **45$^0$C** |
| **5.0x10$^{-6}$** | **-5.30** | 68.87 | 67.41 | 65.84 | 64.47 | 61.72 |
| **1.0x10$^{-5}$** | **-5.00** | 64.47 | 61.81 | 60.80 | 59.32 | 57.77 |
| **1.5x10$^{-5}$** | **-4.82** | 61.35 | 59.42 | 57.58 | 55.74 | 53.91 |
| **2.0x10$^{-5}$** | **-4.69** | 60.43 | 58.59 | 56.94 | 55.29 | 52.99 |
| **3.0x10$^{-5}$** | **-4.52** | 59.60 | 57.95 | 56.21 | 54.64 | 52.71 |
| **4.0x10$^{-5}$** | **-4.40** | 59.15 | 57.40 | 55.47 | 53.82 | 51.98 |
| **5.0x10$^{-5}$** | **-4.30** | 58.50 | 56.94 | 55.20 | 53.45 | 51.53 |
| **6.0x10$^{-5}$** | **-4.22** | 58.14 | 56.85 | 54.73 | 53.18 | 51.43 |
| **1.0x10$^{-4}$** | **-4.00** | 57.22 | 55.10 | 53.72 | 51.98 | 50.24 |
| **5.0x10$^{-4}$** | **-3.30** | 53.82 | 51.89 | 50.51 | 49.95 | 47.11 |
| **1.0x10$^{-3}$** | **-3.00** | 52.35 | 50.78 | 49.14 | 47.67 | 46.01 |




**Şekil 4.2.3.** Semi Gemini (16-1-16)'nın yüzey geriliminin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

**Tablo 4.2.4.** Semi gemini saf surfaktantların tensiyometrik yöntemle bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri

| **Surfaktant** | | **25$^0$C** | **30$^0$C** | **35$^0$C** | **40$^0$C** | **45$^0$C** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Semi Gemini (10-1-10) | log(KMK) | -3.01 | -2.99 | -2.97 | -2,96 | -2,95 |
| | KMK.($10^{-3}$) | 0.97 | 1.02 | 1.07 | 1.09 | 1.12 |
| Semi Gemini (12-1-12) | log(KMK) | -4.00 | -3.99 | -3.98 | -3.97 | -3.96 |
| | KMK.($10^{-4}$) | 1.00 | 1.02 | 1.04 | 1.07 | 1.09 |
| Semi Gemini (16-1-16) | log(KMK) | -4.82 | -4.81 | -4.80 | -4.79 | -4.77 |
| | KMK.($10^{-5}$) | 1.51 | 1.54 | 1.58 | 1.62 | 1.69 |

Semi gemini saf surfaktantların 30$^0$C'de iletkenlik ölçümü ile konduktometrik olarak ve yüzey gerilim ölçümü ile tensiyometrik olarak bulunan KMK değerlerinin karşılaştırması Tablo 4.2.5'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.2.5.** Semi gemini saf surfaktantların 30$^0$C'de konduktometrik ve tensiyometrik yöntemle bulunan KMK değerleri

| **Surfaktant** | **KMK** | **KMK** |
|---|---|---|
| | **Konduktometrik Yöntem** | **Tensiyometrik Yöntem** |
| Semi Gemini 10-1-10 | $1.00x10^{-3}$ | $1.02x10^{-3}$ |
| Semi Gemini 12-1-12 | $1.02x10^{-4}$ | $1.02x10^{-4}$ |
| Semi Gemini 16-1-16 | $1.50x10^{-5}$ | $1.54x10^{-5}$ |

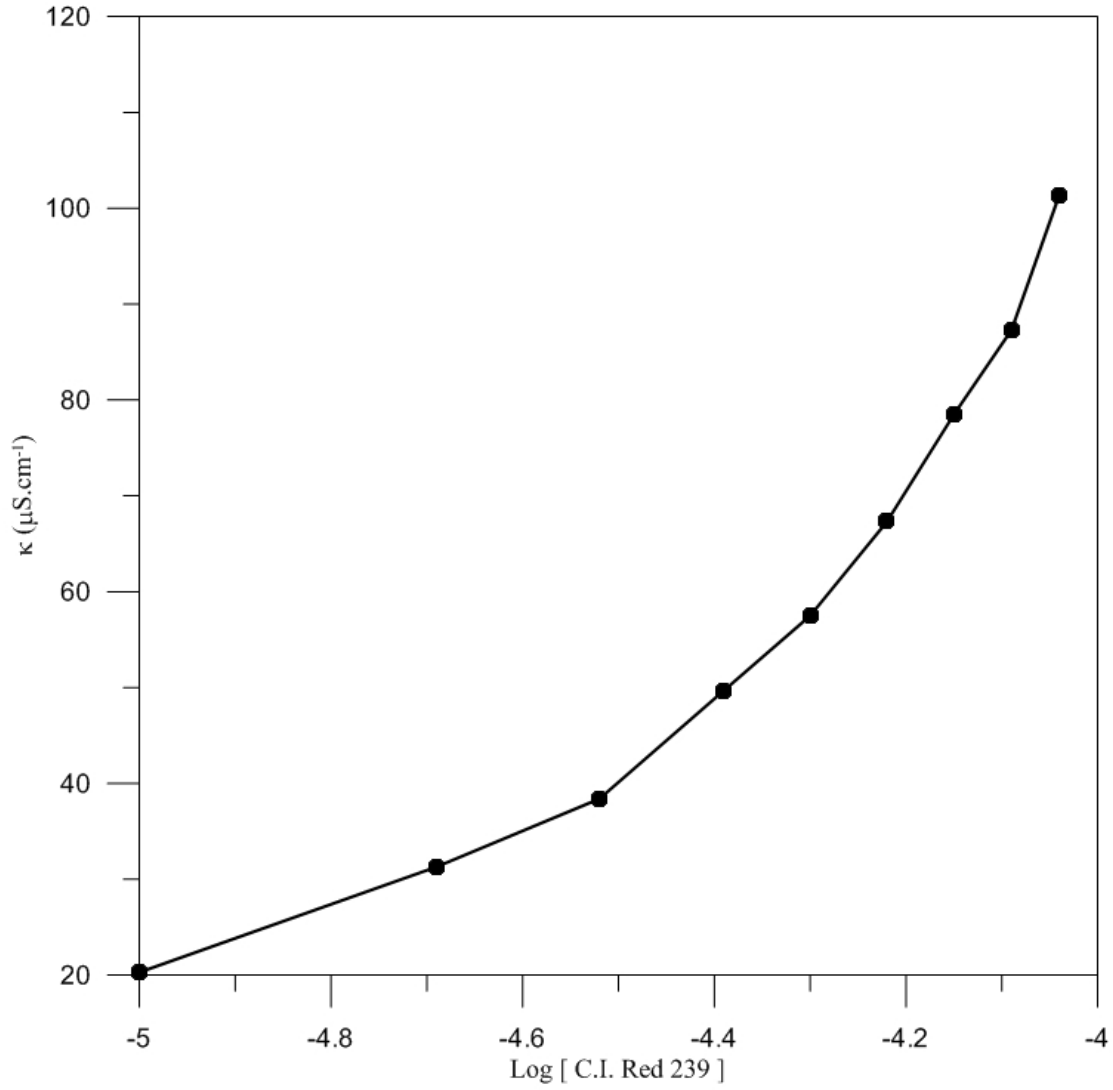
## 4.3. BOYARMADDENİN (C.I. REACTİVE RED 239) İNCELENMESİ

### 4.3.1. C.I. REACTİVE RED 239'UN KONDUKTOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boya çözeltileri ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı yardımıyla $30^0$C'de termal dengeye getirildikten sonra iletkenlik değerleri konduktometrede okunmuştur. Ölçülen değerler Tablo 4.3.1.1'de verilmiştir. Bu değerlerle çizilen grafik ise Şekil 4.3.1.1'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.3.1.1.** C.I. Reactive Red 239 boyarmadde çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

| **C.I.Red 239 Konsantrasyonu (M)** | **log(C.I.Red 239)** | **İletkenlik($\mu S.cm^{-1}$)** |
|---|---|---|
| **$1.0x10^{-5}$** | -5.00 | 20.3 |
| **$2.0x10^{-5}$** | -4.69 | 31.3 |
| **$3.0x10^{-5}$** | -4.52 | 38.4 |
| **$4.0x10^{-5}$** | -4.39 | 49.7 |
| **$5.0x10^{-5}$** | -4.30 | 57.5 |
| **$6.0x10^{-5}$** | -4.22 | 67.3 |
| **$7.0x10^{-5}$** | -4.15 | 78.5 |
| **$8.0x10^{-5}$** | -4.09 | 87.3 |
| **$9.0x10^{-5}$** | -4.04 | 101.4 |
| **$1.0x10^{-4}$** | -4.00 | 104.5 |



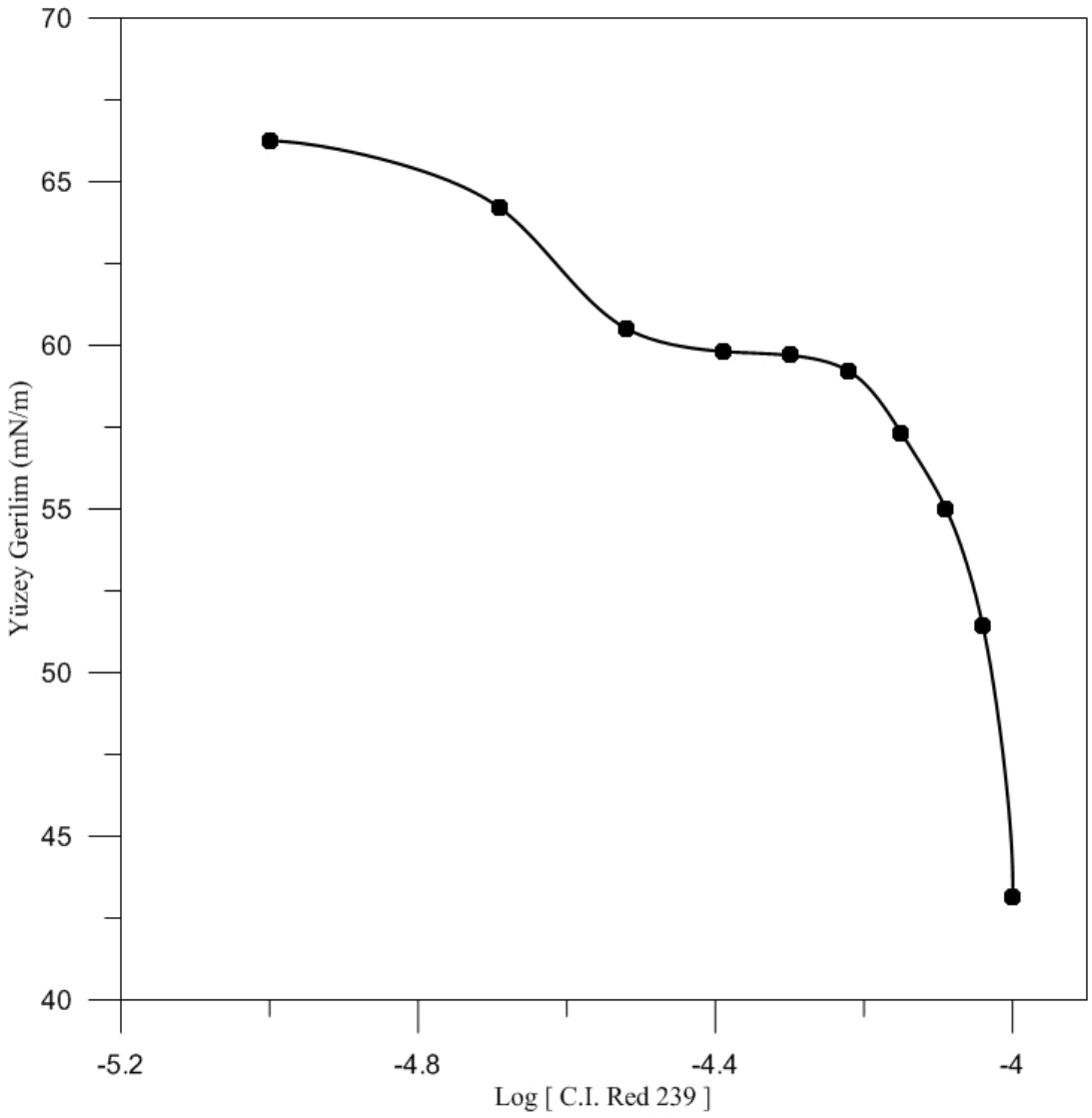

**Şekil 4.3.1.1.** C.I. Reactive Red 239 boyarmadde çözeltisinin $30^0$C'de iletkenliğinin konsantrasyonla değişimi

### 4.3.2. C.I. REACTİVE RED 239'UN TENSİYOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI

Farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boya çözeltileri çalkalamalı su banyosu yardımıyla $30^0$C'de termal dengeye getirildikten sonra yüzey gerilimleri, yüzey gerilim cihazında ölçülmüştür. Ölçülen değerler Tablo 4.3.2.1'de verilmiştir. Bu değerlerle çizilen grafik Şekil 4.3.2.1'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.3.2.1.** C.I. Reactive Red 239 boyarmadde çözeltisinin farklı konsantrasyonlarda yüzey gerilim değerleri (mN/m)

| **C.I.Red 239 Konsantrasyonu (M)** | **log(C.I.Red 239)** | **Yüzey Gerilim(mN/m)** |
|---|---|---|
| **$1.0x10^{-5}$** | -5.00 | 66.26 |
| **$2.0x10^{-5}$** | -4.69 | 64.20 |
| **$3.0x10^{-5}$** | -4.52 | 60.52 |
| **$4.0x10^{-5}$** | -4.39 | 59.82 |
| **$5.0x10^{-5}$** | -4.30 | 59.70 |
| **$6.0x10^{-5}$** | -4.22 | 59.21 |
| **$7.0x10^{-5}$** | -4.15 | 57.33 |
| **$8.0x10^{-5}$** | -4.09 | 55.02 |
| **$9.0x10^{-5}$** | -4.04 | 51.42 |
| **$1.0x10^{-4}$** | -4.00 | 43.16 |




**Şekil 4.3.2.1.** C.I. Reactive Red 239 boyarmadde çözeltisinin $30^0$C'de yüzey geriliminin konsantrasyonla değişimi

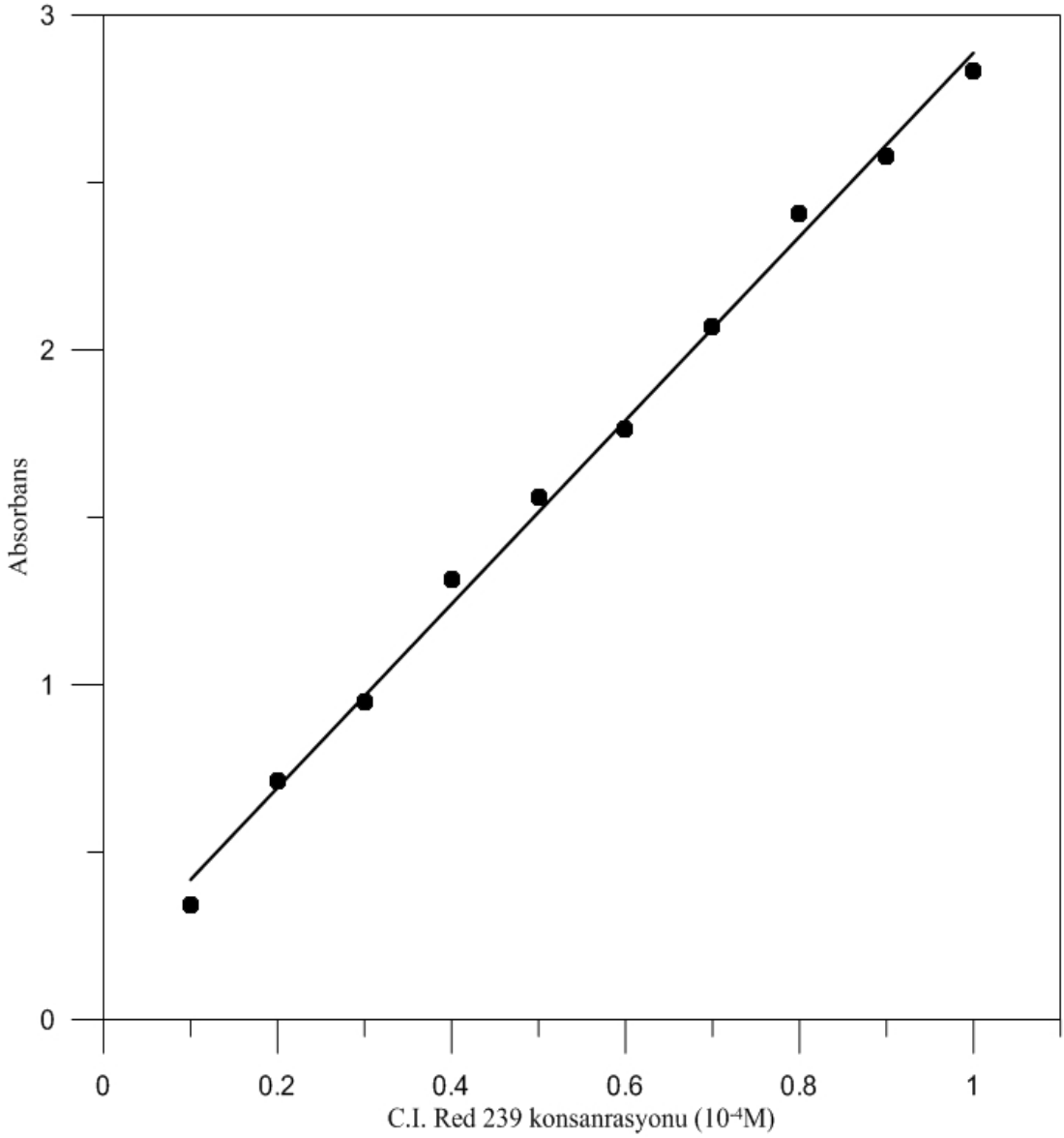
### 4.3.3. C.I. REACTİVE RED 239'UN SPEKTROFOTOMETRİK DEĞERLERİNİN BULUNMASI

Bu çalışmada C.I.Reactive Red 239'un sulu çözeltilerinin $30^0$C'de farklı molar konsantrasyonlardaki dalgaboyları ve bunlara karşılık gelen absorbans değerleri ölçülmüş ve bu değerler Tablo 4.3.3.1 'de gösterilmiştir. Bu değerler kullanılarak uygun dalga boyu 290.0 nm olarak bulunmuştur. Tüm absorbans ölçümleri bu dalga boyunda alınmıştır. 290.0 nm dalga boyunda C.I Reactive Red 239'un absorbans değeri 1.558 olarak ölçülmüştür. $30^0$C'de C.I.Reactive Red 239'un 290.0 nm'de absorbansının konsantrasyonla değişimi (kalibrasyon grafiği) Şekil 4.3.3.1'de verilmiştir.

Çalışmada kullanılan C.I.Reactive Red 239'un konsantrasyonu tablodaki değerlerden $5.10^{-5}$ M olarak bulunmuştur.

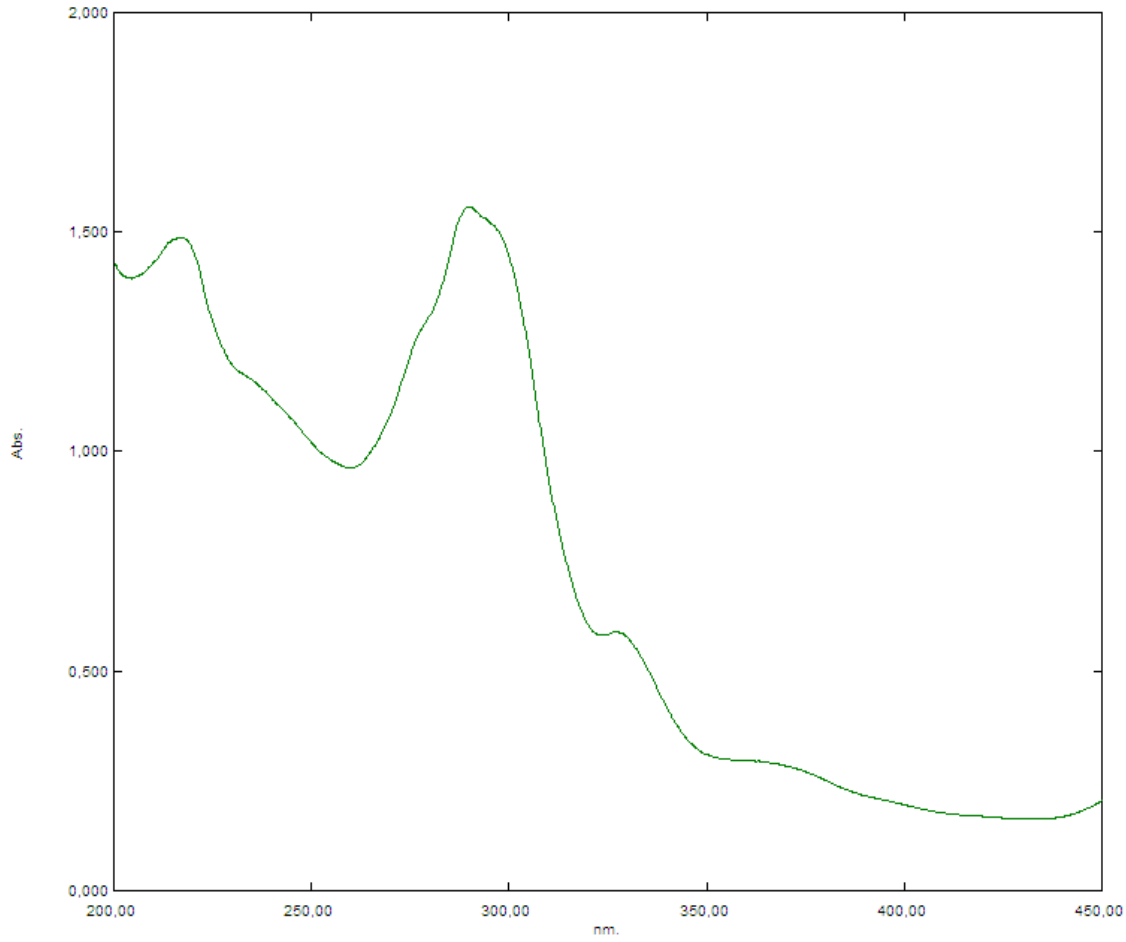
**Tablo 4.3.3.1.** C.I.Reactive 239'un $5.10^{-5}$ M sulu çözeltisinin $30^0$C'de dalgaboyu ve buna karşılık gelen absorbans değerleri

| **$5.10^{-5}$ M C.I.Reactive 239** | |
|---|---|
| **Dalgaboyu (nm)** | **Absorbans** |
| 361.8 | 0.296 |
| 326.8 | 0.589 |
| 290.0 | 1.558 |
| 216.6 | 1.487 |
| 431.8 | 0.162 |
| 323.2 | 0.581 |
| 259.8 | 0.963 |
| 204.6 | 1.394 |




**Şekil 4.3.3.1.** Kalibrasyon grafiği: $30^0$C'de C.I.Reactive Red 239'un 290.0 nm'de absorbansının konsantrasyonla değişimi

$30^0$C'de $5.10^{-5}$ M konsantrasyondaki boyarmadde çözeltisinin 200-450 nm arasındaki absorbans değerleri UV spektroskopisi kullanılarak alınmıştır. Bu değerler ile çizilen grafik Şekil 4.2.3.2'de verilmiştir.




**Şekil 4.3.3.2.** C.I.Reactive 239'un $5.10^{-5}$ M sulu çözeltisinin $30^0$C'de farklı dalgaboylarındaki absorbans değişimi

## 4.4. C.I. REACTİVE RED 239 BOYARMADDESİNİN SAF SURFAKTANTLARLA ETKİLEŞİMİ

C.I.Reactive Red 239'un saf surfaktantlarla etkileşimi spektrofotometrik, konduktometrik ve tensiyometrik olarak üç farklı metotla incelenmiştir.

### 4.4.1. C.I. REACTİVE RED 239 İLE SURFAKTANTLARIN ETKİLEŞİMİNİN SPEKTROFOTOMETRİK İNCELENMESİ

C.I. Reactive Red 239'un molar konsantrasyonu $5.10^{-5}$ M olarak sabit tutulup, farklı molar konsantrasyonlarda surfaktant çözeltileri hazırlanmıştır. Bu çözeltiler $30^0$C'de su banyosunda termal dengeye getirildikten sonra, bu çözeltilerin farklı dalga boylarındaki absorbans değerleri ölçülmüştür. Boya-surfaktant karışımlarının spektrofotometrik ölçüm değerleri Tablo 4.4.1-5'de, spektral değişimleri Şekil 4.4.1-5'de gösterilmiştir.

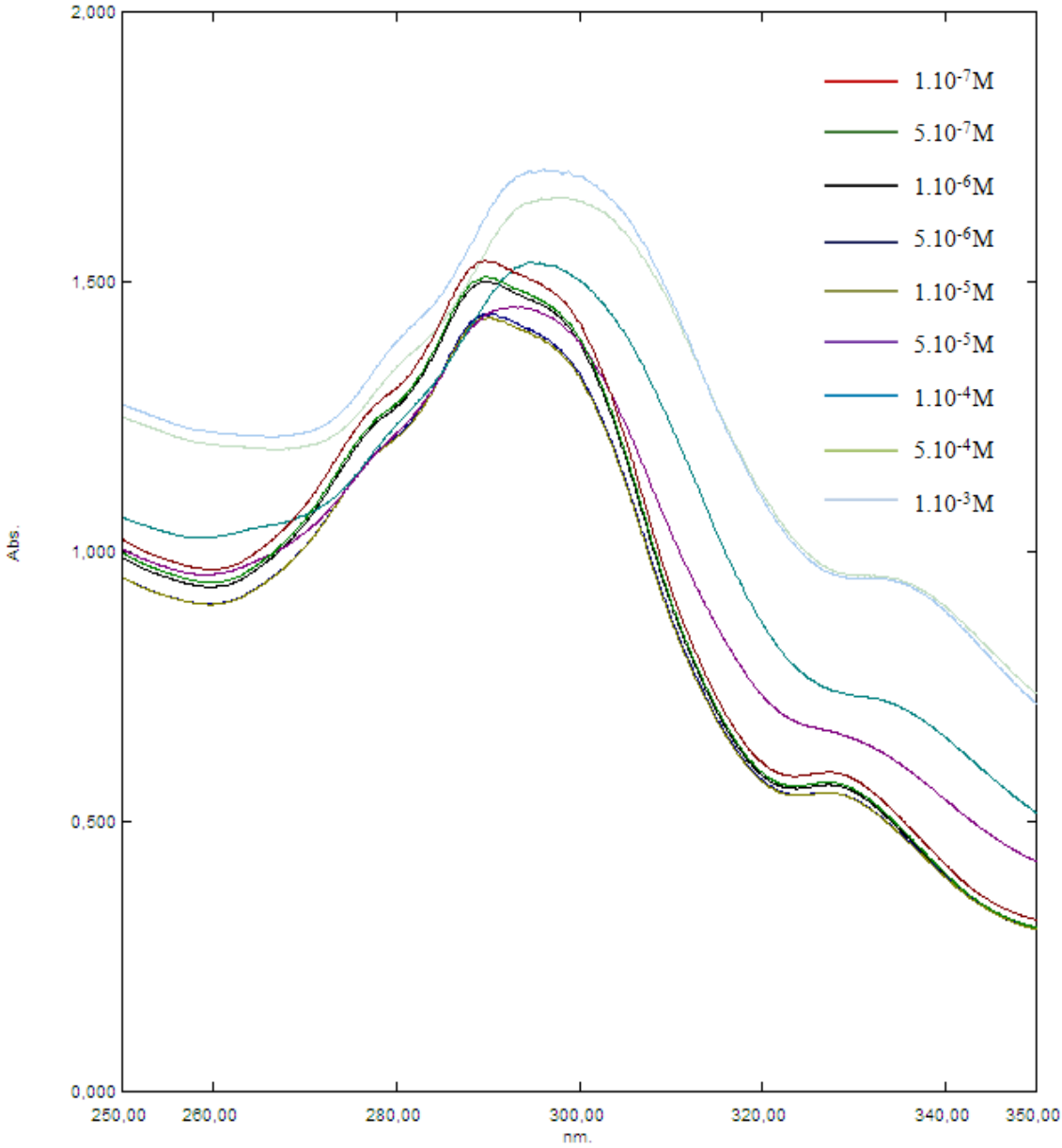
Surfaktant-boya çözeltilerinin absorbans değerleri KMK bölgesinin altında azalış, KMK bölgesinin üzerinde ise artış göstermiştir. Bu değişimin olduğu konsantrasyon, çözeltinin KMK değeri olarak alınmıştır. Buna göre, surfaktant-boya çözeltilerinin spektrofotometrik yöntemle bulunan KMK ve buna karşılık gelen dalgaboyu değerleri Tablo 4.4.1.6'da, bu değerlerle çizilen grafik Şekil 4.4.1.6'da gösterilmiştir.

**Tablo 4.4.1.1.** Semi gemini (10-1-10) ile Reactive Red 239 ‘un farklı dalga boyları ve farklı konsantrasyonlardaki absorbans değerleri

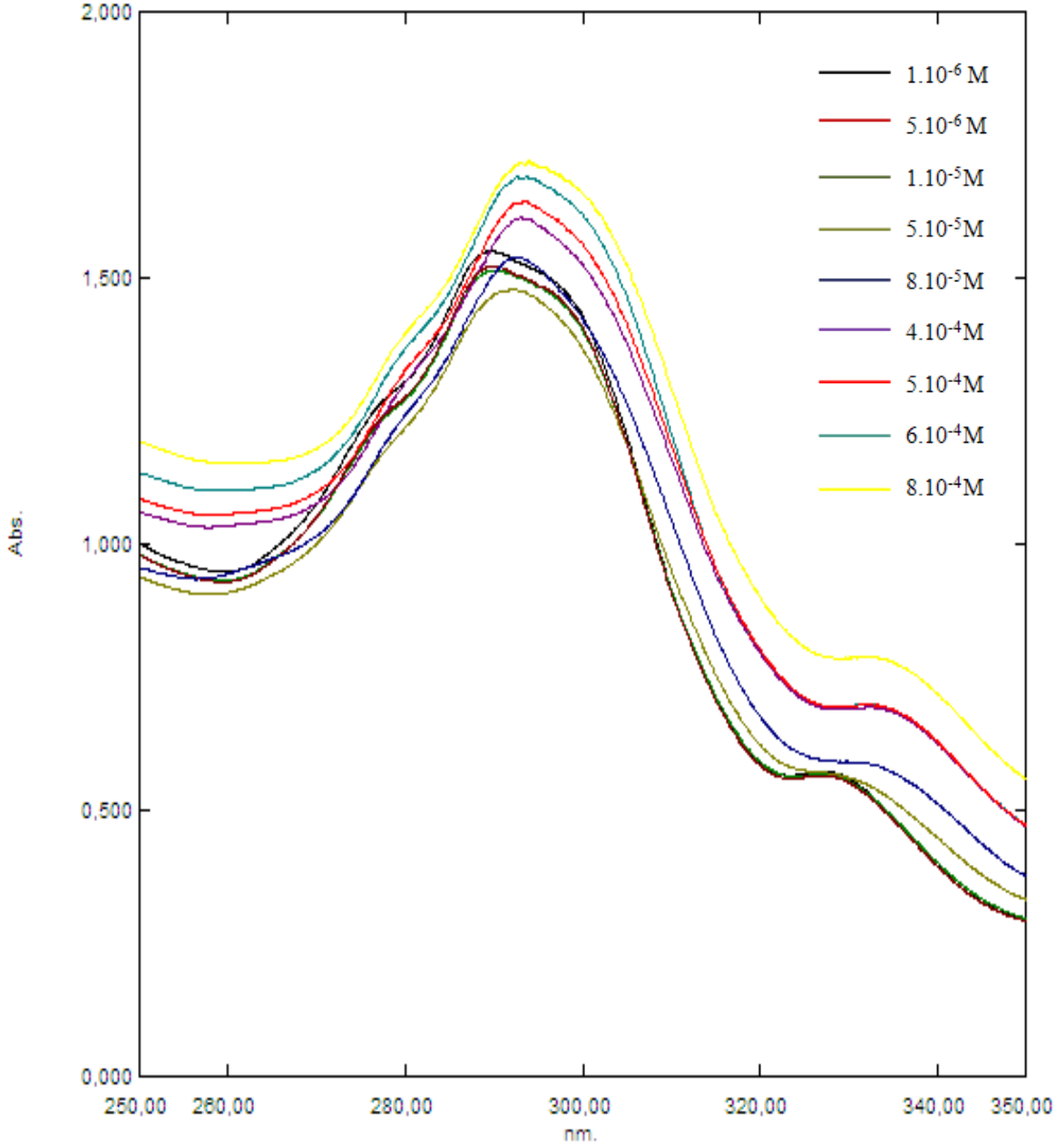
| Konsantrasyon (M) | Dalgaboyu (nm) | Absorbans |
|---|---|---|
| $1.0x10^{-7}$ | 289.5 | 1.539 |
| $5.0x10^{-7}$ | 289.7 | 1.509 |
| $1.0x10^{-6}$ | 289.8 | 1.500 |
| $5.0x10^{-6}$ | 290.1 | 1.440 |
| $1.0x10^{-5}$ | 290.4 | 1.434 |
| $5.0x10^{-5}$ | 290.4 | 1.442 |
| $1.0x10^{-4}$ | 292.5 | 1.454 |
| $5.0x10^{-4}$ | 297.9 | 1.657 |
| $1.0x10^{-3}$ | 296.0 | 1.708 |

**Tablo 4.4.1.2.** Semi gemini (12-1-12) ile Reactive Red 239 ‘un farklı dalga boyları ve farklı konsantrasyonlardaki absorbans değerleri

| Konsantrasyon (M) | Dalgaboyu (nm) | Absorbans |
|---|---|---|
| $1.0x10^{-6}$ | 289.3 | 1.550 |
| $5.0x10^{-6}$ | 290.2 | 1.521 |
| $1.0x10^{-5}$ | 290.1 | 1.515 |
| $5.0x10^{-5}$ | 291.0 | 1.477 |
| $8.0x10^{-5}$ | 292.4 | 1.539 |
| $4.0x10^{-4}$ | 293.0 | 1.613 |
| $5.0x10^{-4}$ | 293.4 | 1.644 |
| $6.0x10^{-4}$ | 293.9 | 1.690 |
| $8.0x10^{-4}$ | 292.6 | 1.719 |




**Şekil 4.4.1.1.**Semi gemini (10-1-10) ile Reactive Red 239 ‘un farklı dalga boylarında ve farklı konsantrasyonlardaki absorbans değişimi



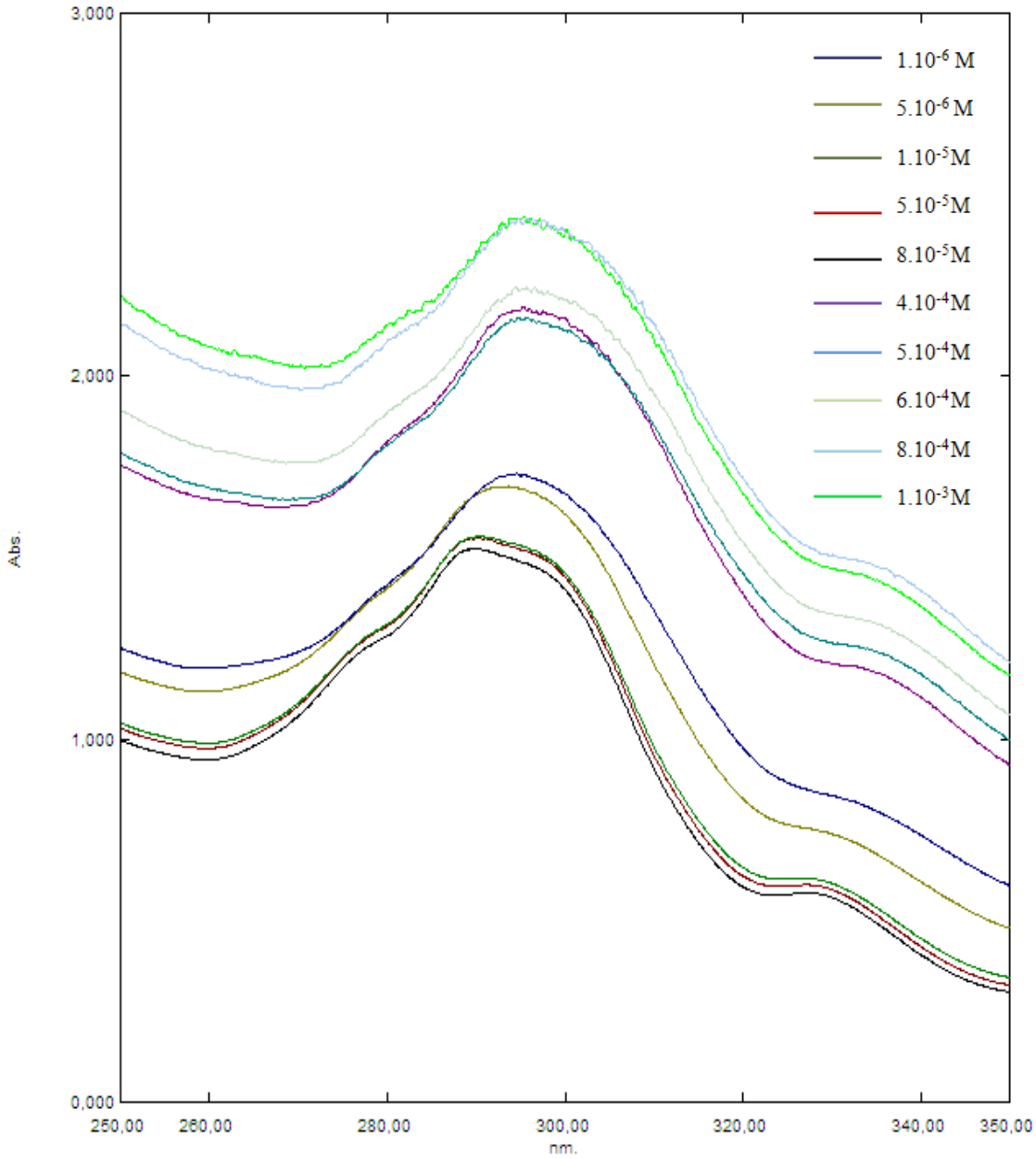

**Şekil 4.4.1.2.** Semi gemini (12-1-12) ile Reactive Red 239 'un farklı dalga boylarında ve farklı konsantrasyonlardaki absorbans değişimi

**Tablo 4.4.1.3.** Semi gemini (16-1-16) ile Reactive Red 239 ‘un farklı dalga boyları ve farklı konsantrasyonlardaki absorbans değerleri

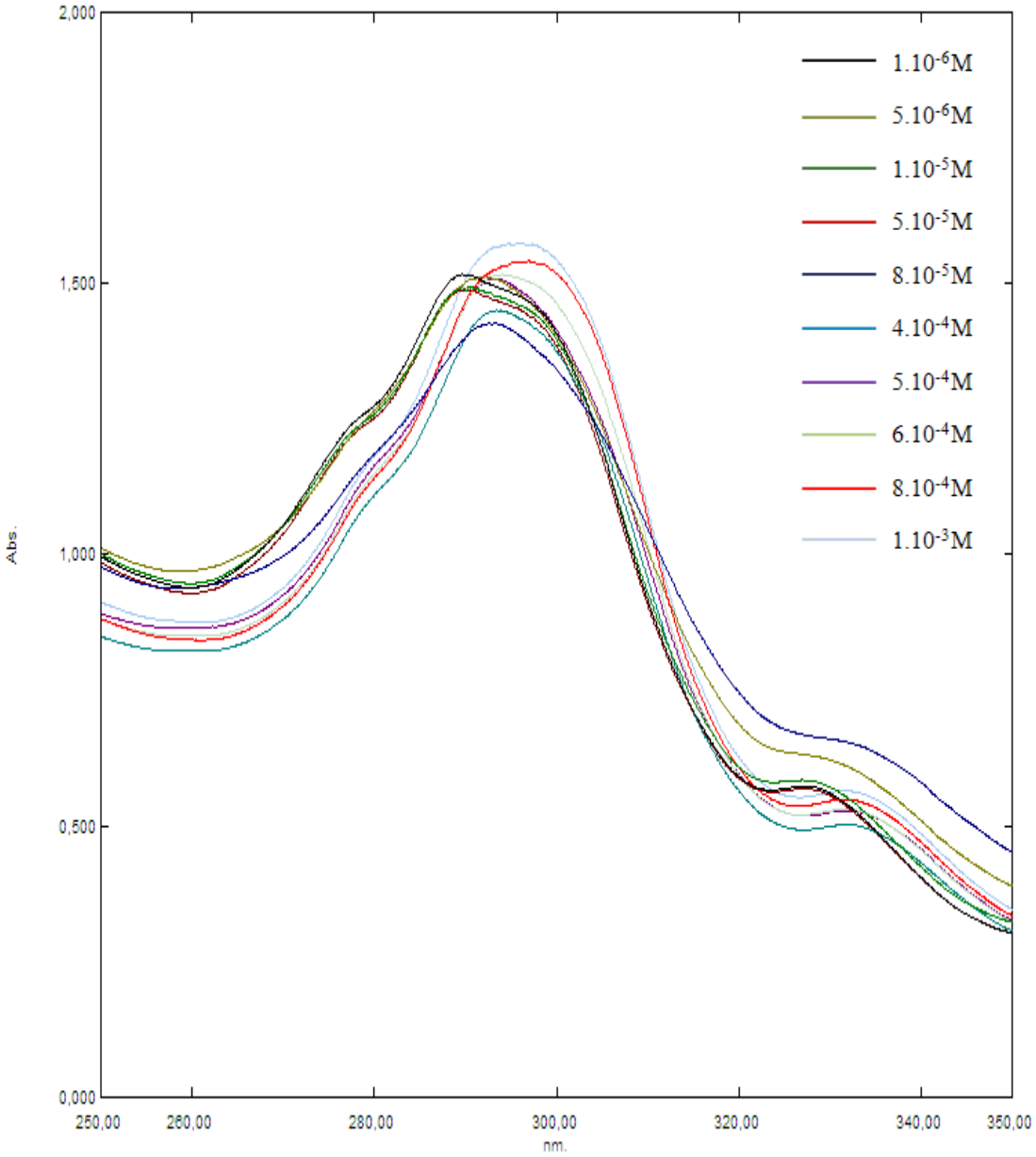
| Konsantrasyon (M) | Dalgaboyu (nm) | Absorbans |
|---|---|---|
| $1.0x10^{-6}$ | 290.0 | 1.732 |
| $5.0x10^{-6}$ | 290.0 | 1.696 |
| $1.0x10^{-5}$ | 290.2 | 1.559 |
| $5.0x10^{-5}$ | 292.0 | 1.555 |
| $8.0x10^{-5}$ | 294.6 | 1.524 |
| $4.0x10^{-4}$ | 295.7 | 2.163 |
| $5.0x10^{-4}$ | 294.7 | 2.181 |
| $6.0x10^{-4}$ | 294.8 | 2.234 |
| $8.0x10^{-4}$ | 294.3 | 2.438 |
| $1.0x10^{-3}$ | 294.3 | 2.436 |

**Tablo 4.4.1.4.** CTAB ile Reactive Red 239 ‘un farklı dalga boyları ve farklı konsantrasyonlardaki absorbans değerleri

| Konsantrasyon (M) | Dalgaboyu (nm) | Absorbans |
|---|---|---|
| $1.0x10^{-6}$ | 289.6 | 1.517 |
| $5.0x10^{-6}$ | 290.0 | 1.513 |
| $1.0x10^{-5}$ | 290.3 | 1.492 |
| $5.0x10^{-5}$ | 292.2 | 1.489 |
| $8.0x10^{-5}$ | 293.2 | 1.427 |
| $4.0x10^{-4}$ | 293.2 | 1.450 |
| $5.0x10^{-4}$ | 293.9 | 1.510 |
| $6.0x10^{-4}$ | 294.0 | 1.517 |
| $8.0x10^{-4}$ | 295.6 | 1.541 |
| $1.0x10^{-3}$ | 296.9 | 1.574 |



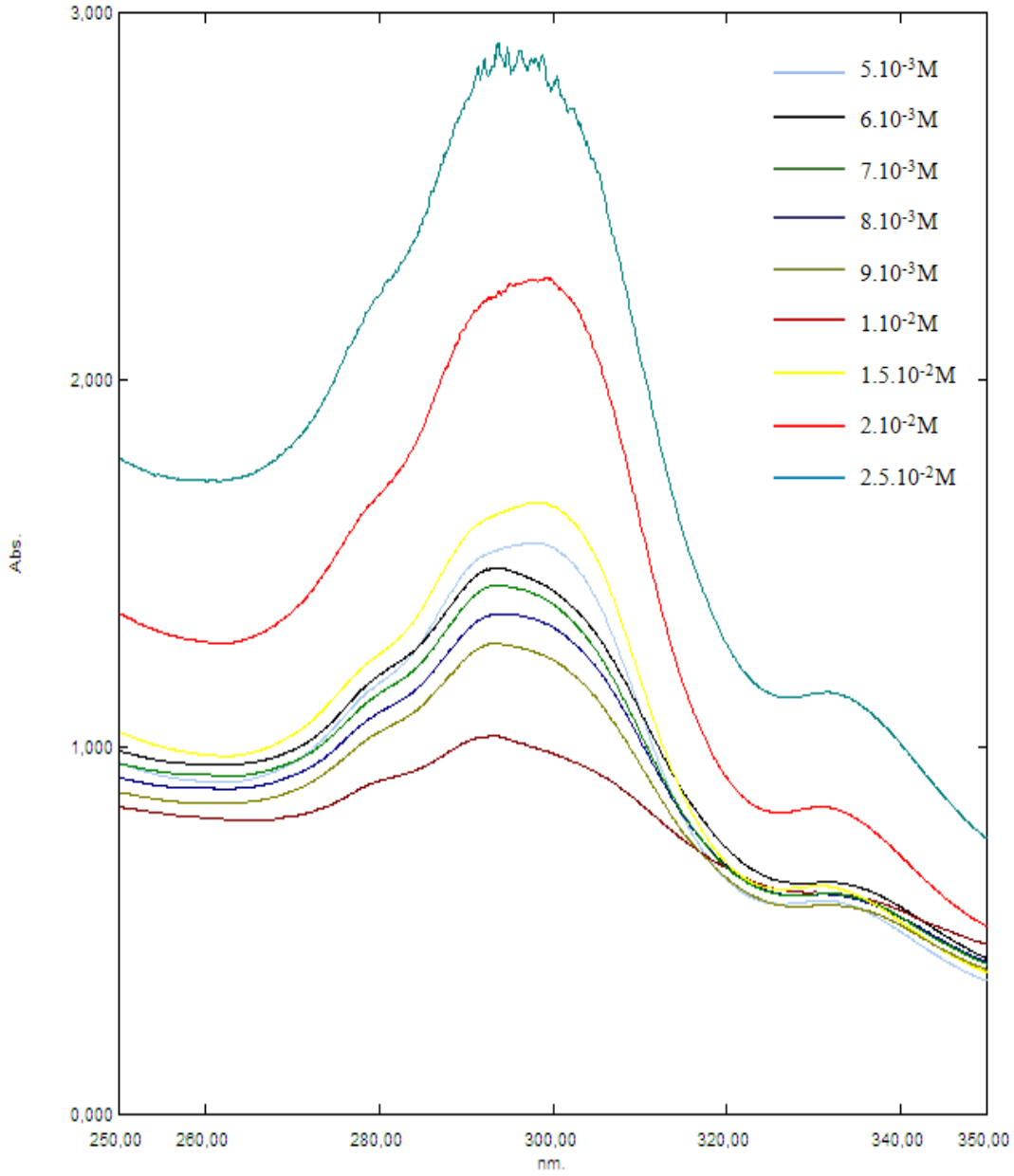

**Şekil 4.4.1.3.** Semi gemini (16-1-16) ile Reactive Red 239 'un farklı dalga boylarında ve farklı konsantrasyonlardaki absorbans değişimi




**Şekil 4.4.1.4.** CTAB ile Reactive Red 239 ‘un farklı dalga boylarında ve farklı konsantrasyonlardaki absorbans değişimi

**Tablo 4.4.1.5.** DTAB ile Reactive Red 239 ‘un farklı dalga boyları ve farklı konsantrasyonlardaki absorbans değerleri

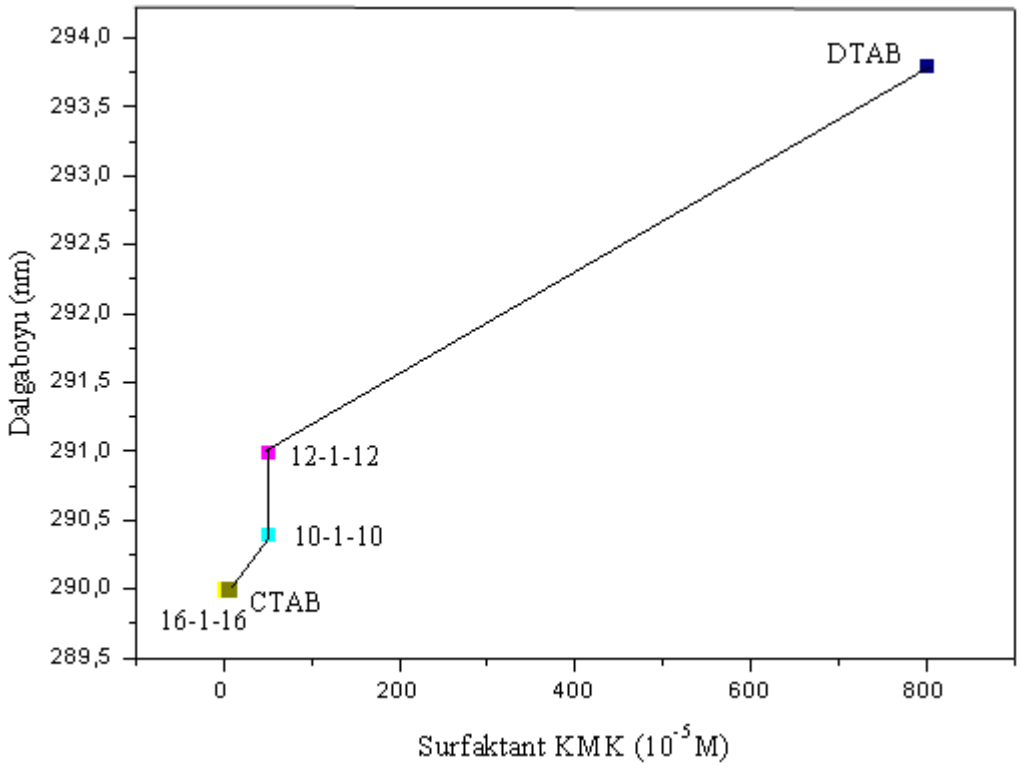
| **Konsantrasyon (M)** | **Dalgaboyu (nm)** | **Absorbans** |
|---|---|---|
| $5.0x10^{-3}$ | 293.7 | 1.557 |
| $6.0x10^{-3}$ | 293.1 | 1.488 |
| $7.0x10^{-3}$ | 294.4 | 1.440 |
| $8.0x10^{-3}$ | 293.8 | 1.364 |
| $9.0x10^{-3}$ | 293.5 | 1.281 |
| $1.0x10^{-2}$ | 294.4 | 1.031 |
| $1.5x10^{-2}$ | 297.6 | 1.667 |
| $2.0x10^{-2}$ | 299.1 | 2.278 |
| $2.5x10^{-2}$ | 298.1 | 2.855 |




**Şekil 4.4.1.5.** DTAB ile Reactive Red 239 'un farklı dalga boylarında ve farklı konsantrasyonlardaki absorbans değişimi

**Tablo 4.4.1.6.** Surfaktant-boya çözeltilerinin $30^0$C'de spektrofotometrik yöntemle ölçülen KMK değerleri ve buna karşılık gelen dalgaboyu değerleri

| Surfaktant-Boya | Konsantrasyon (M) | Dalgaboyu (nm) |
|---|---|---|
| **Semi Gemini (10-1-10)** | $1.00x10^{-5}$ | 290.4 |
| **Semi Gemini (12-1-12)** | $5.00x10^{-5}$ | 291.0 |
| **Semi Gemini (16-1-16)** | $8.00x10^{-5}$ | 294.6 |
| **CTAB** | $8.00x10^{-5}$ | 293.2 |
| **DTAB** | $1.00x10^{-2}$ | 294.4 |




**Şekil 4.4.1.6.** Surfaktant-boya çözeltilerinin dalgaboylarının KMK değerleri ile değişimi.

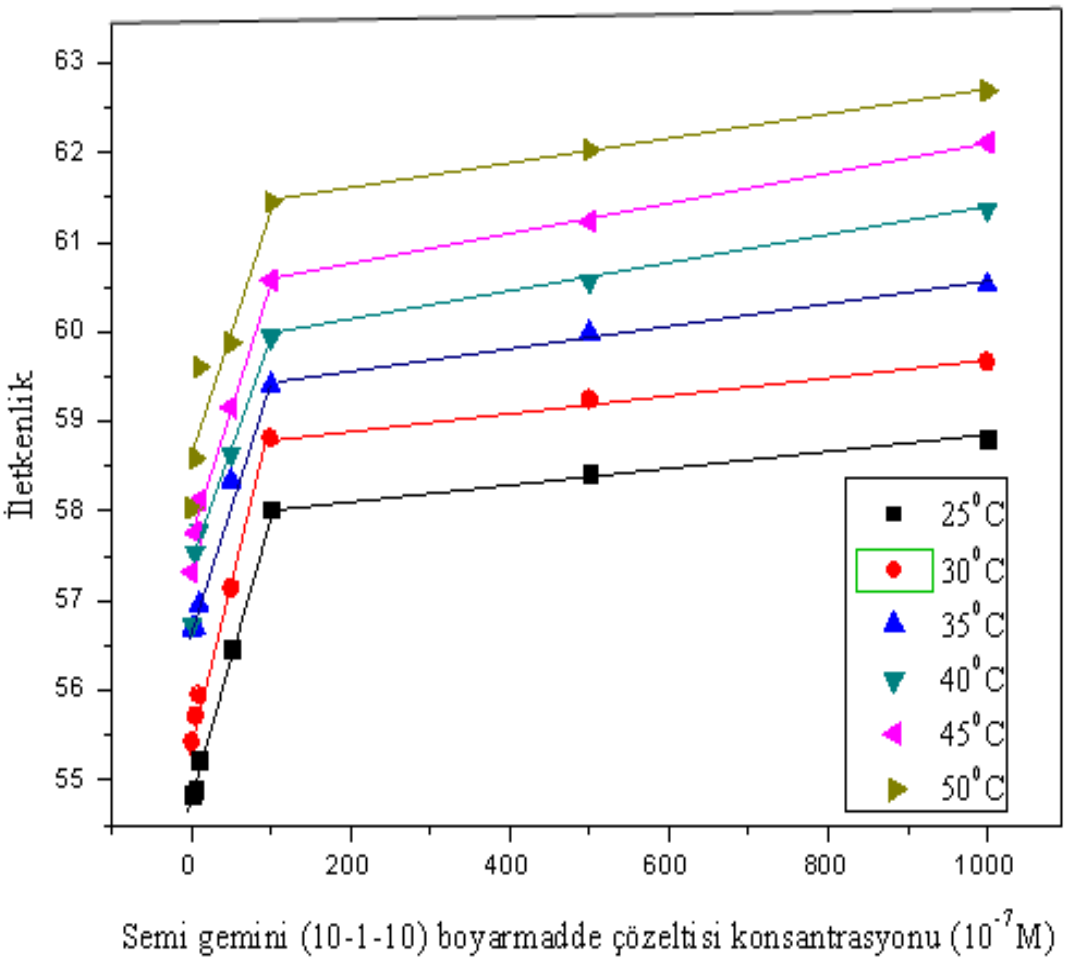
### 4.4.2. C.I. REACTİVE RED 239 İLE SURFAKTANTLARIN ETKİLEŞİMİNİN KONDUKTOMETRİK İNCELENMESİ

C.I. Reactive Red 239'un molar konsantrasyonu $5.10^{-5}$ M olarak sabit tutulup, farklı molar konsantrasyonlarda surfaktant çözeltileri hazırlanmıştır. Surfaktant çözeltilerinin iletkenlik değerleri artan molar konsantrasyonlara göre $25^0$C'den $50^0$C'ye kadar $5^0$C arttırılarak altı farklı sıcaklıkta ölçülmüştür. Boya-surfaktant karışımlarının ölçülen değerleri Tablo 4.4.2.1-5'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafikler Şekil 4.4.2.1-5'de gösterilmiştir.

Surfaktant-boya çözeltilerinin konduktometrik yöntemle bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri Tablo 4.4.2.6'da gösterilmiştir.

**Tablo 4.4.2.1.** Semi Gemini (10-1-10) ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

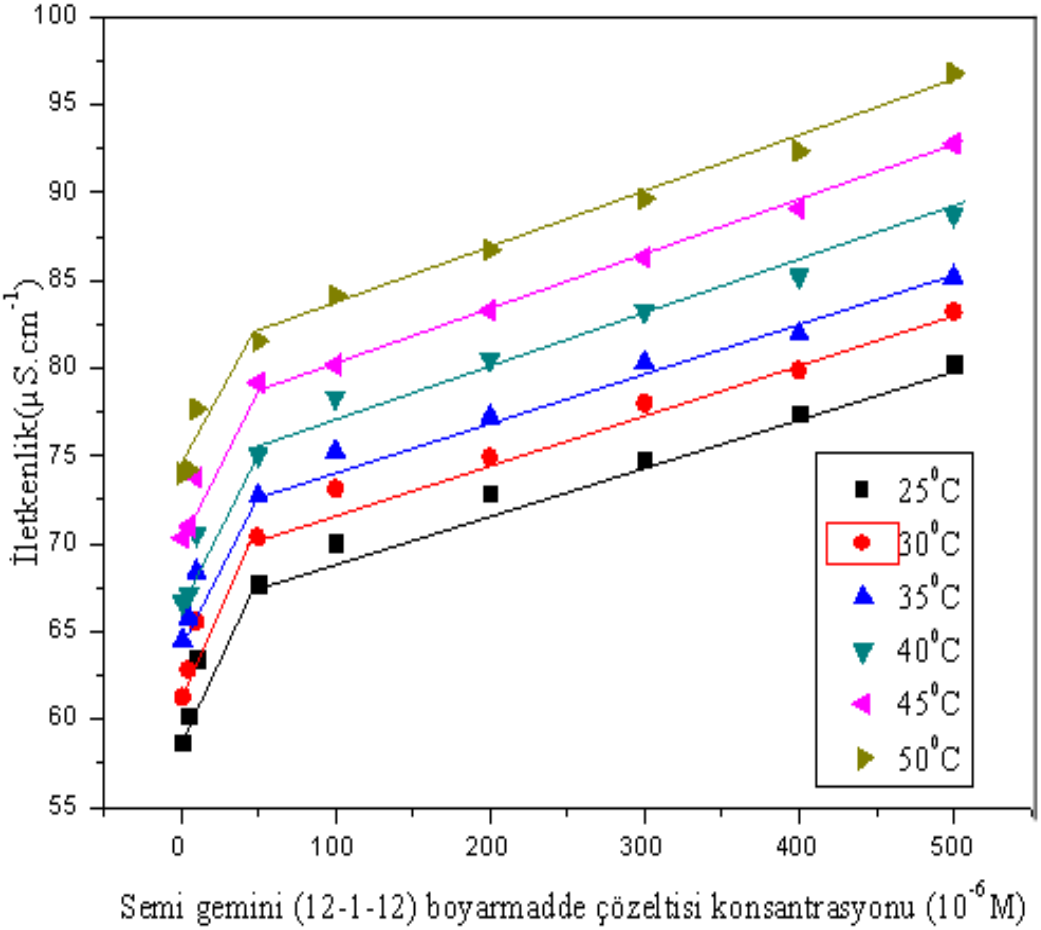
| **Semi Gemini (10-1-10) Konsantrasyonu(M)** | **İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$25^0$C** | **$30^0$C** | **$35^0$C** | **$40^0$C** | **$45^0$C** | **$50^0$C** |
| $1.0x10^{-7}$ | 54.84 | 55.42 | 56.69 | 56.74 | 57.32 | 58.03 |
| $5.0x10^{-7}$ | 54.90 | 55.72 | 56.71 | 57.54 | 57.76 | 58.59 |
| $1.0x10^{-6}$ | 55.23 | 55.94 | 56.96 | 57.79 | 58.12 | 59.61 |
| $5.0x10^{-6}$ | 56.47 | 57.15 | 58.34 | 58.64 | 59.16 | 59.88 |
| $1.0x10^{-5}$ | 58.03 | 58.81 | 59.41 | 59.94 | 60.58 | 61.45 |
| $5.0x10^{-5}$ | 58.42 | 59.25 | 59.99 | 60.57 | 61.23 | 62.03 |
| $1.0x10^{-4}$ | 58.81 | 59.66 | 60.52 | 61.37 | 62.11 | 62.69 |




**Şekil 4.4.2.1.** Semi Gemini (10-1-10) ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimleri

**Tablo 4.4.2.2.** Semi Gemini (12-1-12) ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

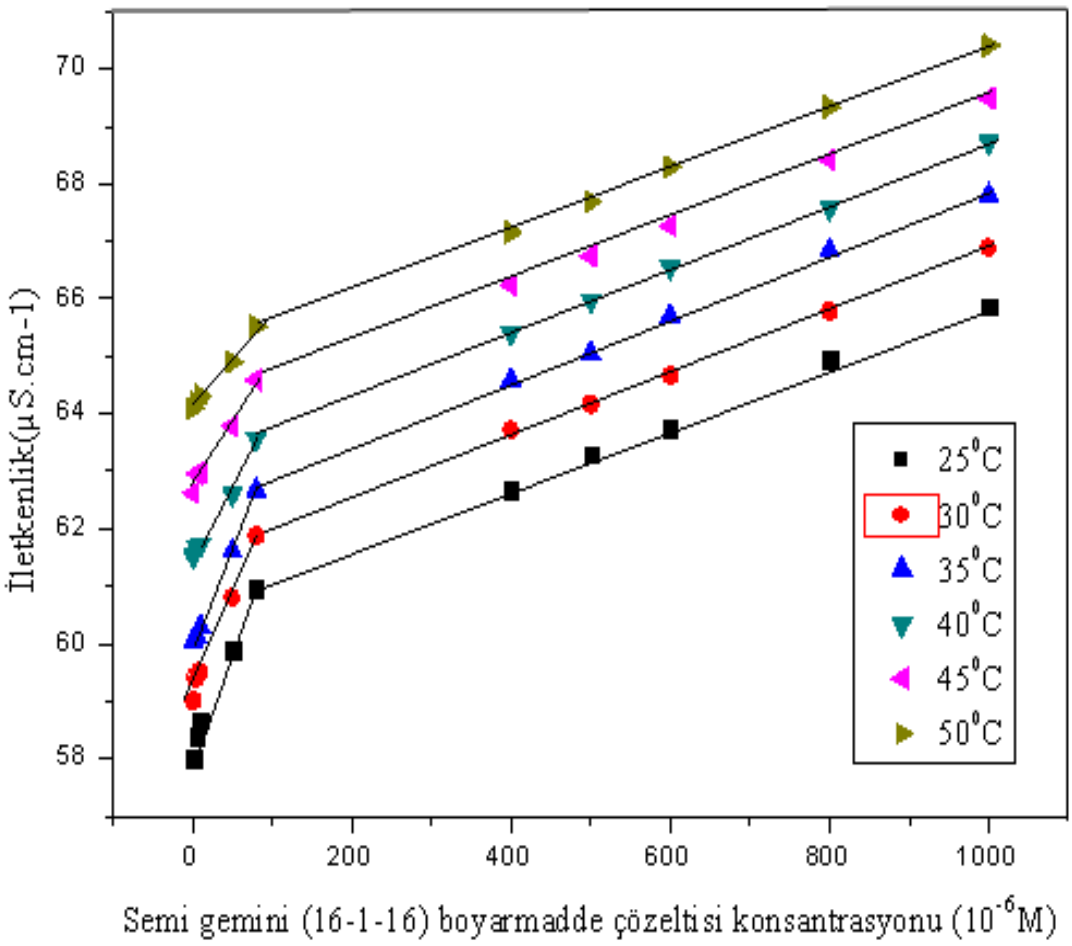
| **Semi Gemini (12-1-12) Konsantrasyonu(M)** | **İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$25^0$C** | **$30^0$C** | **$35^0$C** | **$40^0$C** | **$45^0$C** | **$50^0$C** |
| $1.0x10^{-6}$ | 58.69 | 61.28 | 64.51 | 66.67 | 70.34 | 74.00 |
| $5.0x10^{-6}$ | 60.20 | 62.79 | 65.80 | 67.10 | 70.99 | 74.22 |
| $1.0x10^{-5}$ | 63.44 | 65.59 | 68.40 | 70.56 | 73.79 | 77.68 |
| $5.0x10^{-5}$ | 67.75 | 70.34 | 72.71 | 75.08 | 79.18 | 81.55 |
| $1.0x10^{-4}$ | 70.07 | 73.13 | 75.28 | 78.34 | 80.18 | 84.15 |
| $2.0x10^{-4}$ | 72.92 | 74.87 | 77.25 | 80.49 | 83.28 | 86.74 |
| $3.0x10^{-4}$ | 74.82 | 78.03 | 80.33 | 83.24 | 86.30 | 89.67 |
| $4.0x10^{-4}$ | 77.46 | 79.84 | 81.99 | 85.23 | 89.10 | 92.35 |
| $5.0x10^{-4}$ | 80.28 | 83.22 | 85.18 | 88.73 | 92.77 | 96.81 |




**Şekil 4.4.2.2.** Semi Gemini (12-1-12) ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimleri

**Tablo 4.4.2.3.** Semi Gemini (16-1-16) ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

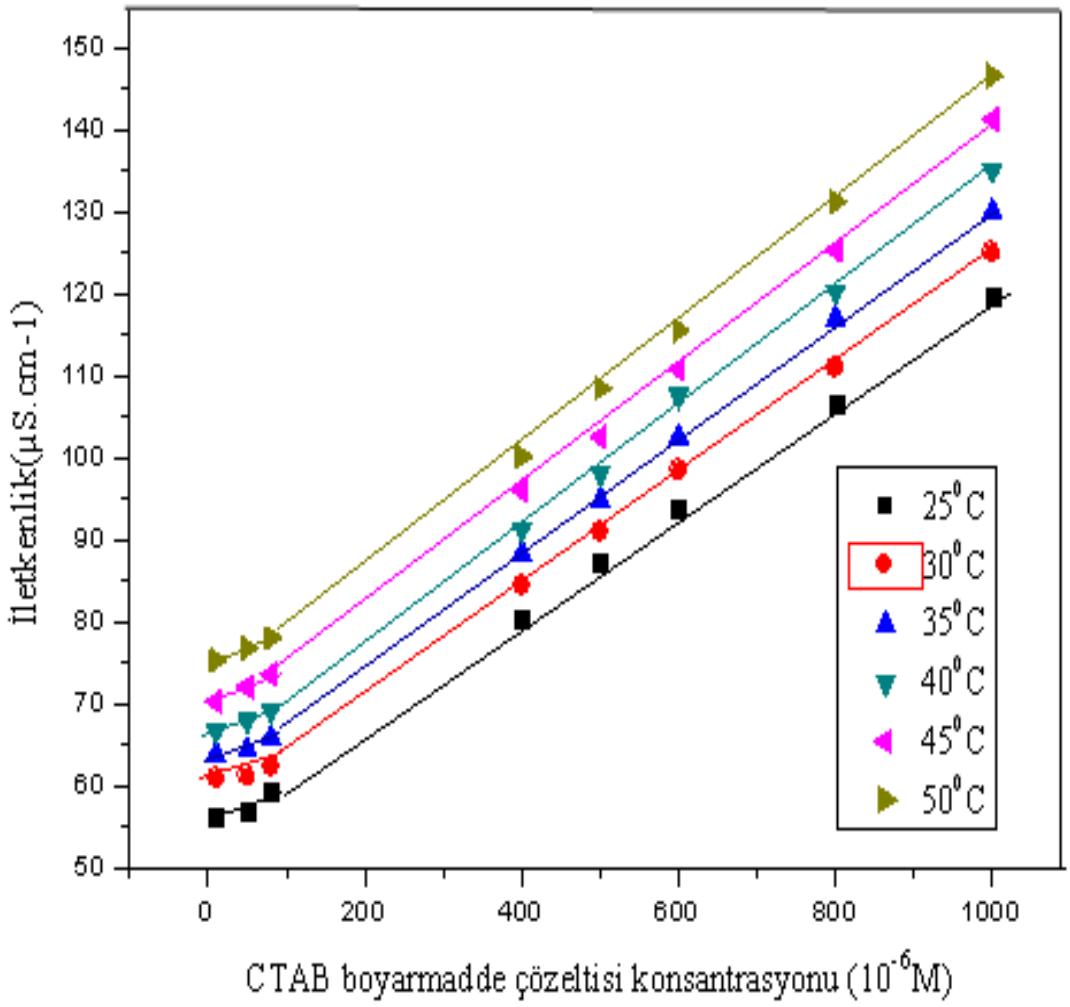
| **Semi Gemini (16-1-16) Konsantrasyonu(M)** | **İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$25^0C$** | **$30^0C$** | **$35^0C$** | **$40^0C$** | **$45^0C$** | **$50^0C$** |
| $1.0x10^{-6}$ | 58.01 | 59.01 | 60.04 | 61.52 | 62.62 | 64.10 |
| $5.0x10^{-6}$ | 58.40 | 59.40 | 60.12 | 61.69 | 62.96 | 64.20 |
| $1.0x10^{-5}$ | 58.66 | 59.51 | 60.30 | 61.72 | 62.99 | 64.32 |
| $5.0x10^{-5}$ | 59.89 | 60.8 | 61.61 | 62.60 | 63.79 | 64.90 |
| $8.0x10^{-5}$ | 60.96 | 61.88 | 62.68 | 63.56 | 64.59 | 65.52 |
| $4.0x10^{-4}$ | 62.68 | 63.71 | 64.59 | 65.40 | 66.24 | 67.16 |
| $5.0x10^{-4}$ | 63.29 | 64.17 | 65.05 | 65.97 | 66.74 | 67.69 |
| $6.0x10^{-4}$ | 63.75 | 64.67 | 65.70 | 66.55 | 67.27 | 68.30 |
| $8.0x10^{-4}$ | 64.94 | 65.79 | 66.84 | 67.58 | 68.42 | 69.34 |
| $1.0x10^{-3}$ | 65.86 | 66.89 | 67.81 | 68.72 | 69.49 | 70.41 |




**Şekil 4.4.2.3.** Semi Gemini (16-1-16) ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimleri

**Tablo 4.4.2.4.** CTAB ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

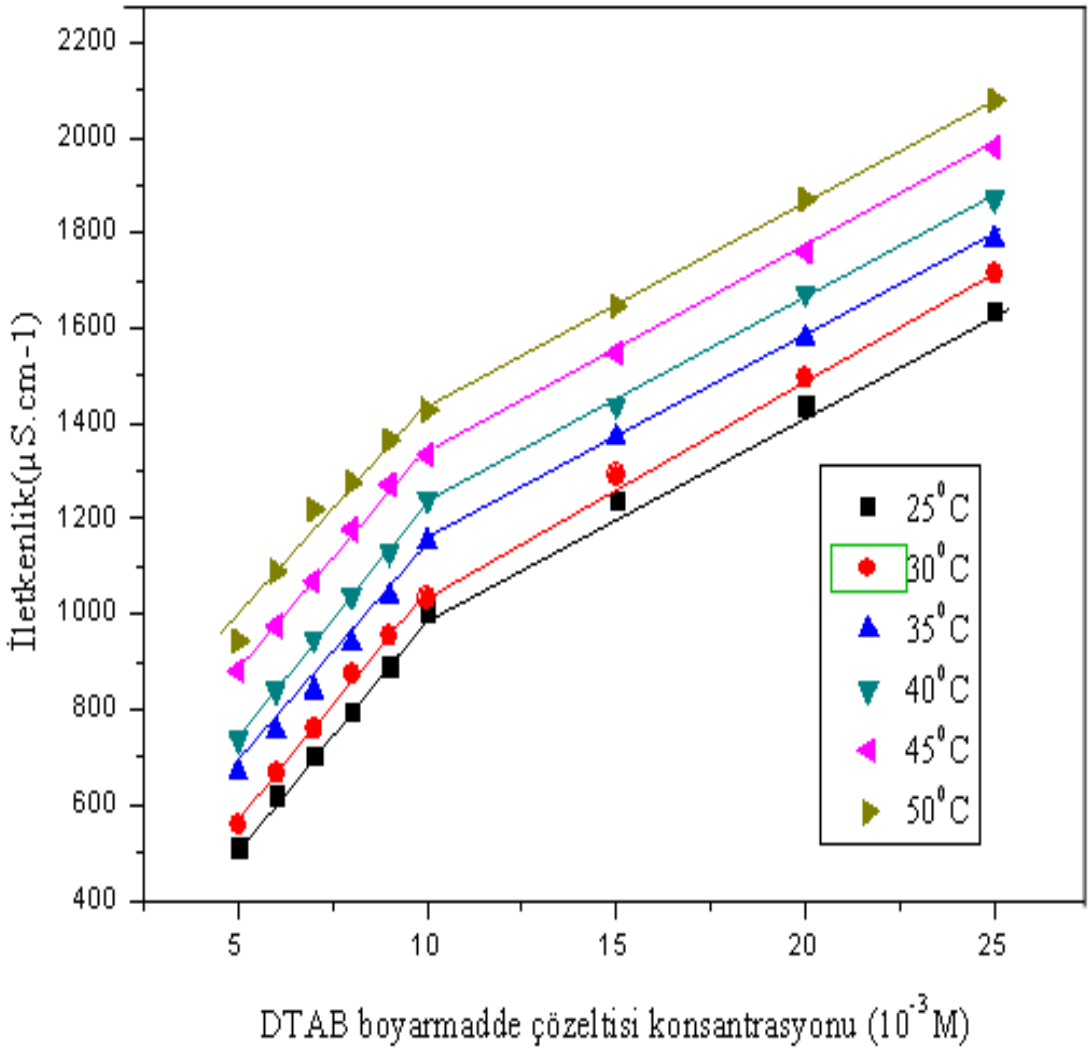
| **CTAB Konsantrasyonu(M)** | **İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **25$^0$C** | **30$^0$C** | **35$^0$C** | **40$^0$C** | **45$^0$C** | **50$^0$C** |
| $1.0x10^{-5}$ | 56.39 | 60.83 | 63.79 | 66.75 | 70.28 | 75.31 |
| $5.0x10^{-5}$ | 57.05 | 61.14 | 64.37 | 67.93 | 72.08 | 76.80 |
| $8.0x10^{-5}$ | 59.34 | 62.30 | 65.86 | 69.12 | 73.54 | 77.99 |
| $4.0x10^{-4}$ | 80.34 | 84.48 | 88.32 | 91.28 | 96.01 | 100.15 |
| $5.0x10^{-4}$ | 87.14 | 90.98 | 94.84 | 98.08 | 102.52 | 108.44 |
| $6.0x10^{-4}$ | 93.93 | 98.38 | 102.52 | 107.55 | 110.79 | 115.54 |
| $8.0x10^{-4}$ | 106.67 | 111.09 | 117.00 | 120.26 | 125.29 | 131.20 |
| $1.0x10^{-3}$ | 119.66 | 124.99 | 130.01 | 135.05 | 141.23 | 146.56 |




**Şekil 4.4.2.4.** CTAB ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimleri

**Tablo 4.4.2.5.** DTAB ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda iletkenlik değerleri ($\mu S.cm^{-1}$)

| **DTAB Konsantrasyonu(M)** | **İletkenlik ($\mu S.cm^{-1}$)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$25^0$C** | **$30^0$C** | **$35^0$C** | **$40^0$C** | **$45^0$C** | **$50^0$C** |
| $5.0x10^{-3}$ | 512.15 | 558.92 | 668.22 | 736.76 | 881.55 | 944.07 |
| $6.0x10^{-3}$ | 621.44 | 668.22 | 756.51 | 840.03 | 975.09 | 1089.64 |
| $7.0x10^{-3}$ | 704.49 | 761.76 | 840.03 | 948.84 | 1068.64 | 1219.45 |
| $8.0x10^{-3}$ | 798.03 | 876.30 | 938.82 | 1037.61 | 1177.93 | 1276.72 |
| $9.0x10^{-3}$ | 892.05 | 954.03 | 1037.61 | 1131.16 | 1271.95 | 1365.49 |
| $1.0x10^{-2}$ | 1006.12 | 1033.36 | 1152.16 | 1240.15 | 1333.99 | 1428.01 |
| $1.5x10^{-2}$ | 1240.18 | 1292.47 | 1370.74 | 1438.04 | 1547.33 | 1646.60 |
| $2.0x10^{-2}$ | 1438.03 | 1495.31 | 1578.83 | 1672.37 | 1760.66 | 1869.96 |
| $2.5x10^{-2}$ | 1636.10 | 1713.89 | 1786.91 | 1869.96 | 1979.25 | 2078.52 |




**Şekil 4.4.2.5.** DTAB ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının konsantrasyon değişimine karşı farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimleri

**Tablo 4.4.2.6.** Surfaktant-boya çözeltilerinin konduktometrik yöntemle bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri

| | **Sıcaklık ($^0$C)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Surfaktant-Boya KMK(M)** | **25 $^0$C** | **30 $^0$C** | **35 $^0$C** | **40 $^0$C** | **45 $^0$C** | **50 $^0$C** |
| Semi Gemini (10-1-10).($10^{-5}$M) | 0.96 | 1.00 | 1.02 | 1.03 | 1.05 | 1.10 |
| Semi Gemini (12-1-12).($10^{-5}$M) | 4.98 | 5.10 | 5.25 | 5.26 | 5.39 | 5.67 |
| Semi Gemini (16-1-16).($10^{-5}$M) | 7.78 | 8.00 | 8.60 | 8.61 | 8.62 | 8.88 |
| CTAB.($10^{-5}$M) | 7.79 | 8.05 | 8.33 | 8.60 | 8.61 | 8.88 |
| DTAB.($10^{-2}$M) | 1.00 | 1.01 | 1.02 | 1.03 | 1.03 | 1.04 |

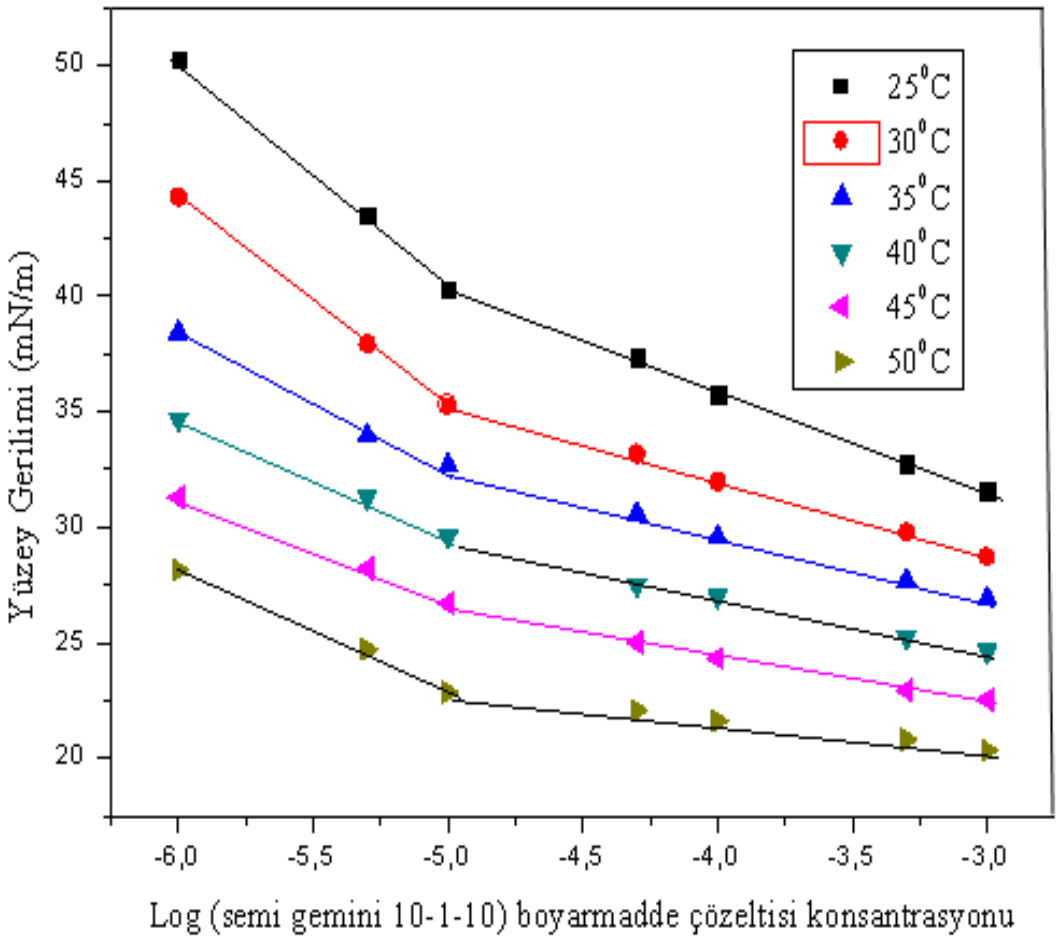
### 4.4.3. C.I. REACTİVE RED 239 İLE SURFAKTANTLARIN ETKİLEŞİMİNİN TENSİYOMETRİK İNCELENMESİ

C.I. Reactive Red 239'un molar konsantrasyonu $5.10^{-5}$ M olarak sabit tutulup, farklı molar konsantrasyonlarda surfaktant çözeltileri hazırlanmıştır. Surfaktant çözeltilerinin yüzey gerilim değerleri artan molar konsantrasyonlara göre $25^0$C'den $50^0$C'ye kadar $5^0$C arttırılarak altı farklı sıcaklıkta ölçülmüştür. Boya-surfaktant karışımlarının ölçülen değerleri Tablo 4.4.3.1-5'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafikler Şekil 4.4.3.1-5'de gösterilmiştir.

Surfaktant-boya çözeltilerinin tensiyometrik yöntemle bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri Tablo 4.4.3.6'da gösterilmiştir.

**Tablo 4.4.3.1.** Semi Gemini (10-1-10) ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda yüzey gerilim değerleri (mN/m)

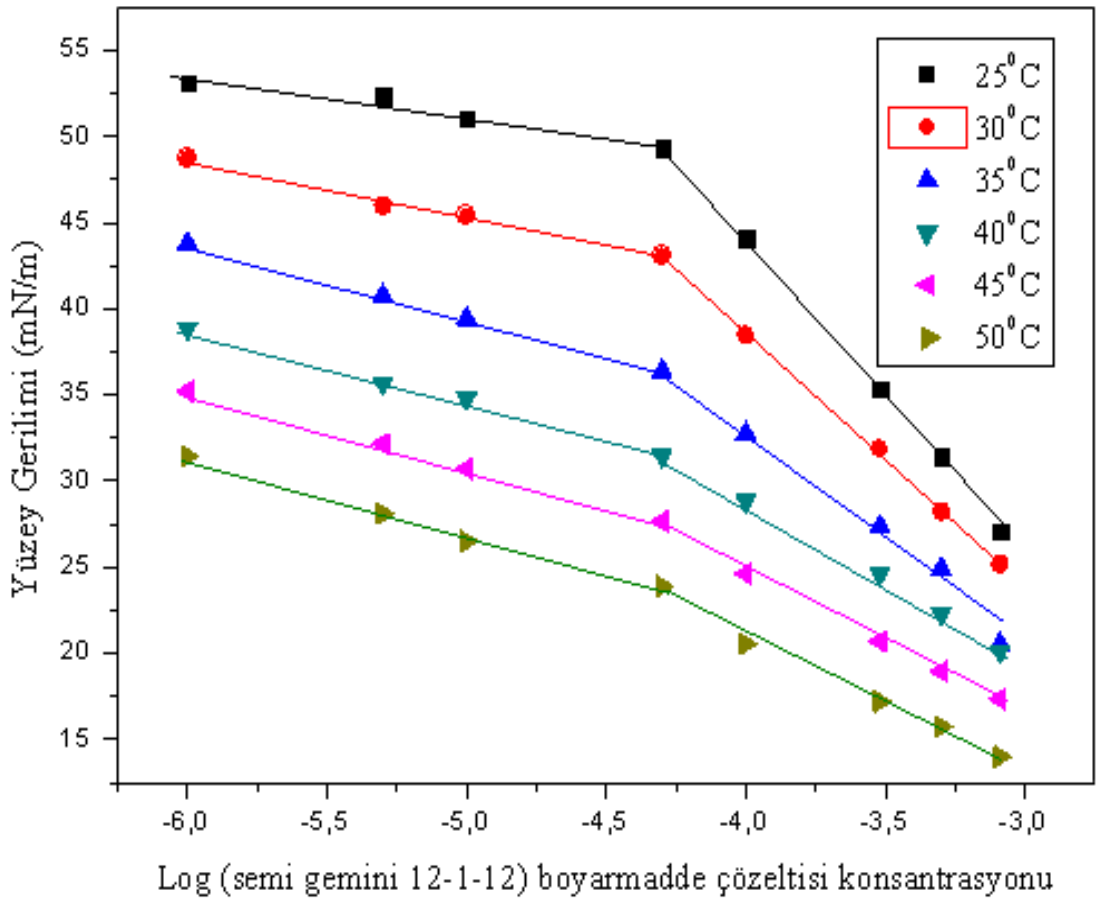
| **Semi Gemini (10-1-10) Konsantrasyonu(M)** | **log (10-1-10)** | **Yüzey Gerilim (mN/m)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **$25^0$C** | **$30^0$C** | **$35^0$C** | **$40^0$C** | **$45^0$C** | **$50^0$C** |
| $1.0x10^{-6}$ | -6,00 | 50.29 | 44.32 | 38.45 | 34.67 | 31.29 | 28.14 |
| $5.0x10^{-6}$ | -5,30 | 43.53 | 37.95 | 33.97 | 31.29 | 28.21 | 24.70 |
| $1.0x10^{-5}$ | -5,00 | 40.34 | 35.27 | 32.68 | 29.59 | 26.71 | 22.86 |
| $5.0x10^{-5}$ | -4,30 | 37.36 | 33.18 | 30.59 | 27.50 | 25.02 | 22.06 |
| $1.0x10^{-4}$ | -4,00 | 35.76 | 31.98 | 29.59 | 27.01 | 24.32 | 21.60 |
| $5.0x10^{-4}$ | -3,30 | 32.78 | 29.79 | 27.70 | 25.22 | 22.93 | 20.80 |
| $1.0x10^{-3}$ | -3,00 | 31.58 | 28.70 | 26.91 | 24.62 | 22.53 | 20.33 |




**Şekil 4.4.3.1.** Semi Gemini (10-1-10)'un yüzey geriliminin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

**Tablo 4.4.3.2.** Semi Gemini (12-1-12) ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda yüzey gerilim değerleri (mN/m)

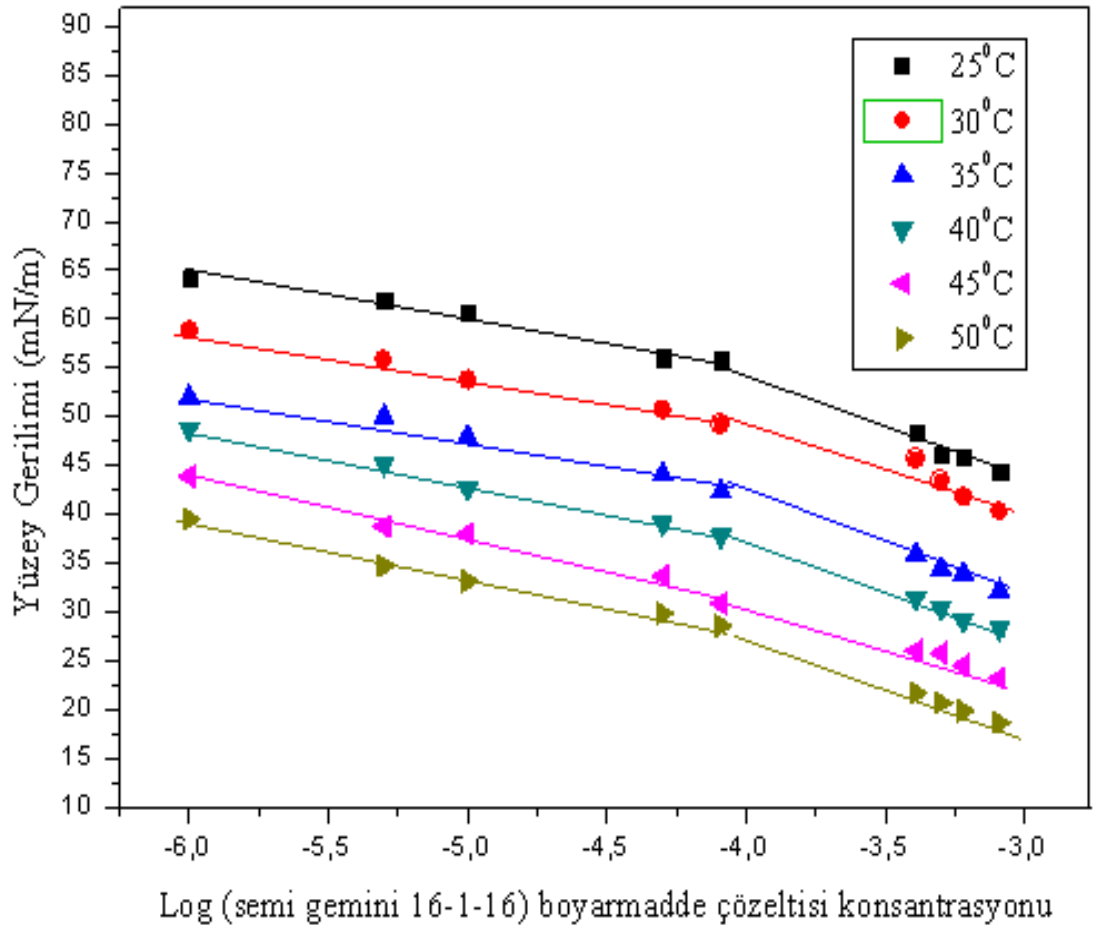
| **Semi Gemini (12-1-12) Konsantrasyonu(M)** | **log (12-1-12)** | **Yüzey Gerilim (mN/m)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **25$^0$C** | **30$^0$C** | **35$^0$C** | **40$^0$C** | **45$^0$C** | **50$^0$C** |
| $1.0x10^{-6}$ | -6,00 | 53.11 | 48.75 | 43.80 | 38.87 | 35.20 | 31.44 |
| $5.0x10^{-6}$ | -5,30 | 52.39 | 45.99 | 40.75 | 35.67 | 32.17 | 28.10 |
| $1.0x10^{-5}$ | -5,00 | 51.07 | 45.40 | 39.44 | 34.79 | 30.72 | 26.50 |
| $5.0x10^{-5}$ | -4,30 | 49.33 | 43.08 | 36.39 | 31.44 | 27.66 | 23.88 |
| $1.0x10^{-4}$ | -4,00 | 44.09 | 38.43 | 32.76 | 28.82 | 24.61 | 20.54 |
| $3.0x10^{-4}$ | -3,52 | 35.37 | 31.88 | 27.37 | 24.61 | 20.69 | 17.20 |
| $5.0x10^{-4}$ | -3,30 | 31.44 | 28.25 | 24.90 | 22.29 | 18.94 | 15.74 |
| $8.0x10^{-4}$ | -3,09 | 27.08 | 25.20 | 20.54 | 20.10 | 17.34 | 14.00 |




**Şekil 4.4.3.2.** Semi Gemini (12-1-12)'nin yüzey geriliminin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

**Tablo 4.4.3.3.** Semi Gemini (16-1-16) ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda yüzey gerilim değerleri (mN/m)

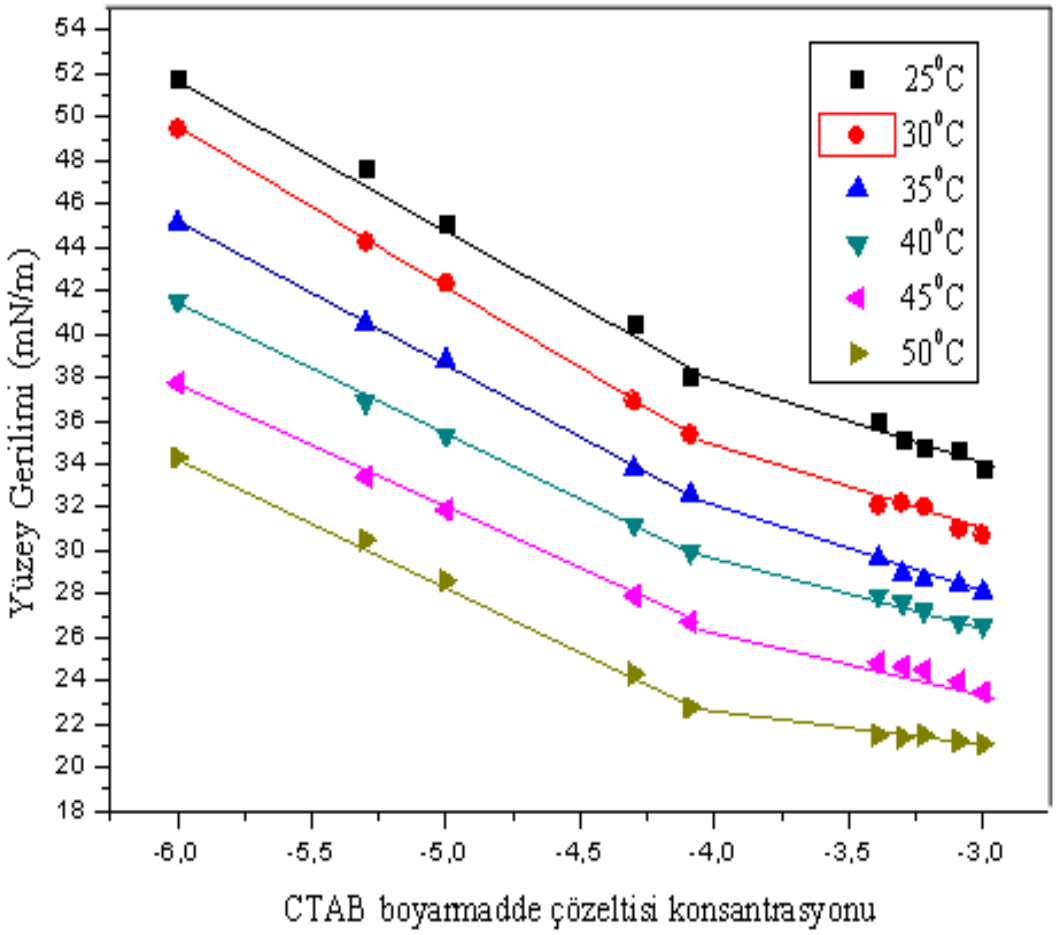
| **Semi Gemini (16-1-16) Konsantrasyonu(M)** | **log (16-1-16)** | **Yüzey Gerilim (mN/m)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **25$^0$C** | **30$^0$C** | **35$^0$C** | **40$^0$C** | **45$^0$C** | **50$^0$C** |
| $1.0x10^{-6}$ | -6.00 | 64.25 | 58.88 | 52.00 | 48.68 | 43.85 | 39.50 |
| $5.0x10^{-6}$ | -5.30 | 61.95 | 55.82 | 49.96 | 45.12 | 38.74 | 34.67 |
| $1.0x10^{-5}$ | -5.00 | 60.67 | 53.79 | 47.91 | 42.57 | 37.97 | 33.13 |
| $5.0x10^{-5}$ | -4.30 | 56.07 | 50.72 | 44.10 | 38.99 | 33.64 | 29.81 |
| $8.0x10^{-5}$ | -4.09 | 55.82 | 49.19 | 42.31 | 37.71 | 30.82 | 28.54 |
| $4.0x10^{-4}$ | -3.39 | 48.43 | 45.62 | 35.93 | 31.35 | 25.98 | 21.66 |
| $5.0x10^{-4}$ | -3.30 | 46.13 | 43.33 | 34.41 | 30.32 | 25.72 | 20.63 |
| $6.0x10^{-4}$ | -3.22 | 45.87 | 41.80 | 33.90 | 29.05 | 24.47 | 19.80 |
| $8.0x10^{-4}$ | -3.09 | 44.36 | 40.27 | 32.11 | 28.28 | 23.19 | 18.59 |




**Şekil 4.4.3.3.** Semi Gemini (16-1-16)'nın yüzey geriliminin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

**Tablo 4.4.3.4.** CTAB ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda yüzey gerilim değerleri (mN/m)

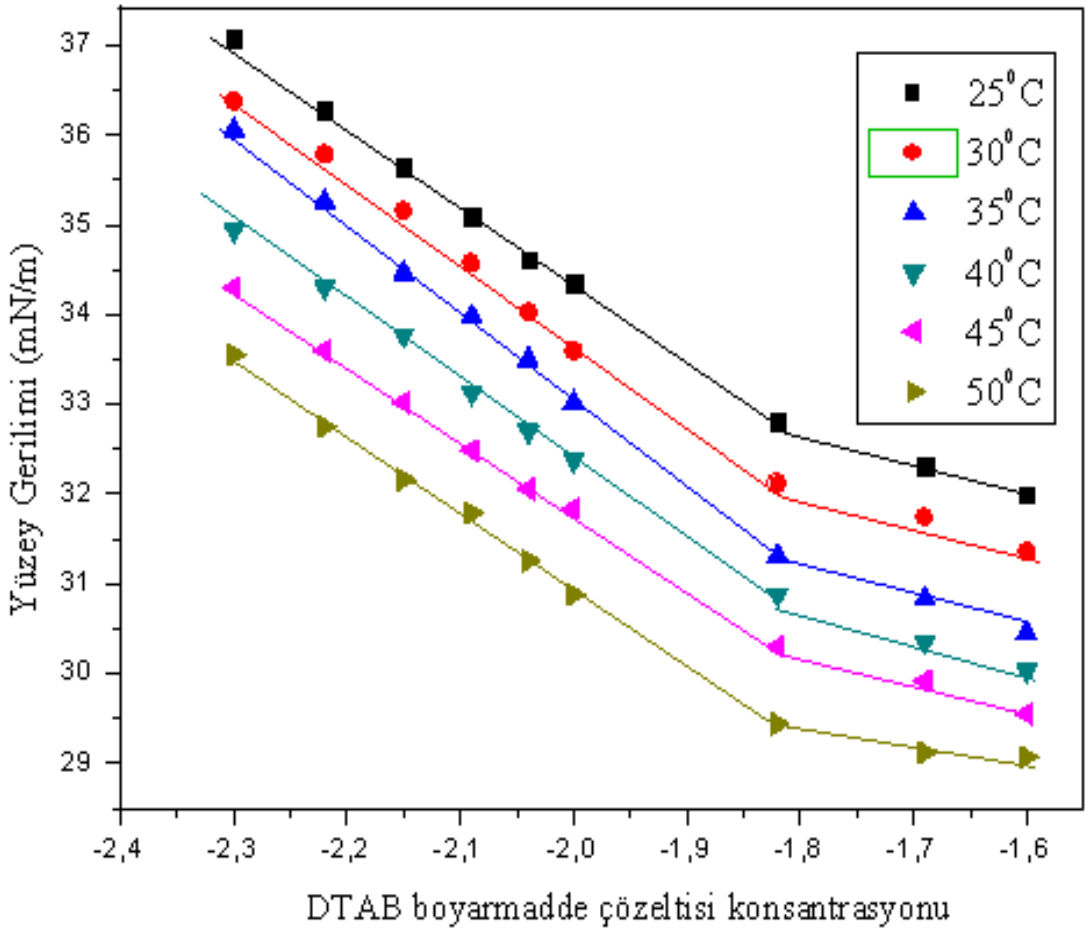
| **CTAB Konsantrasyonu(M)** | **log (CTAB)** | **Yüzey Gerilim (mN/m)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **25$^0$C** | **30$^0$C** | **35$^0$C** | **40$^0$C** | **45$^0$C** | **50$^0$C** |
| $1.0x10^{-6}$ | -6.00 | 51.84 | 49.43 | 45.12 | 41.52 | 37.74 | 34.30 |
| $5.0x10^{-6}$ | -5.30 | 47.71 | 44.27 | 40.49 | 36.87 | 33.43 | 30.51 |
| $1.0x10^{-5}$ | -5.00 | 45.12 | 42.37 | 38.77 | 35.33 | 31.88 | 28.62 |
| $5.0x10^{-5}$ | -4.30 | 40.49 | 36.87 | 33.78 | 31.20 | 27.93 | 24.33 |
| $8.0x10^{-5}$ | -4.09 | 38.08 | 35.33 | 32.58 | 30.00 | 26.73 | 22.78 |
| $4.0x10^{-4}$ | -3.39 | 36.02 | 32.06 | 29.65 | 27.93 | 24.84 | 21.51 |
| $5.0x10^{-4}$ | -3.30 | 35.15 | 32.23 | 28.96 | 27.59 | 24.66 | 21.40 |
| $6.0x10^{-4}$ | -3.22 | 34.82 | 32.06 | 28.65 | 27.25 | 24.50 | 21.50 |
| $8.0x10^{-4}$ | -3.09 | 34.64 | 31.03 | 28.45 | 26.71 | 23.98 | 21.23 |
| $1.0x10^{-3}$ | -3.00 | 33.80 | 30.68 | 28.11 | 26.56 | 23.46 | 21.08 |




**Şekil 4.4.3.4.** CTAB'nin yüzey geriliminin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

**Tablo 4.4.3.5.** DTAB ve C.I.Reactive Red 239 boyarmadde karışımının farklı konsantrasyonlarda ve farklı sıcaklıklarda yüzey gerilim değerleri (mN/m)

| **DTAB Konsantrasyonu(M)** | **log (DTAB)** | **Yüzey Gerilim (mN/m)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | **25$^0$C** | **30$^0$C** | **35$^0$C** | **40$^0$C** | **45$^0$C** | **50$^0$C** |
| $5.0x10^{-3}$ | -2.30 | 37.08 | 36.38 | 36.06 | 34.94 | 34.30 | 33.55 |
| $6.0x10^{-3}$ | -2.22 | 36.28 | 35.79 | 35.26 | 34.30 | 33.60 | 32.75 |
| $7.0x10^{-3}$ | -2.15 | 35.64 | 35.15 | 34.46 | 33.77 | 33.02 | 32.16 |
| $8.0x10^{-3}$ | -2.09 | 35.10 | 34.57 | 33.98 | 33.13 | 32.49 | 31.79 |
| $9.0x10^{-3}$ | -2.04 | 34.62 | 34.03 | 33.50 | 32.70 | 32.06 | 31.26 |
| $1.0x10^{-2}$ | -2.00 | 34.35 | 33.60 | 33.02 | 32.38 | 31.84 | 30.88 |
| $1.5x10^{-2}$ | -1.82 | 32.81 | 32.11 | 31.31 | 30.88 | 30.30 | 29.44 |
| $2.0x10^{-2}$ | -1.69 | 32.32 | 31.74 | 30.83 | 30.35 | 29.92 | 29.12 |
| $2.5x10^{-2}$ | -1.60 | 32.00 | 31.36 | 30.45 | 30.03 | 29.55 | 29.07 |




**Şekil 4.4.3.5.** DTAB'nin yüzey geriliminin farklı sıcaklıklarda konsantrasyonla değişimi

**Tablo 4.4.3.6.** Surfaktant-boya çözeltilerinin tensiyometrik yöntemle bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri

| **Surfaktant-Boya** | | **25 $^0$C** | **30 $^0$C** | **35 $^0$C** | **40 $^0$C** | **45 $^0$C** | **50 $^0$C** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Semi Gemini (10-1-10)** | log(KMK) | -5.02 | -5.00 | -4.98 | -4.97 | -4.96 | -4.94 |
| | KMK.($10^{-5}$) | 0.95 | 1.00 | 1.04 | 1.07 | 1.09 | 1.14 |
| **Semi Gemini (12-1-12)** | log(KMK) | -4.33 | -4.30 | -4.29 | -4.28 | -4.28 | -4.27 |
| | KMK.($10^{-5}$) | 4.67 | 5.00 | 5.01 | 5.24 | 5.24 | 5.37 |
| **Semi Gemini (16-1-16)** | log(KMK) | -4.11 | -4.09 | -4.07 | -4.07 | -4.06 | -4.05 |
| | KMK.($10^{-5}$) | 7.76 | 8.12 | 8.51 | 8.51 | 8.70 | 8.91 |
| **CTAB** | log(KMK) | -4.10 | -4.09 | -4.07 | -4.07 | -4.06 | -4.05 |
| | KMK.($10^{-5}$) | 7.94 | 8.12 | 8.51 | 8.51 | 8.70 | 8.91 |
| **DTAB** | log(KMK) | -1.83 | -1.82 | -1.82 | -1.81 | -1.80 | -1.79 |
| | KMK.($10^{-2}$) | 1.47 | 1.51 | 1.51 | 1.54 | 1.58 | 1.62 |

Surfaktant-boya çözeltilerinin $30^0$C'de iletkenlik ölçümü ile konduktometrik olarak, yüzey gerilim ölçümü ile tensiyometrik olarak absorbans ölçümü ile spektrofotometrik olarak bulunan KMK değerlerinin karşılaştırması Tablo 4.4.3.7'de gösterilmiştir.

**Tablo 4.4.3.7.** Surfaktant-boya çözeltilerinin $30^0$C'de spektrofotometrik, konduktometrik ve tensiyometrik yöntemle bulunan KMK değerleri

| **Surfaktant-Boya** | **KMK** | **KMK** | **KMK** |
|---|---|---|---|
| | **Spektrofotometrik Yöntem** | **Konduktometrik Yöntem** | **Tensiyometrik Yöntem** |
| Semi Gemini 10-1-10 | $1.00x10^{-5}$ | $1.00x10^{-5}$ | $1.00x10^{-5}$ |
| Semi Gemini 12-1-12 | $5.00x10^{-5}$ | $5.10x10^{-5}$ | $5.00x10^{-5}$ |
| Semi Gemini 16-1-16 | $8.00x10^{-5}$ | $8.00x10^{-5}$ | $8.12x10^{-5}$ |
| CTAB | $8.00x10^{-5}$ | $8.05x10^{-5}$ | $8.12x10^{-5}$ |
| DTAB | $1.00x10^{-2}$ | $1.01x10^{-2}$ | $1.51x10^{-2}$ |

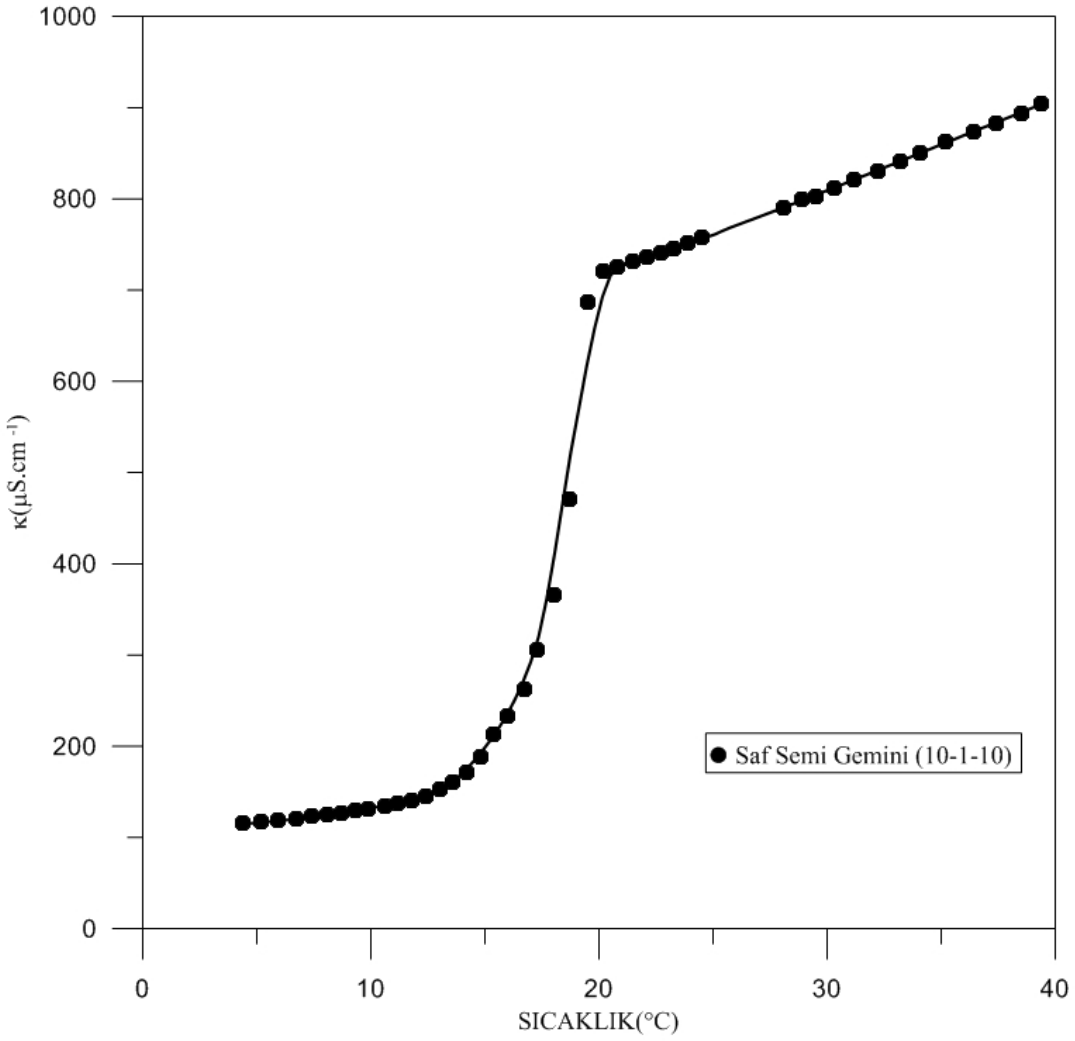
## 4.5. SURFAKTANTLARIN KRAFT SICAKLIKLARI VE ELEKTROLİT ETKİSİ

10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 semi gemini surfaktantların, 12-2-12, 16-2-12 gemini surfaktantların ve CTAB, DTAB monomerik surfaktantlarının saf halde kraft sıcaklıkları konduktometrik olarak bulunmuştur. Daha sonra bu surfaktantların her birine değişik konsantrasyonlarda NaCl ilave edilerek, kraft sıcaklığına elektrolit etkisi incelenmiştir.

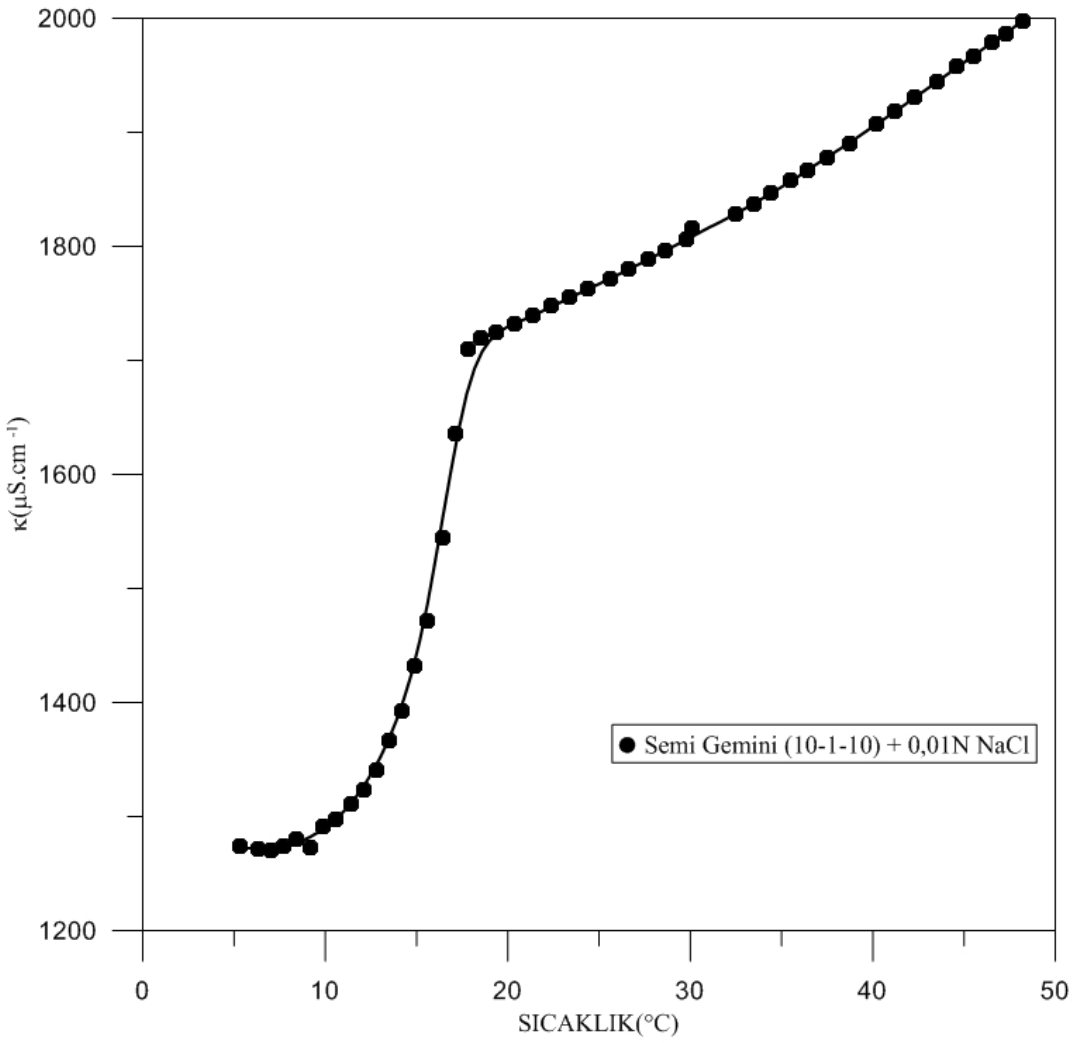
### 4.5.1. SEMİ GEMİNİ (10-1-10)'UN KRAFT SICAKLIKLARI VE ELEKTROLİT ETKİSİ

Semi gemini 10-1-10 katyonik surfaktantın saf halde ve 0,01 N-0,05 N aralığında NaCl ilavesi sonucunda, $0.1^0$C sıcaklık aralıklarında okunan iletkenlik değerlerinin grafiği Şekil 4.5.1.1- 4.5.1.6'da gösterilmiştir.

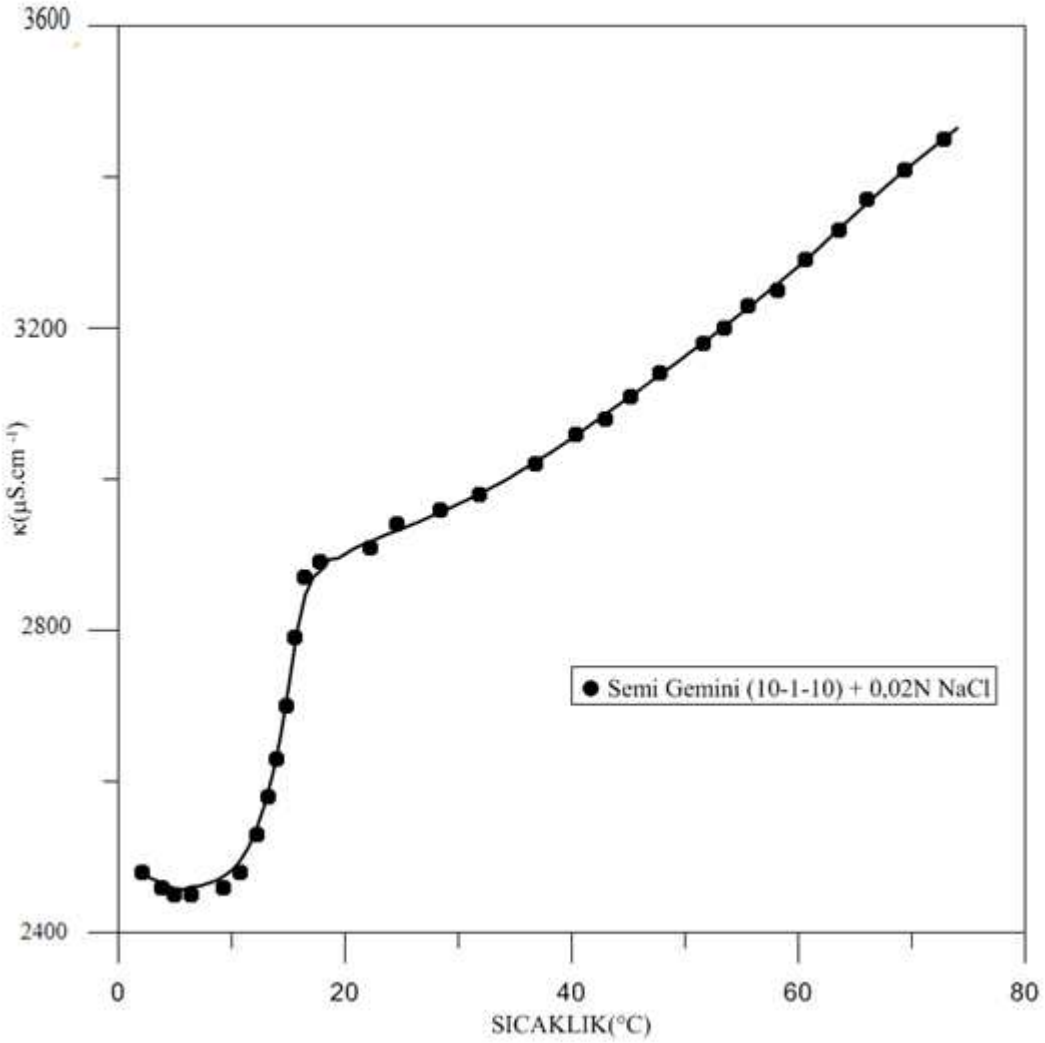
Semi gemini 10-1-10 için bulunan kraft sıcaklıkları ($T_K$) Tablo 4.5.1.7'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafik, Şekil 4.5.1.7'de gösterilmiştir.



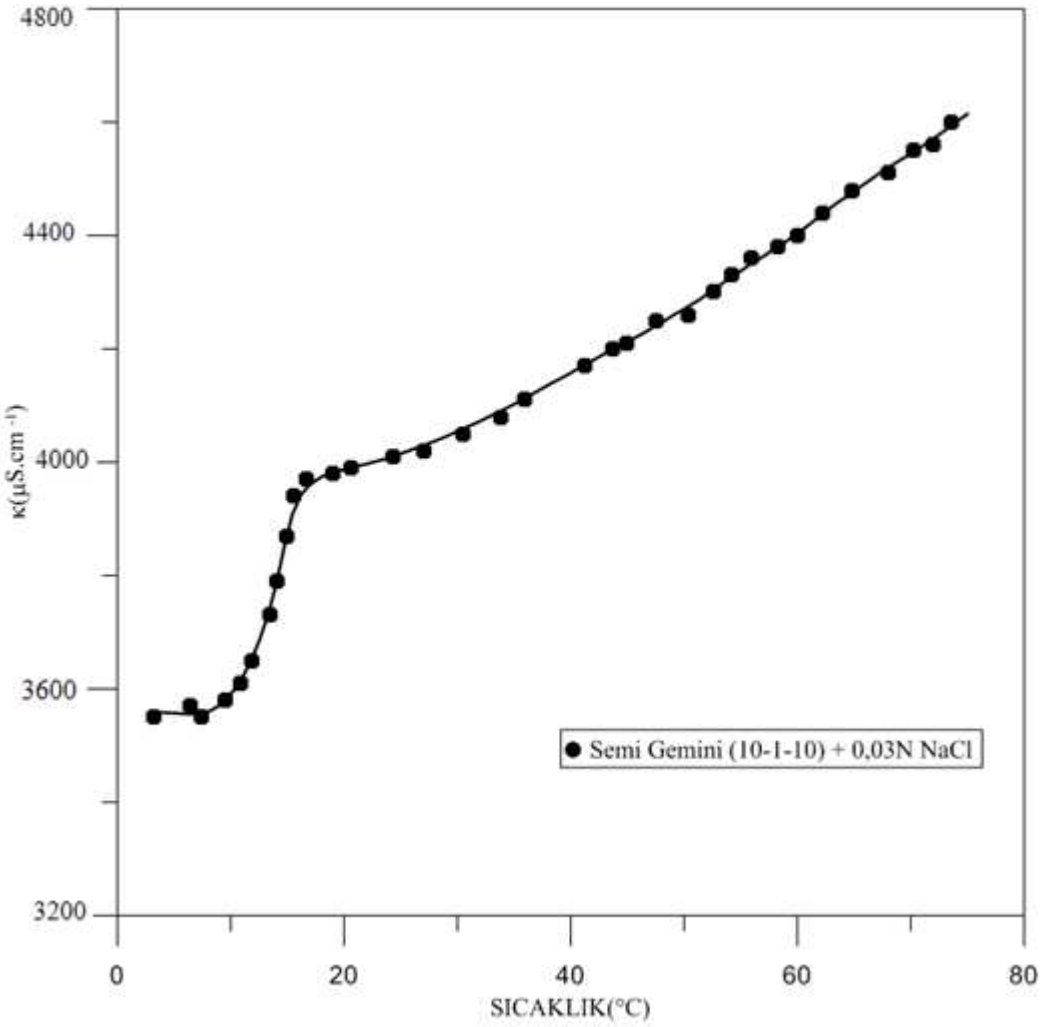

**Şekil 4.5.1.1.** Saf Semi Gemini (10-1-10)'un farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



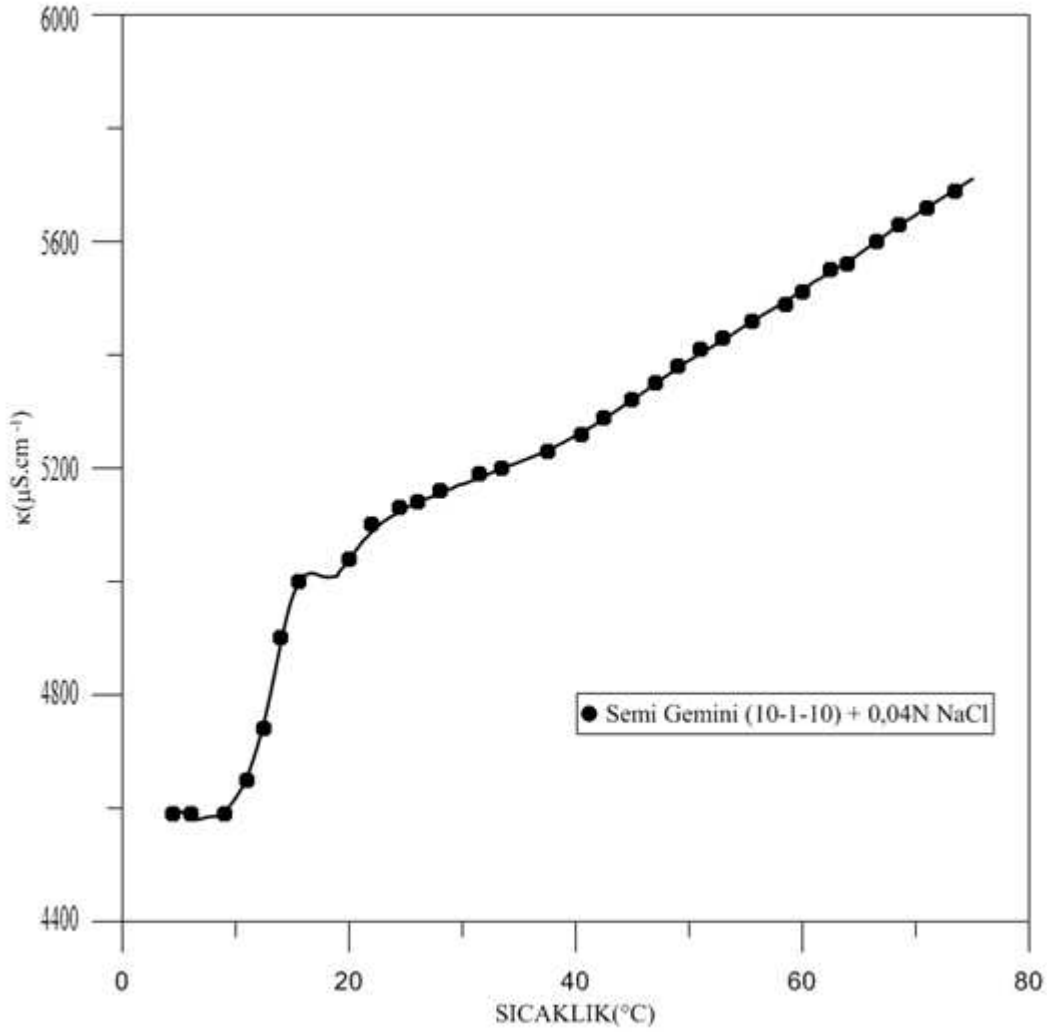

**Şekil 4.5.1.2.** Semi Gemini (10-1-10) ve 0,01 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



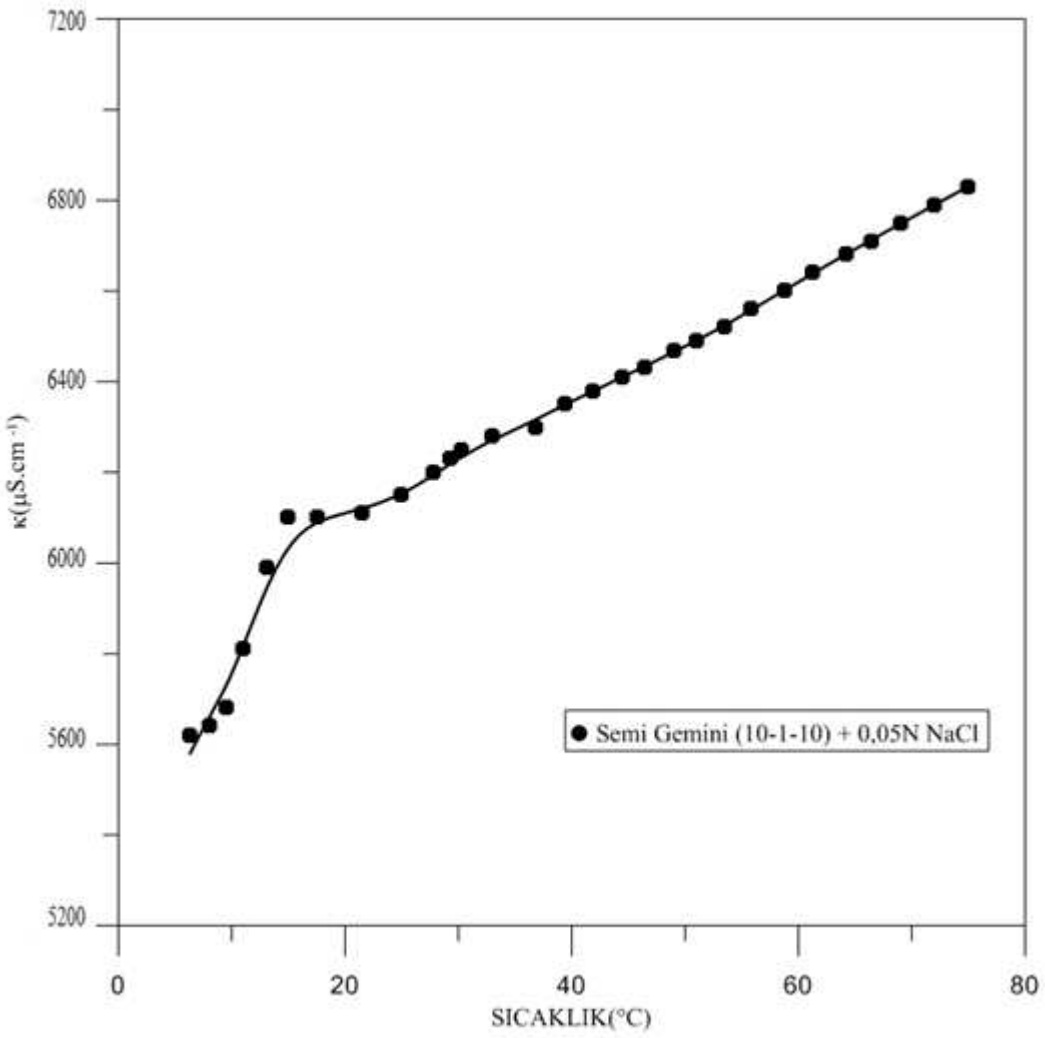

**Şekil 4.5.1.3.** Semi Gemini (10-1-10) ve 0,02N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.1.4.** Semi Gemini (10-1-10) ve 0,03N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



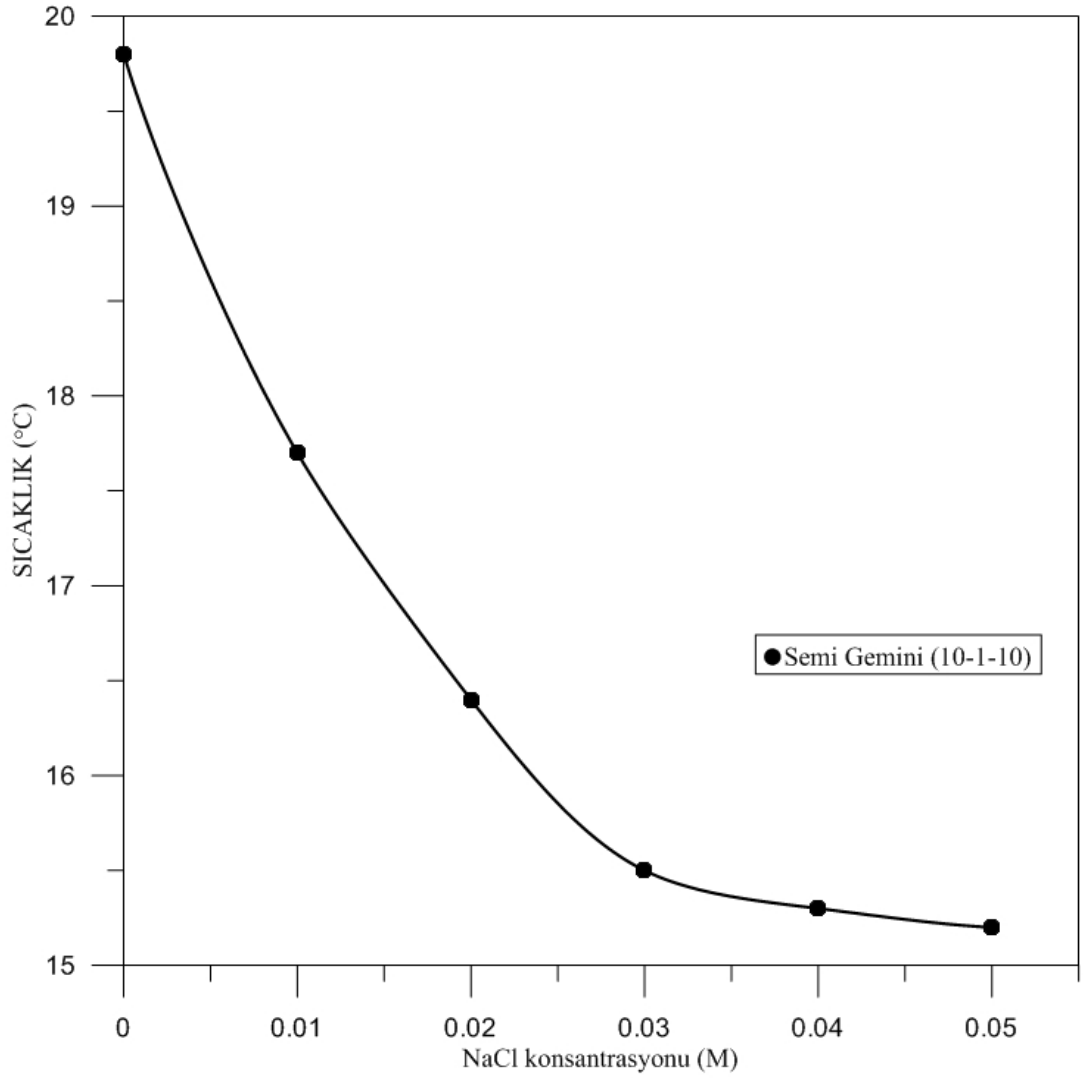

**Şekil 4.5.1.5.** Semi Gemini (10-1-10) ve 0,04 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.1.6.** Semi Gemini (10-1-10) ve 0,05 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

**Tablo 4.5.1.7.** Semi Gemini (10-1-10) kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Semi Gemini 10-1-10** | Eklenen NaCl Konsantrasyonu (M) | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 |
| | Kraft Sıcaklığı ($^0$C) | 19.81 | 17.70 | 16.40 | 15.50 | 15.32 | 15.20 |

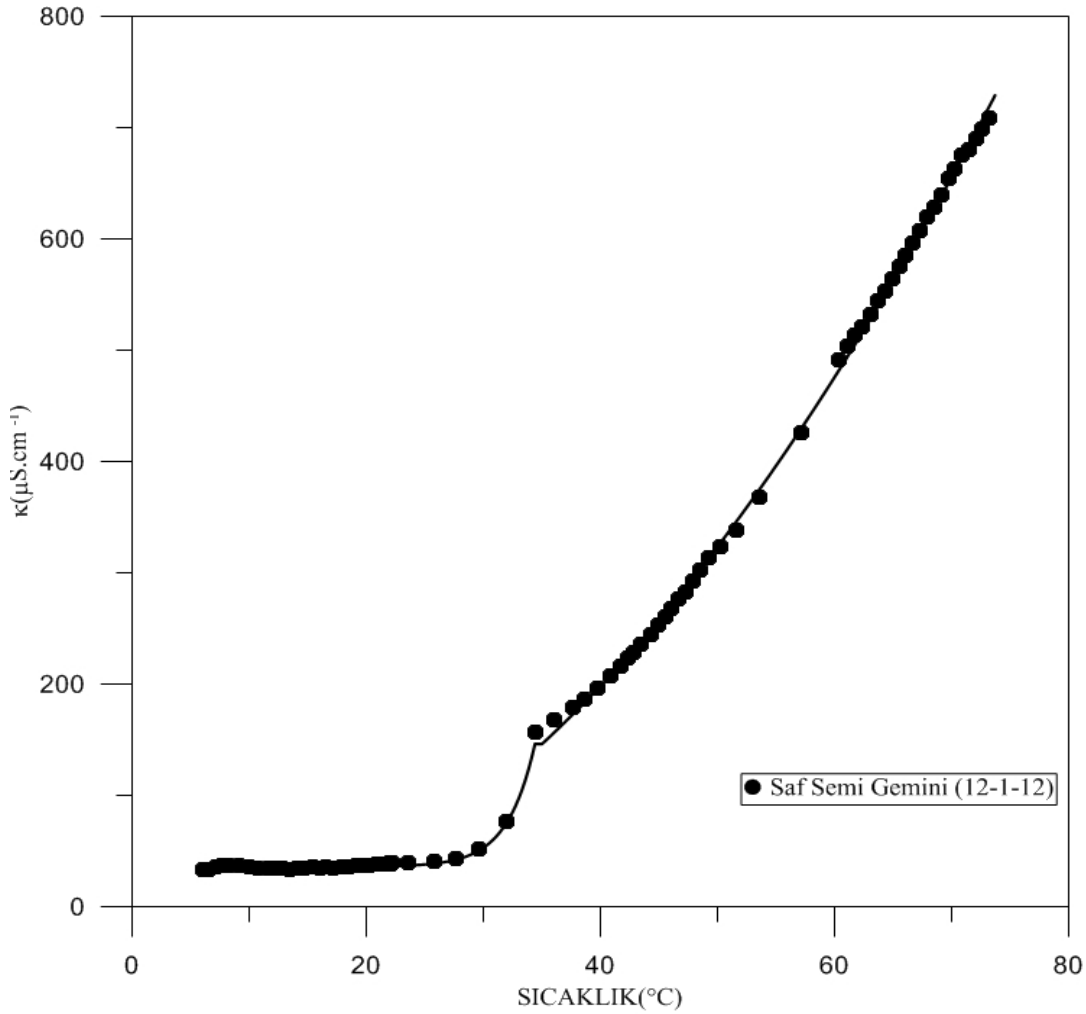



**Şekil 4.5.1.7.** Semi Gemini (10-1-10)'un kraft sıcaklıklığının NaCl ilavesi ile değişimi

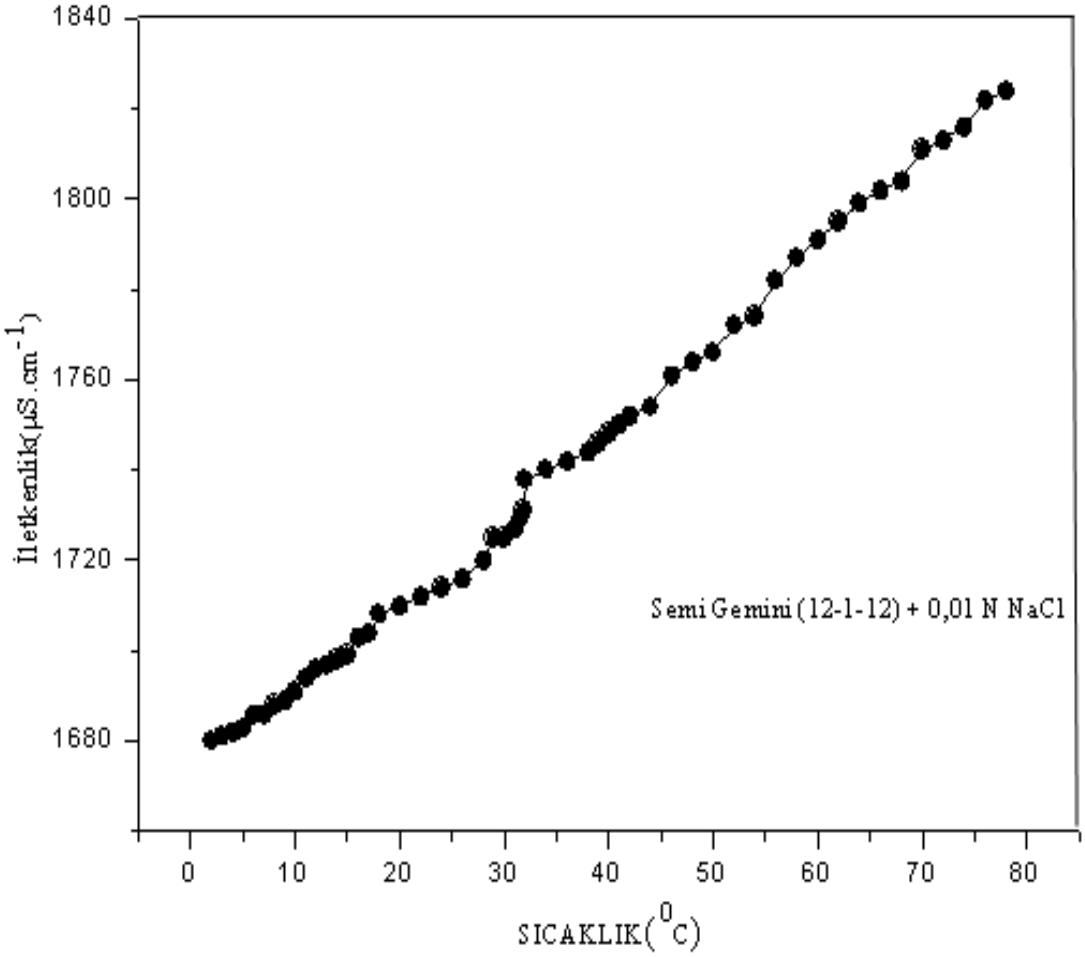
### 4.5.2. SEMİ GEMİNİ (12-1-12)'NİN KRAFT SICAKLIKLARI VE ELEKTROLİT ETKİSİ

Semi gemini 12-1-12 katyonik surfaktantın saf halde ve 0,01 N-0,05 N aralığında NaCl ilavesi sonucunda, $0.1^0$C sıcaklık aralıklarında okunan iletkenlik değerlerinin grafiği Şekil 4.5.2.1- 4.5.2.6'da gösterilmiştir.

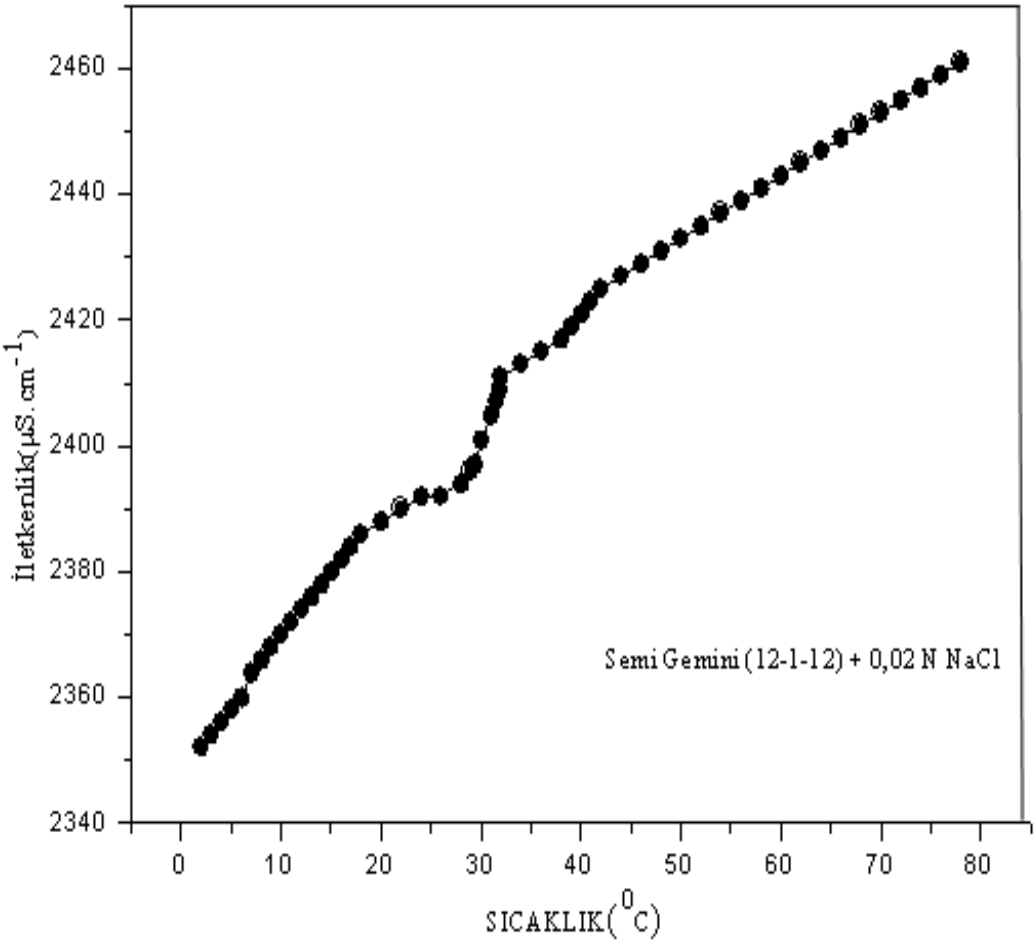
Semi gemini 12-1-12 için bulunan kraft sıcaklıkları ($T_K$) Tablo 4.5.2.7'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafik, Şekil 4.5.2.7'de gösterilmiştir.



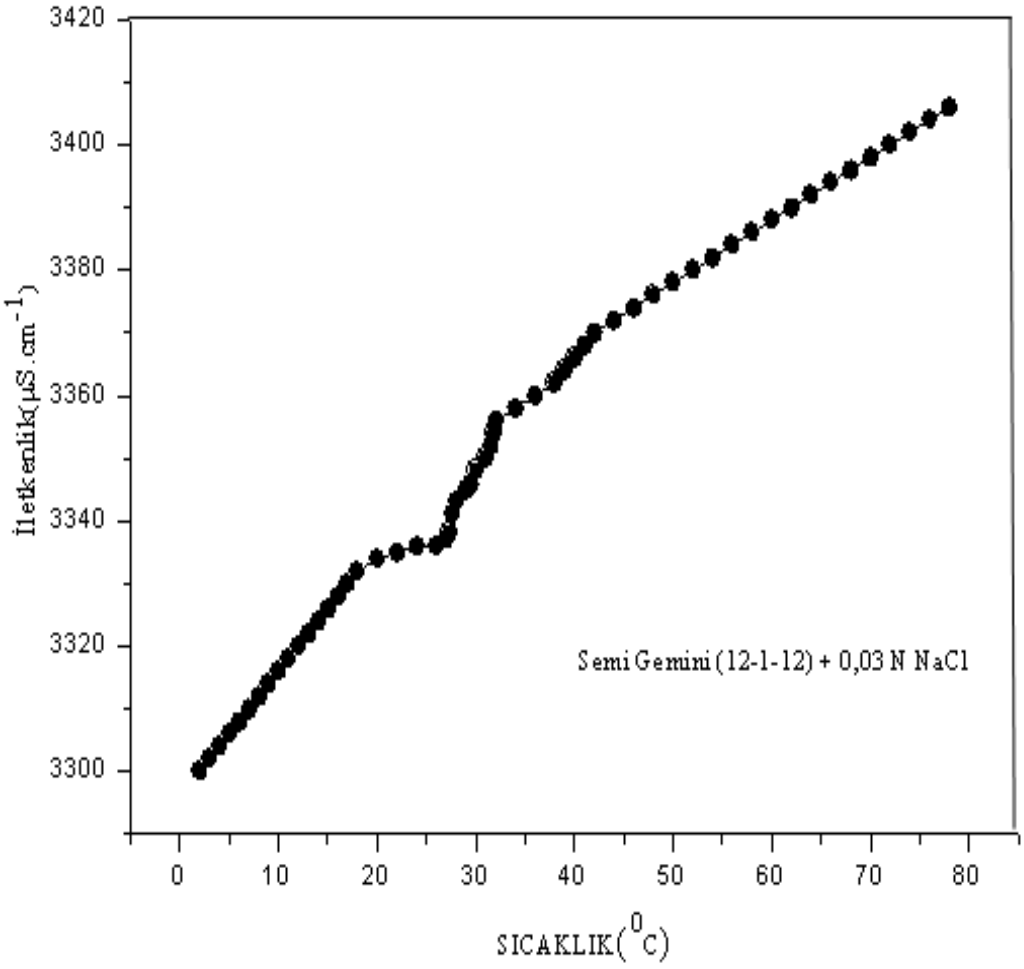

**Şekil 4.5.2.1.** Saf Semi Gemini (12-1-12)'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



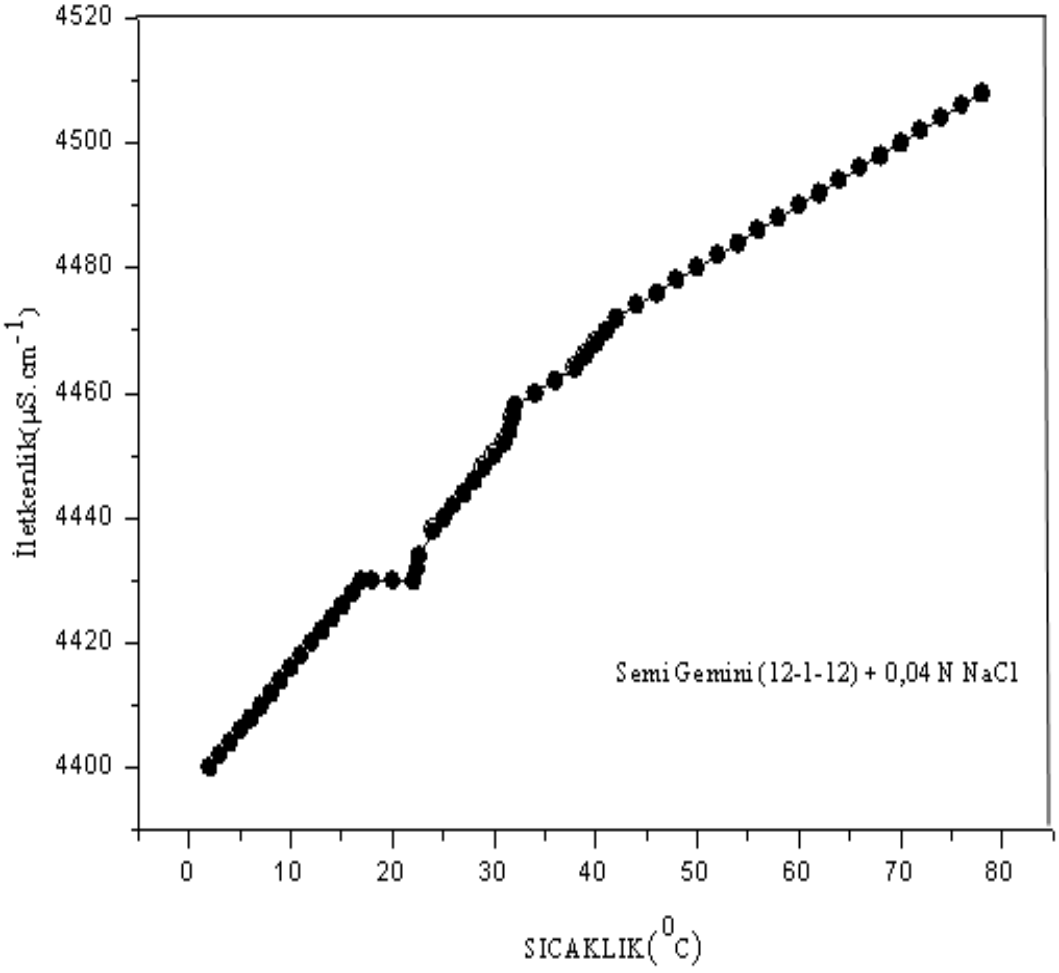

**Şekil 4.5.2.2.** Semi Gemini (12-1-12) ve 0,01 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



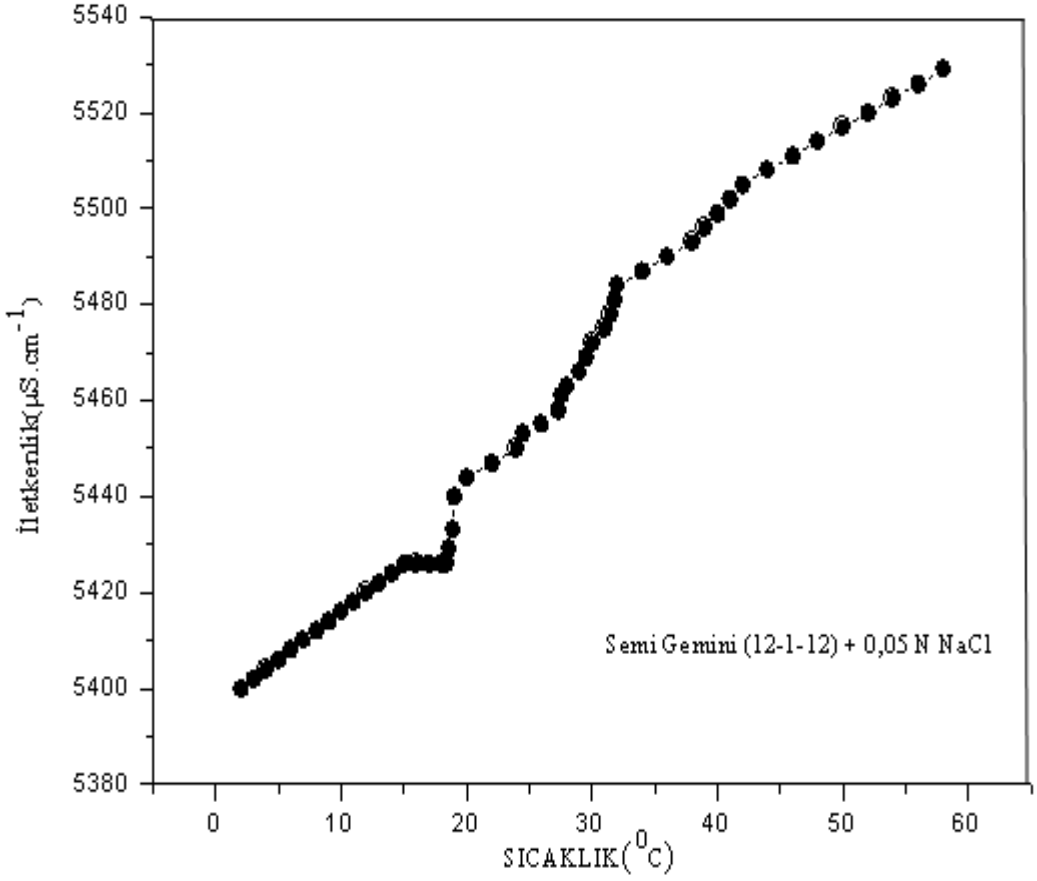

**Şekil 4.5.2.3.** Semi Gemini (12-1-12) ve 0,02 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.2.4.** Semi Gemini (12-1-12) ve 0,03 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



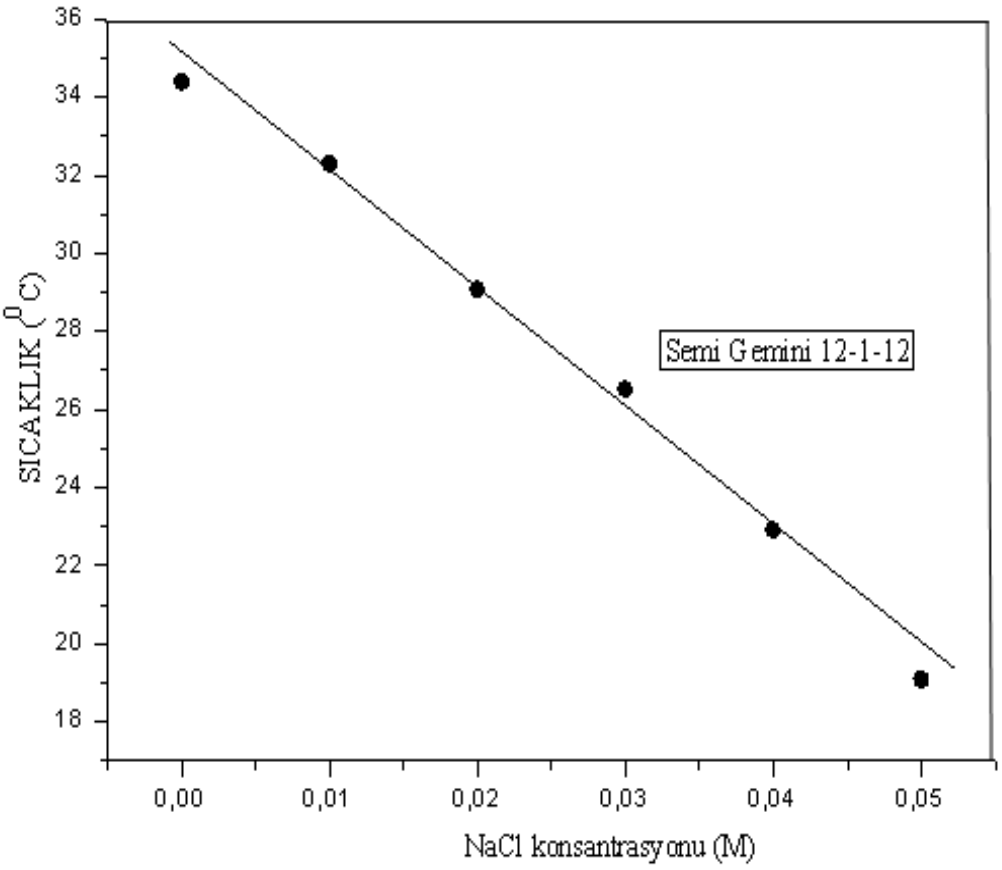

**Şekil 4.5.2.5.** Semi Gemini (12-1-12) ve 0,04 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.2.6.** Semi Gemini (12-1-12) ve 0,05 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

**Tablo 4.5.2.7.** Semi Gemini (12-1-12) kraft sıcaklıklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Semi Gemini 12-1-12** | Eklenen NaCl Konsantrasyonu (M) | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 |
| | Kraft Sıcaklığı ($^0$C) | 34.40 | 32.30 | 29.06 | 26.50 | 22.90 | 19.09 |

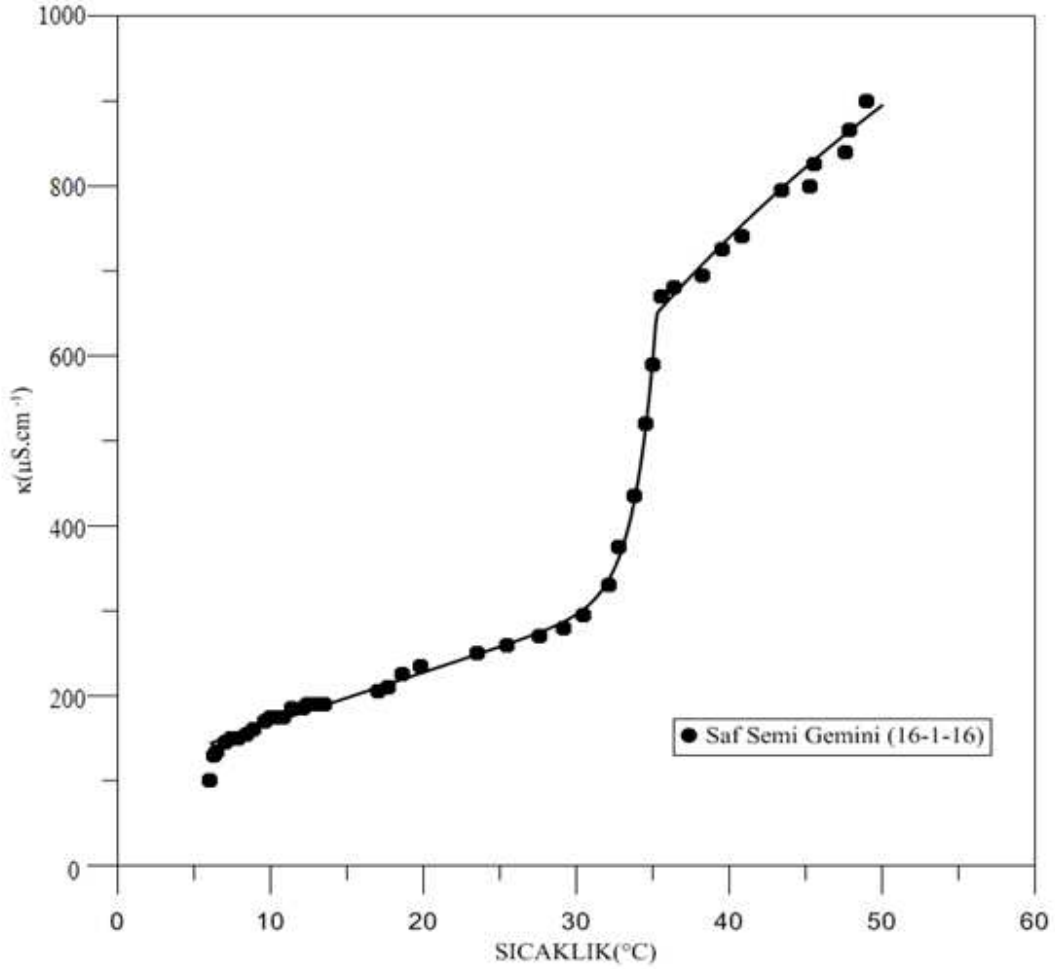



**Şekil 4.5.2.7.** Semi Gemini (12-1-12)'nin kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişimi

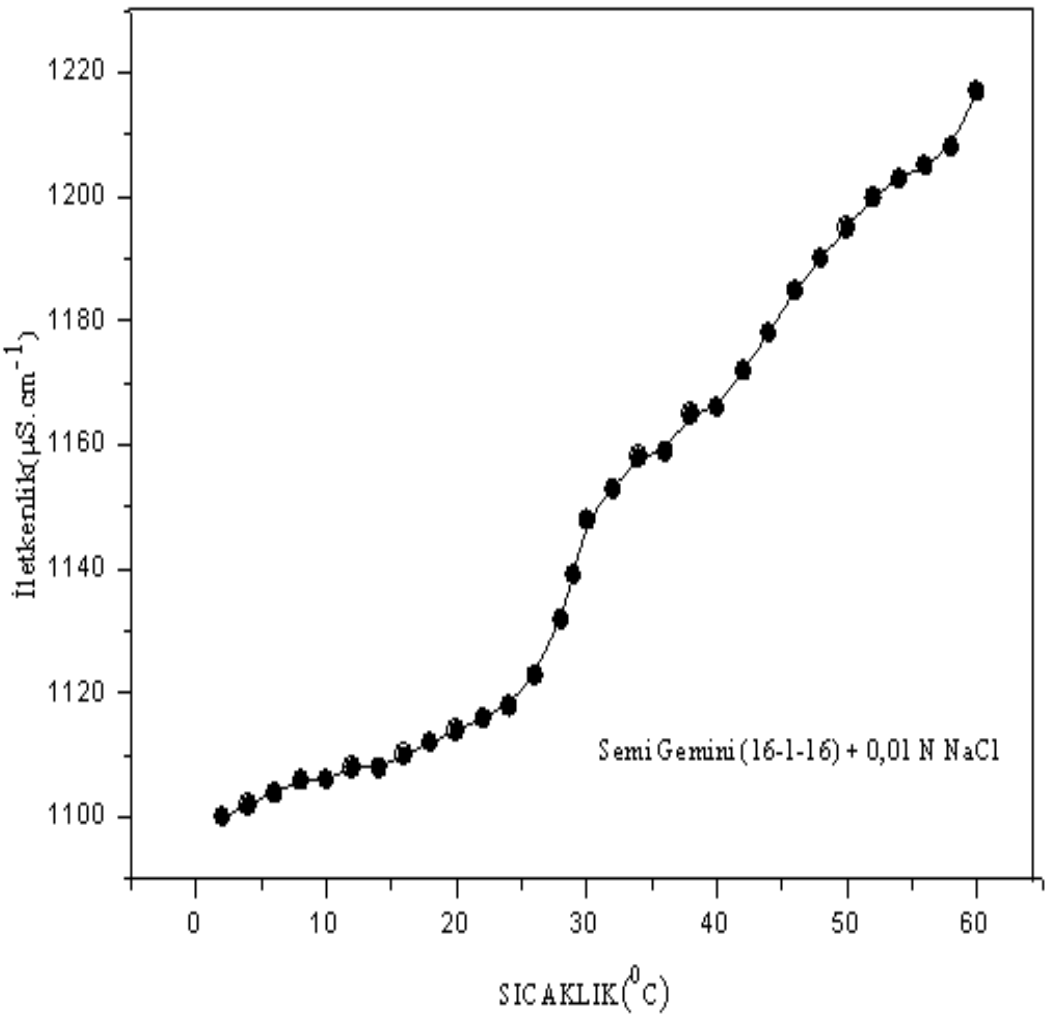
### 4.5.3. SEMİ GEMİNİ (16-1-16)'NIN KRAFT SICAKLIKLARI VE ELEKTROLİT ETKİSİ

Semi gemini 16-1-16 katyonik surfaktantın saf halde ve 0,01 N-0,05 N aralığında NaCl ilavesi sonucunda, $0.1^0$C sıcaklık aralıklarında okunan iletkenlik değerlerinin grafiği Şekil 4.5.3.1- 4.5.3.6'da gösterilmiştir.

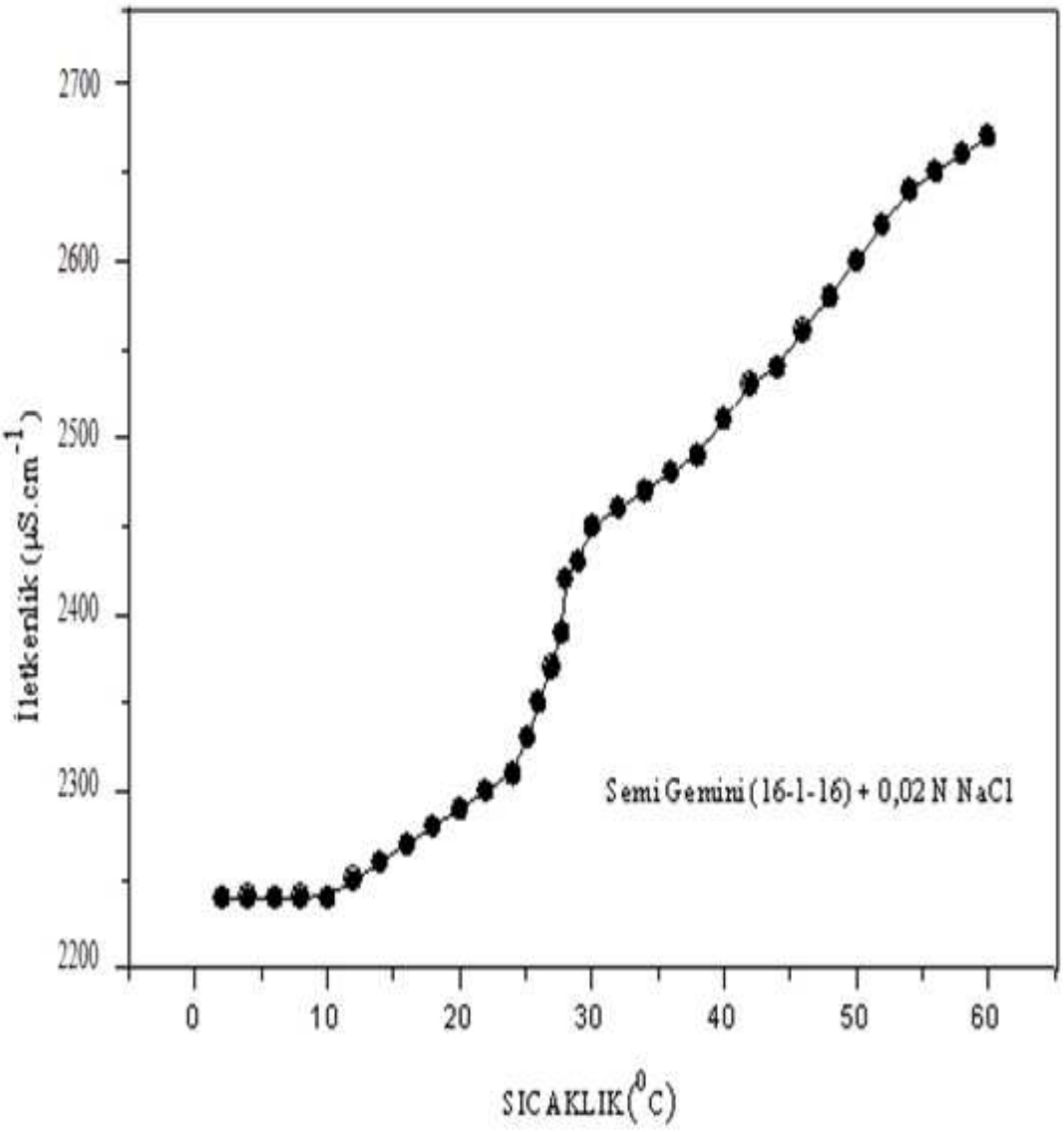
Semi gemini 16-1-16 için bulunan kraft sıcaklıkları ($T_K$) Tablo 4.5.3.7'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafik, Şekil 4.5.3.7'de gösterilmiştir.



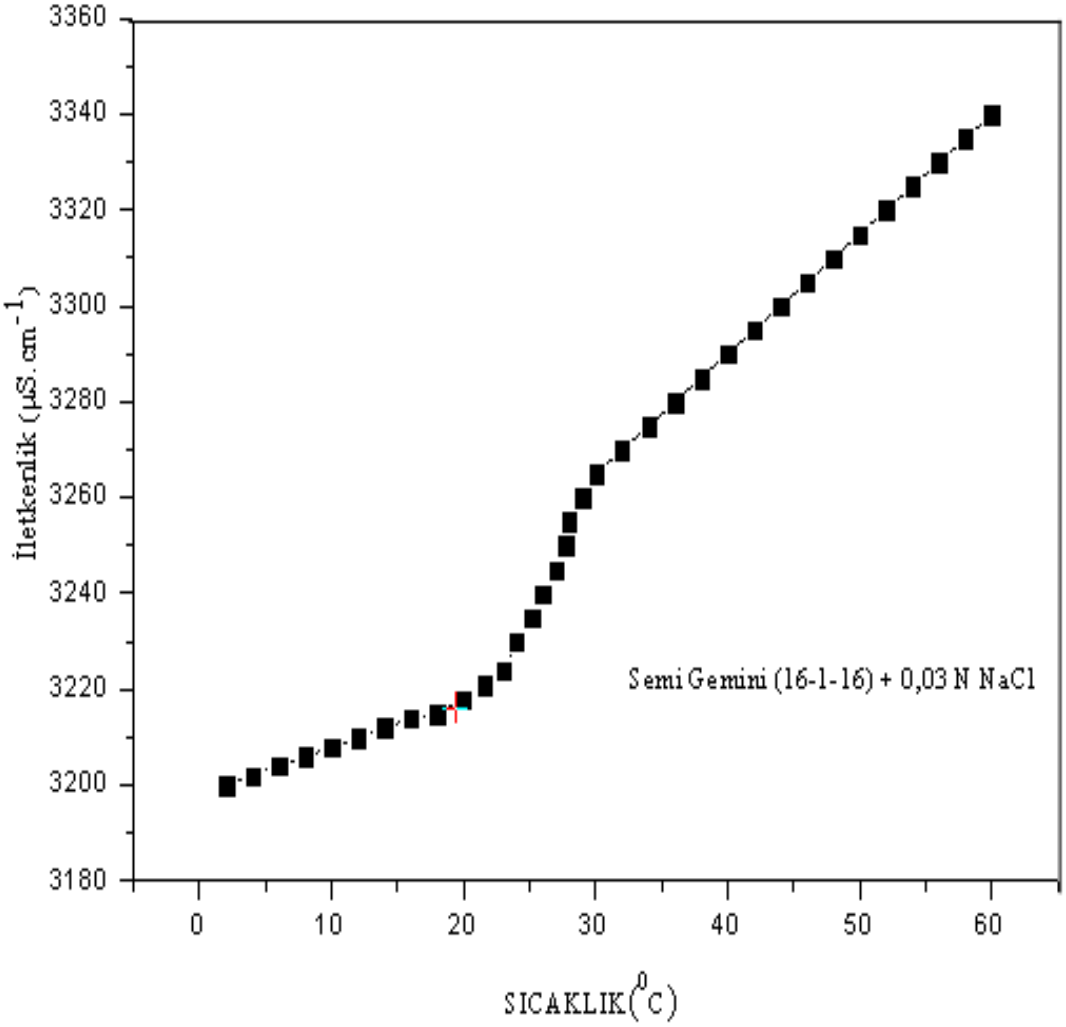

**Şekil 4.5.3.1.** Saf Semi Gemini (16-1-16)'nın farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



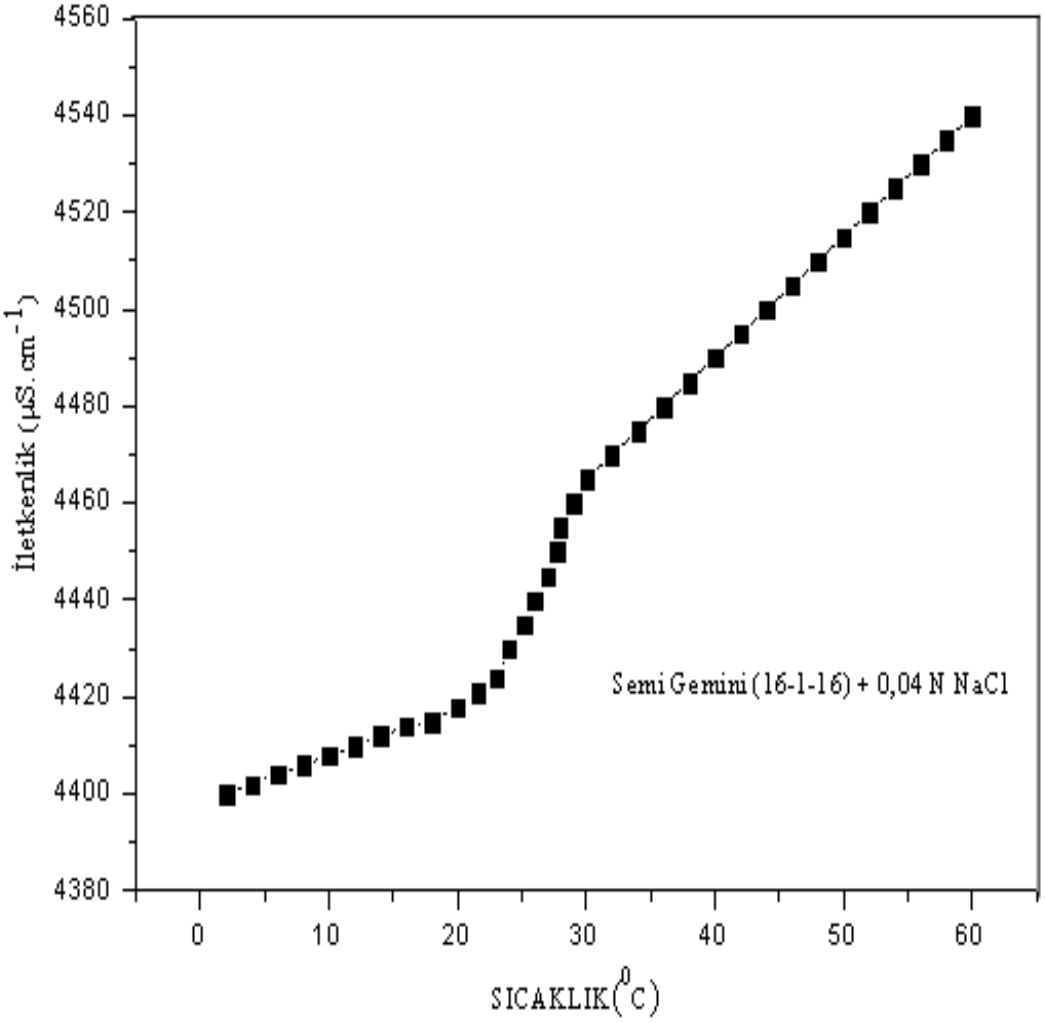

**Şekil 4.5.3.2.** Semi Gemini (16-1-16) ve 0,01 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



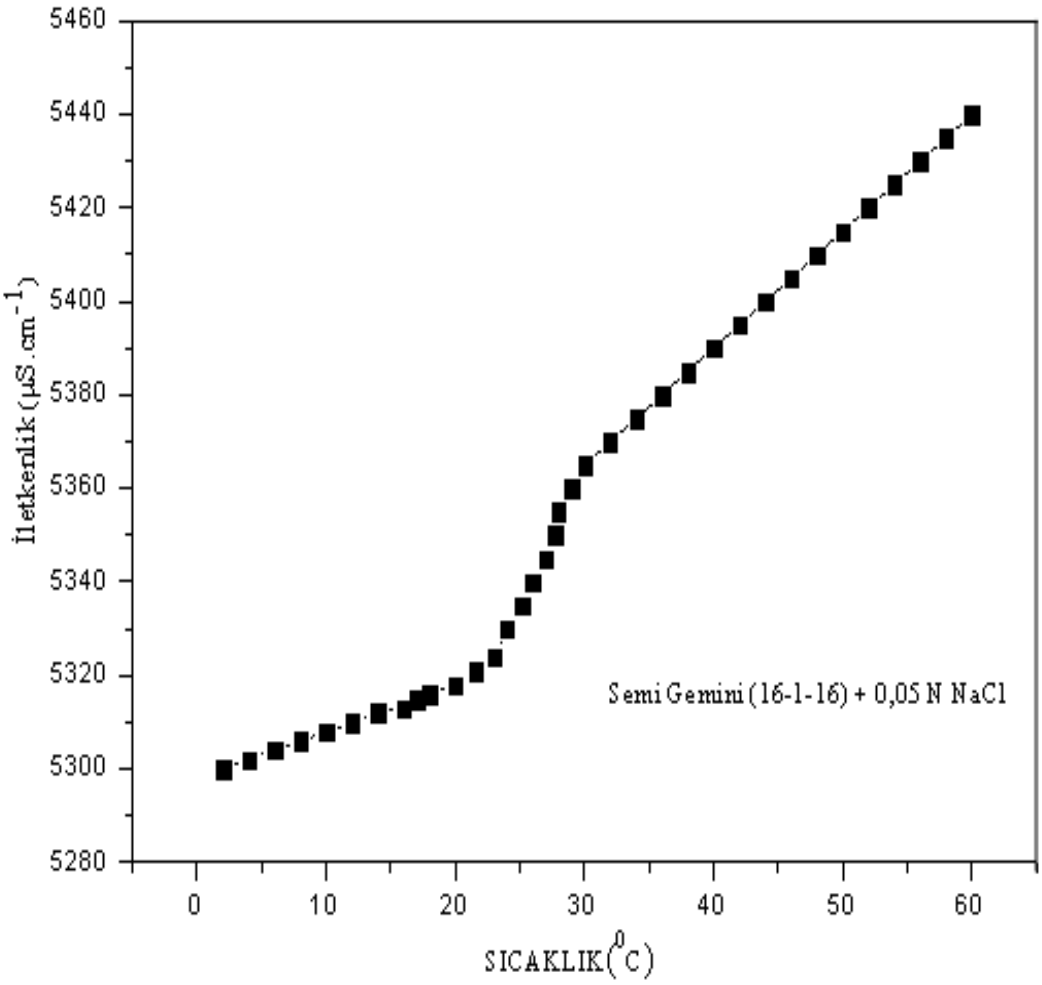

**Şekil 4.5.3.3.** Semi Gemini (16-1-16) ve 0,02 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.3.4.** Semi Gemini (16-1-16) ve 0,03 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



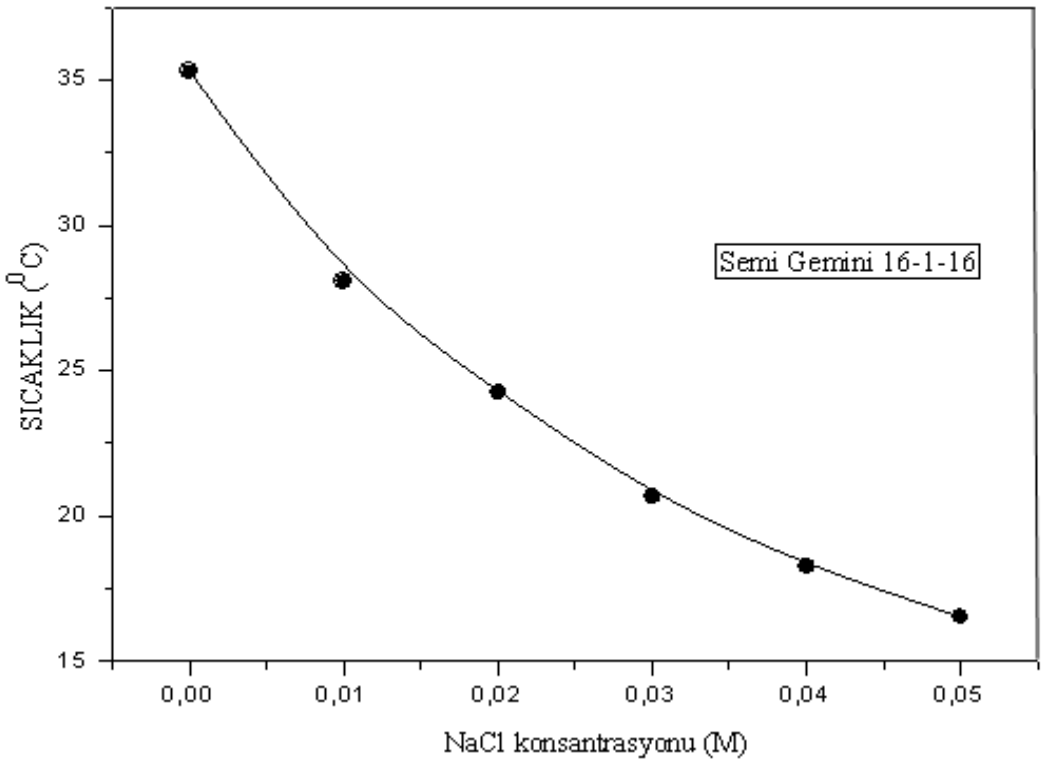

**Şekil 4.5.3.5.** Semi Gemini (16-1-16) ve 0,04 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.3.6.** Semi Gemini (16-1-16) ve 0,05 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

**Tablo 4.5.3.7.** Semi Gemini (16-1-16) kraft sıcaklıklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Semi Gemini 16-1-16** | Eklenen NaCl Konsantrasyonu (M) | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 |
| | Kraft Sıcaklığı ($^0$C) | 35.30 | 28.09 | 24.28 | 20.70 | 18.30 | 16.54 |

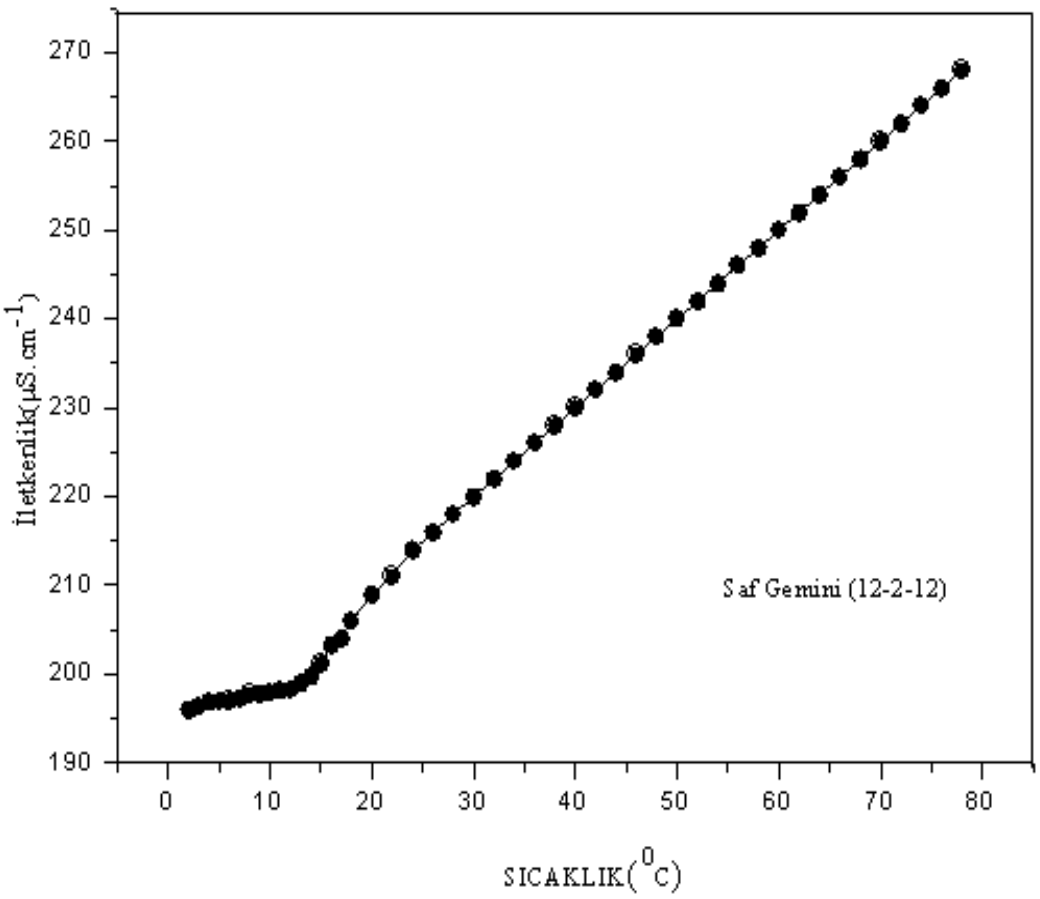



**Şekil 4.5.3.7.** Semi Gemini (16-1-16)'nın kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişimi

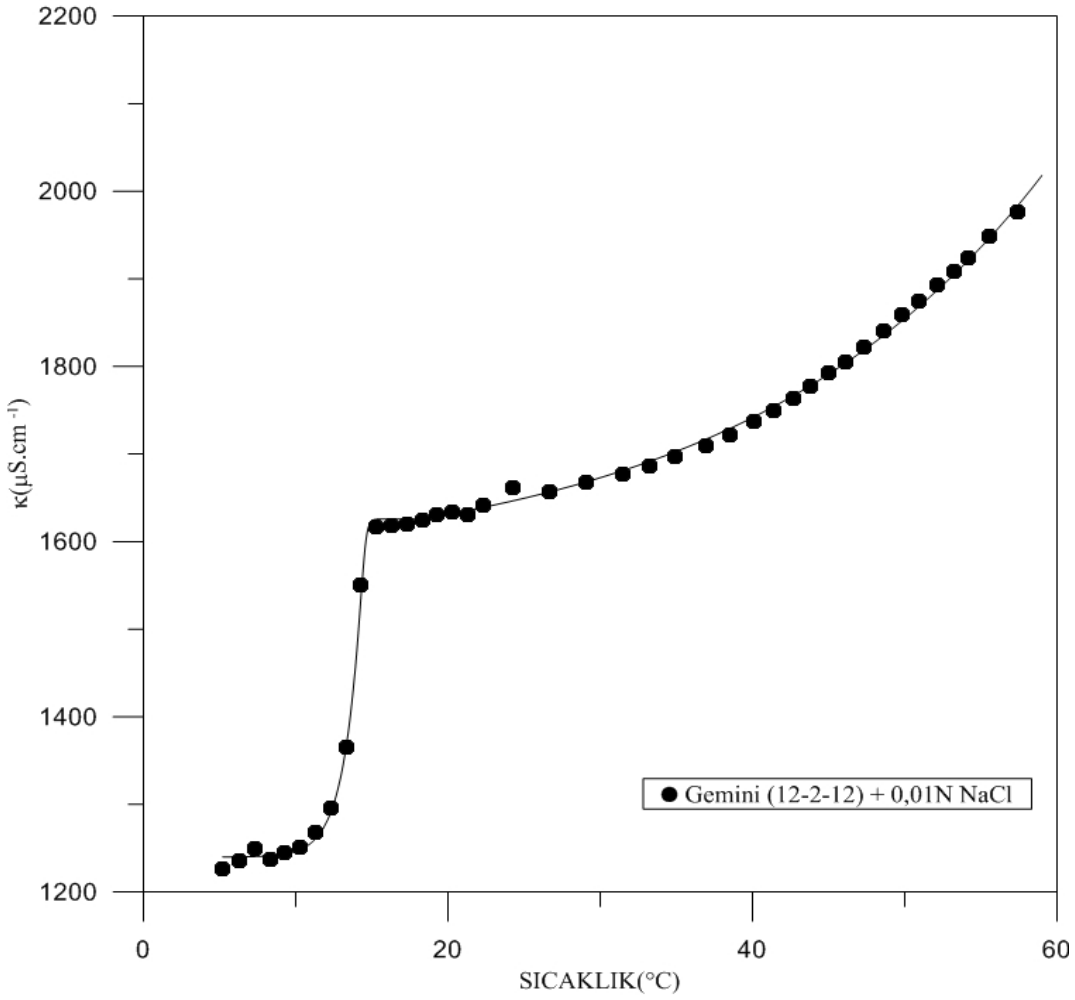
### 4.5.4. GEMİNİ (12-2-12)'NİN KRAFT SICAKLIKLARI VE ELEKTROLİT ETKİSİ

Gemini 12-2-12 katyonik surfaktantın saf halde ve 0,01 N-0,05 N aralığında NaCl ilavesi sonucunda, $0.1^0$C sıcaklık aralıklarında okunan iletkenlik değerlerinin grafiği Şekil 4.5.4.1- 4.5.4.6'da gösterilmiştir.

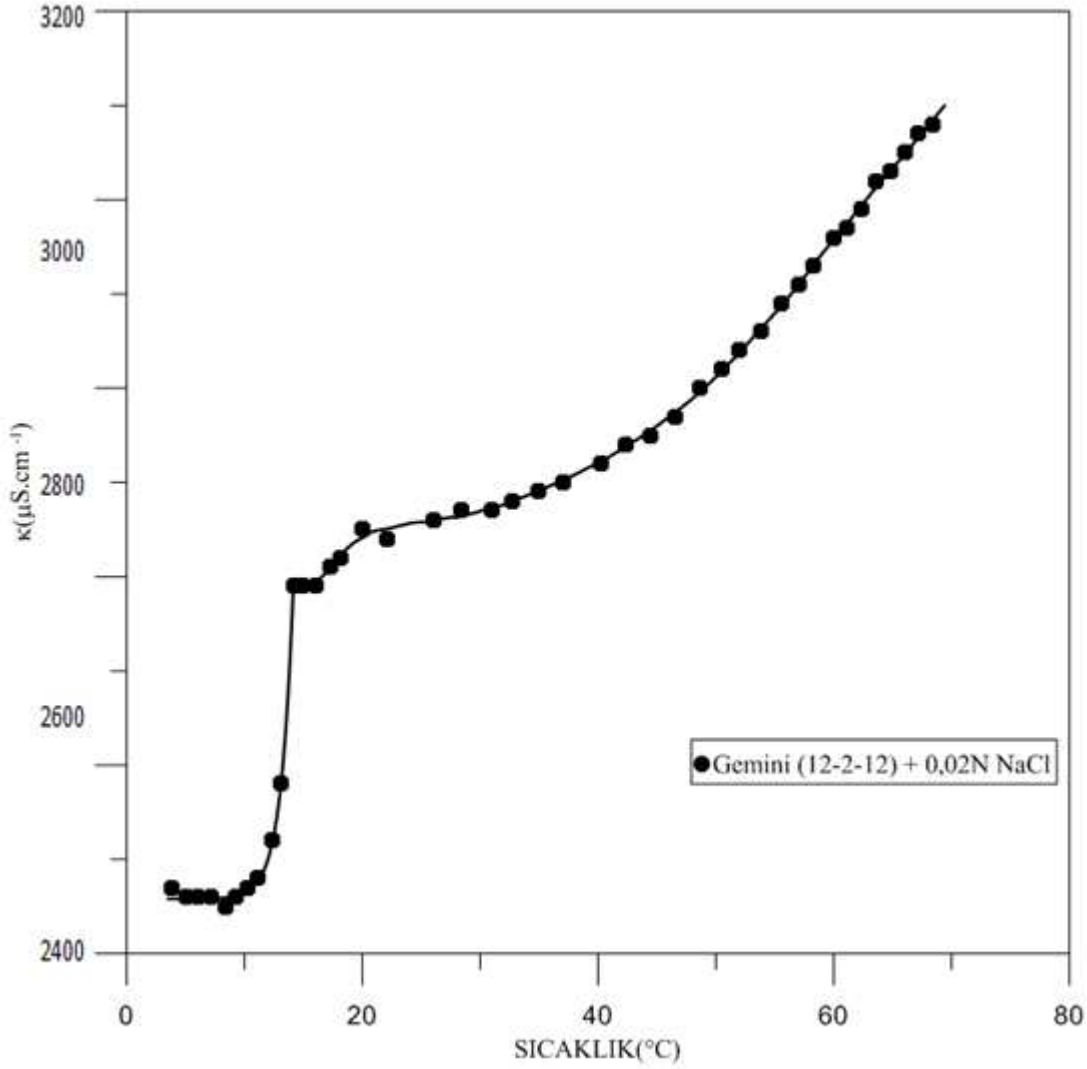
Gemini 12-2-12 için bulunan kraft sıcaklıkları ($T_K$) Tablo 4.5.4.7'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafik, Şekil 4.5.4.7'de gösterilmiştir.



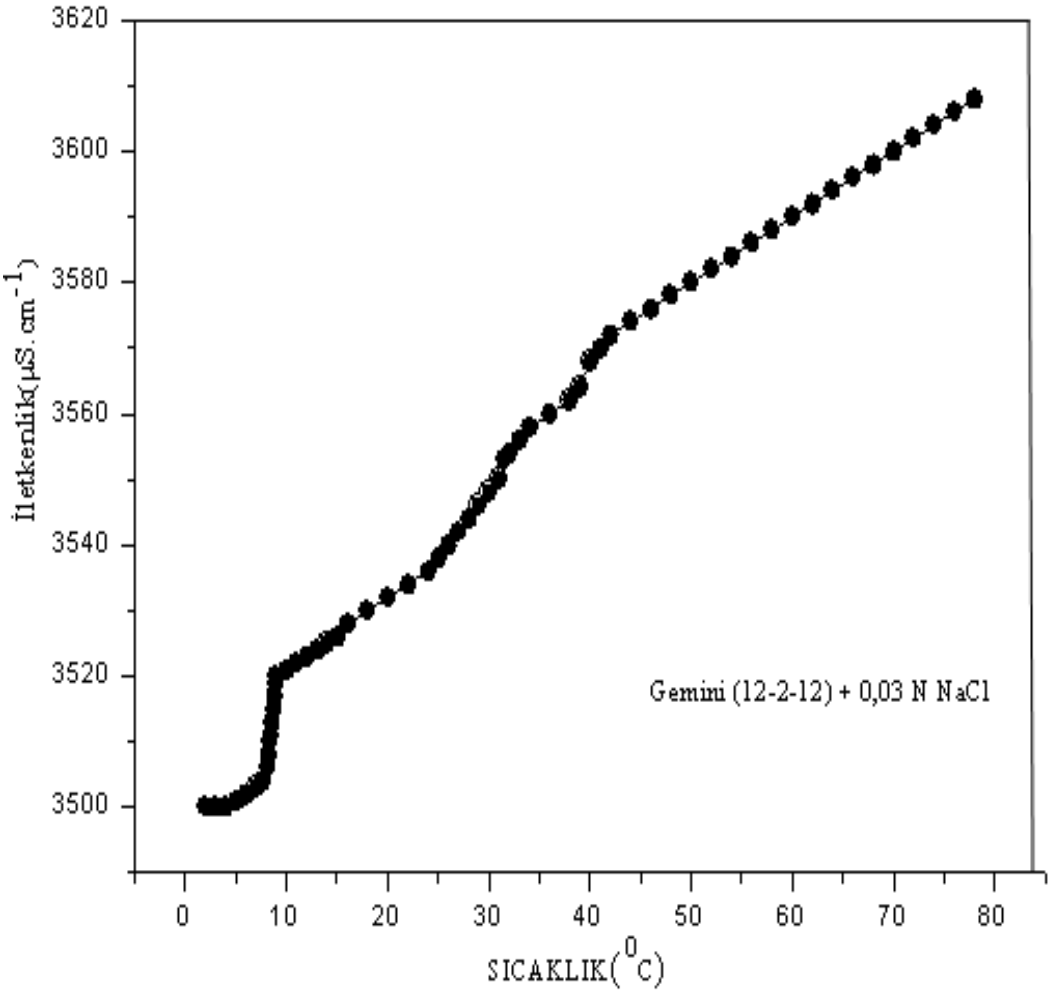

**Şekil 4.5.4.1.** Saf Gemini (12-2-12)'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



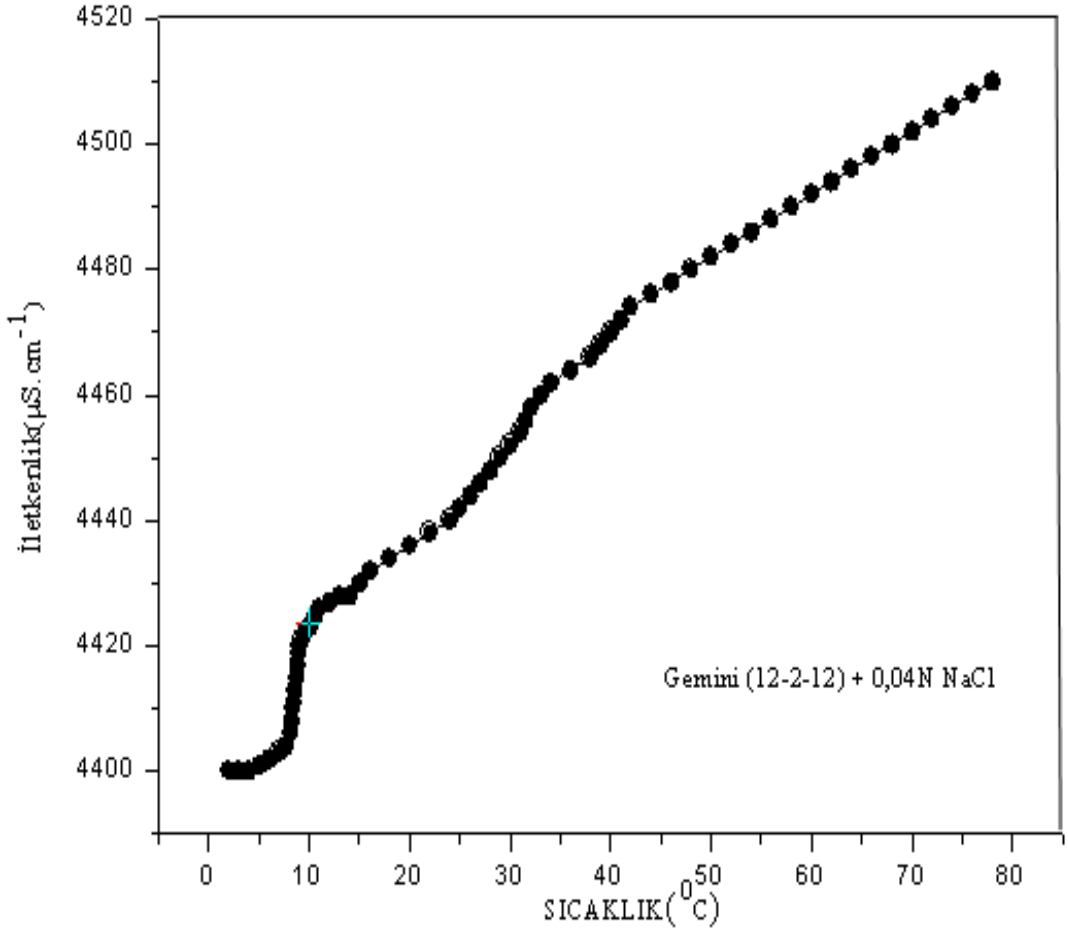

**Şekil 4.5.4.2.** Gemini (12-2-12) ve 0,01 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



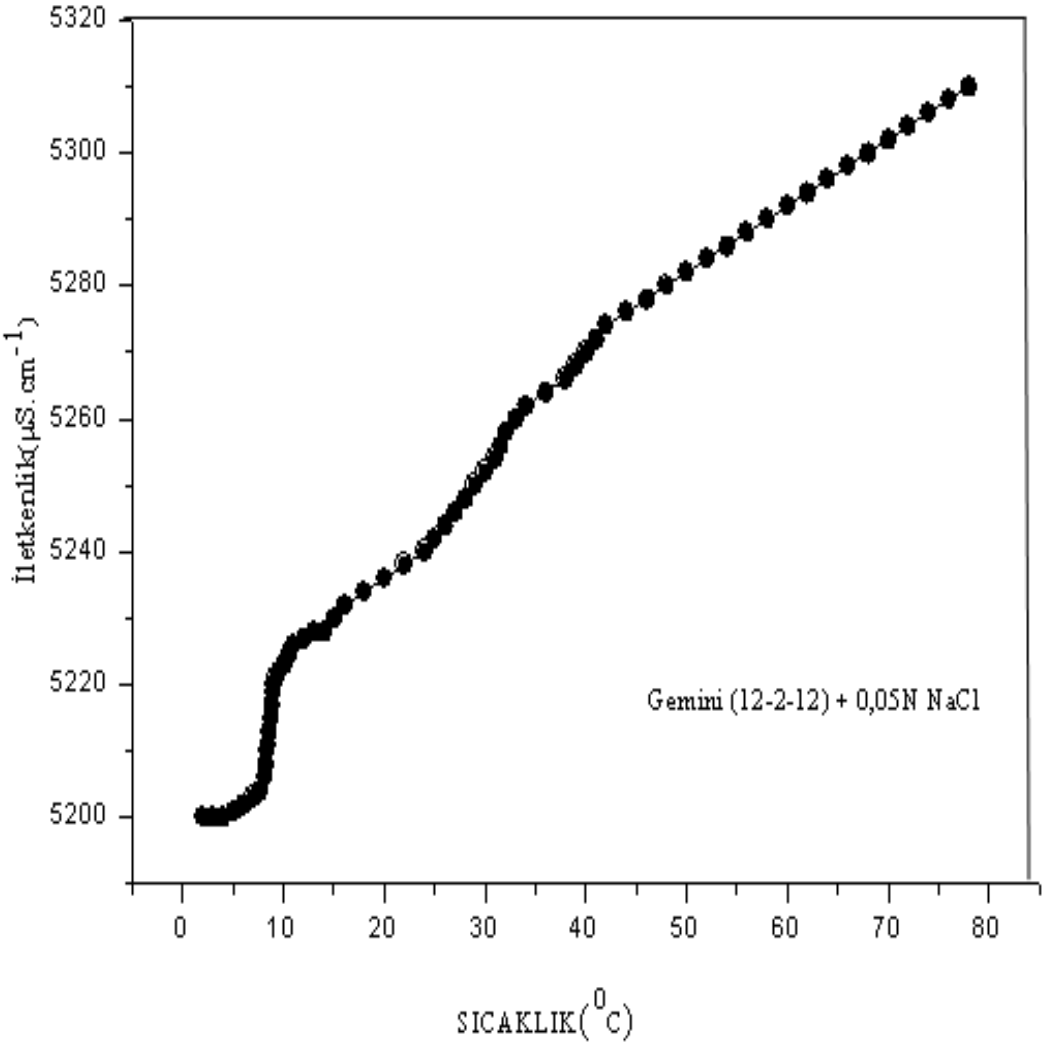

**Şekil 4.5.4.3.** Gemini (12-2-12) ve 0,02 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.4.4.** Gemini (12-2-12) ve 0,03 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



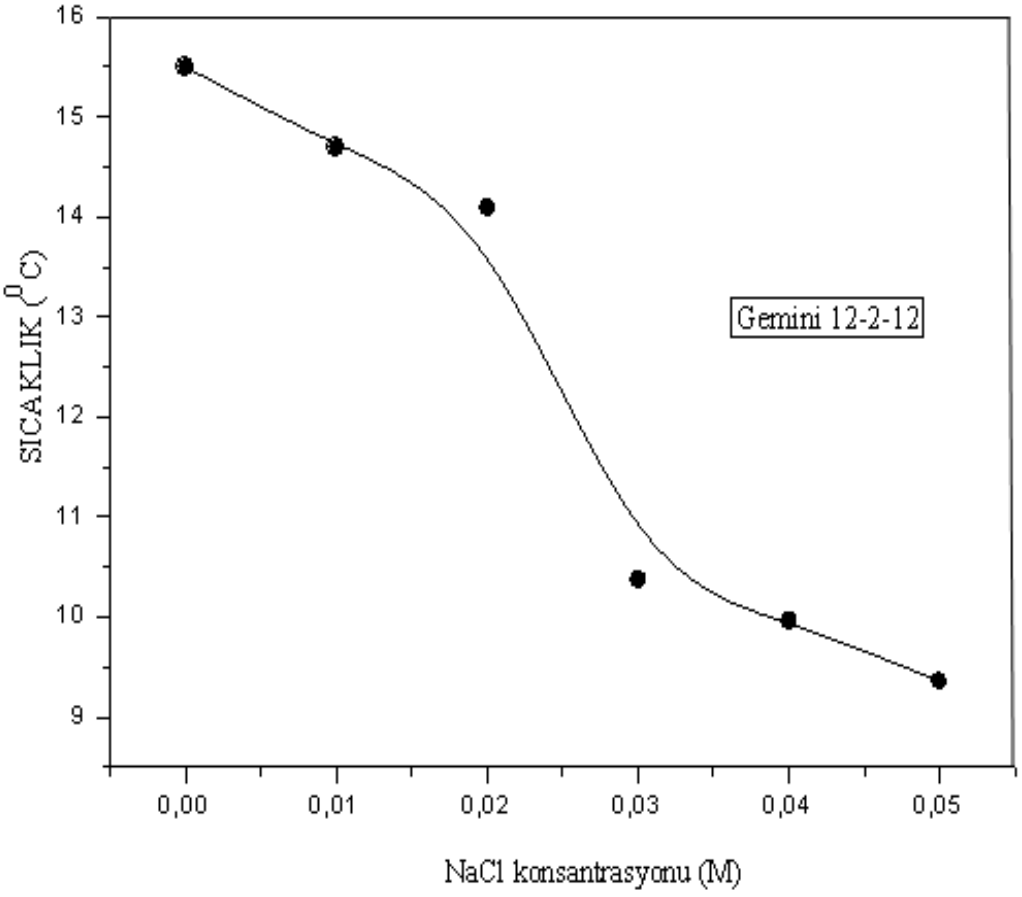

**Şekil 4.5.4.5.** Gemini (12-2-12) ve 0,04 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.4.6.** Gemini (12-2-12) ve 0,05 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

**Tablo 4.5.4.7.** Gemini (12-2-12) kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Gemini 12-2-12** | Eklenen NaCl Konsantrasyonu (M) | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 |
| | Kraft Sıcaklığı ($^0$C) | 15.50 | 14.70 | 14.10 | 10.38 | 9.97 | 9.36 |

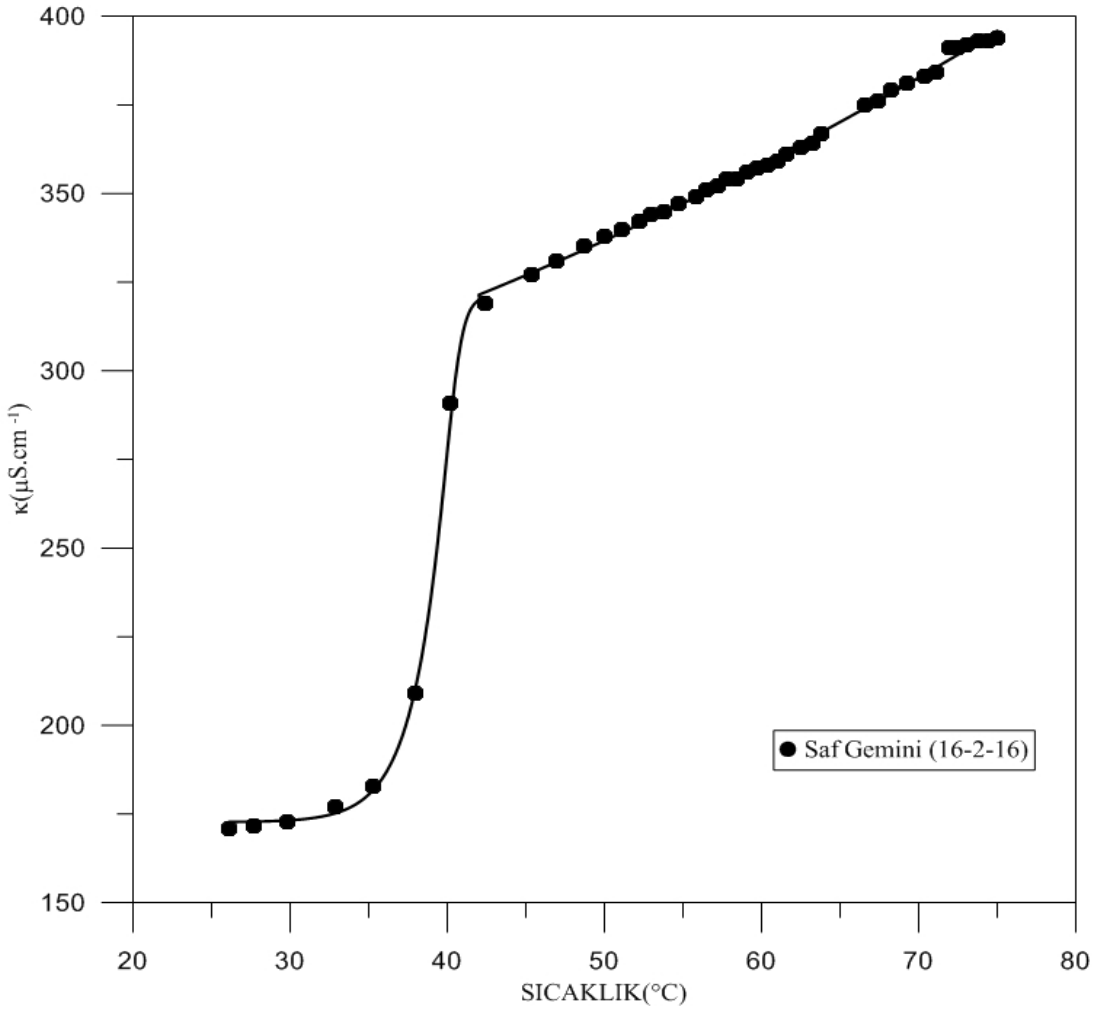



**Şekil 4.5.4.7.** Gemini (12-2-12)'nin kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişimi

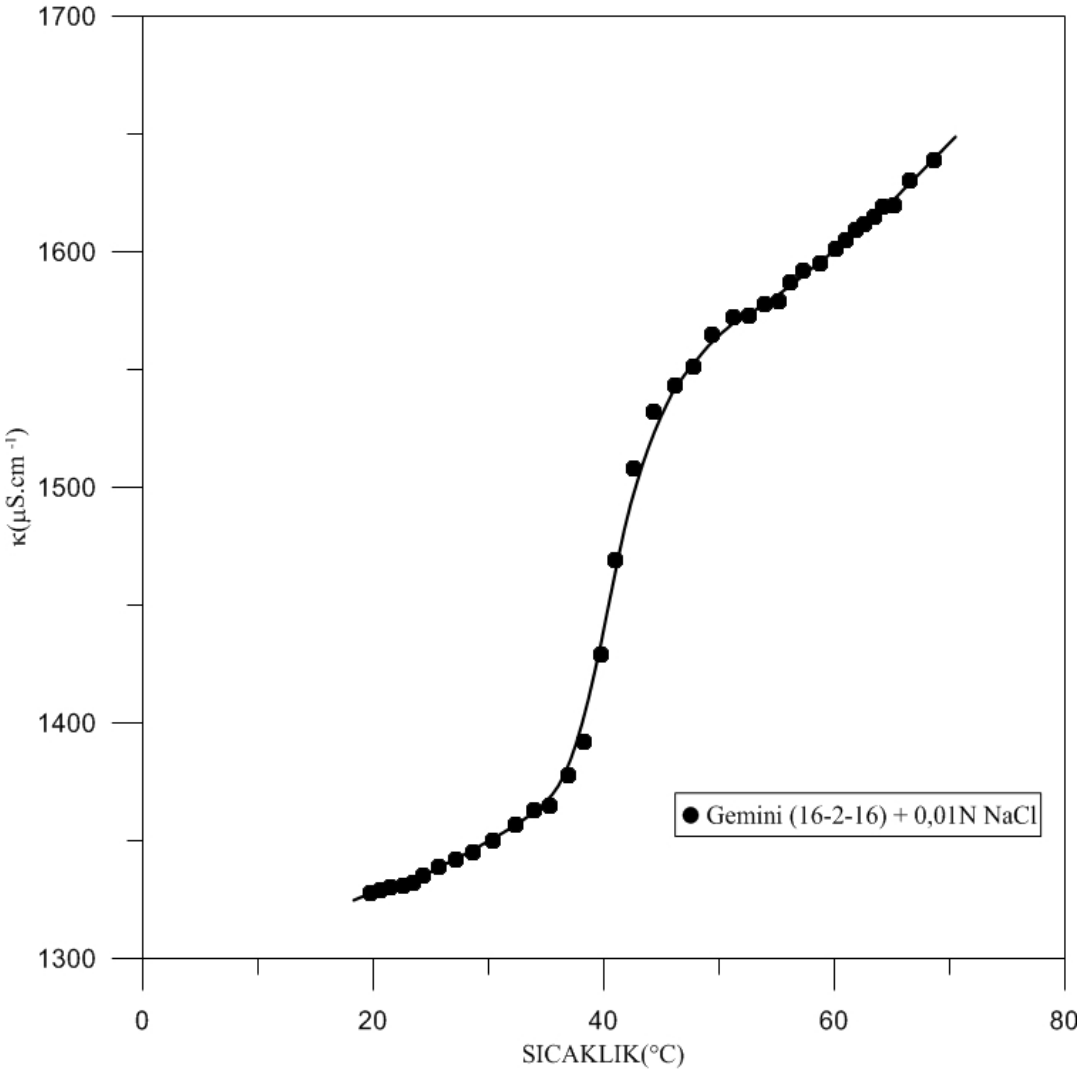
### 4.5.5. GEMİNİ (16-2-16)'NIN KRAFT SICAKLIKLARI VE ELEKTROLİT ETKİSİ

Gemini 16-2-16 katyonik surfaktantın saf halde ve 0,01 N-0,05 N aralığında NaCl ilavesi sonucunda, $0.1^0$C sıcaklık aralıklarında okunan iletkenlik değerlerinin grafiği Şekil 4.5.5.1- 4.5.5.6'da gösterilmiştir.

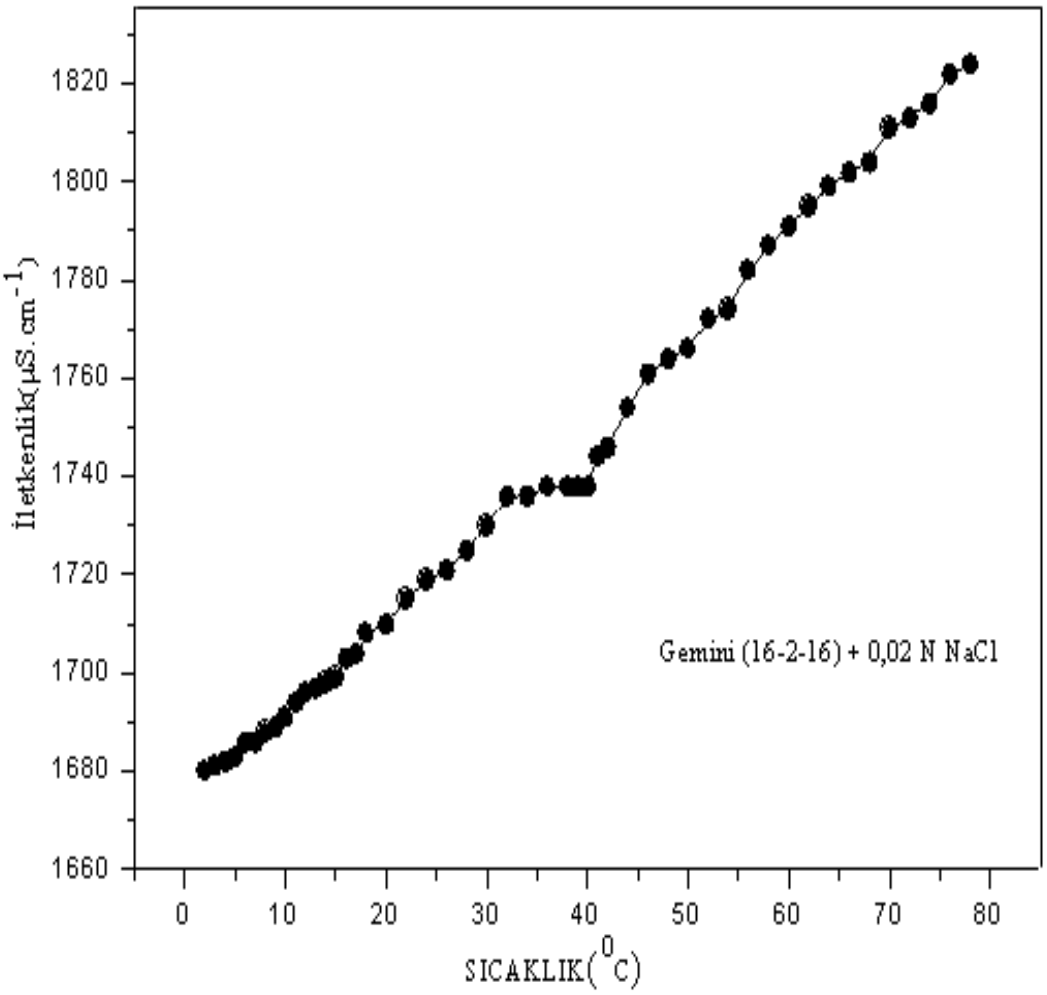
Gemini 16-2-16 için bulunan kraft sıcaklıkları ($T_K$) Tablo 4.5.5.7'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafik, Şekil 4.5.5.7'de gösterilmiştir.



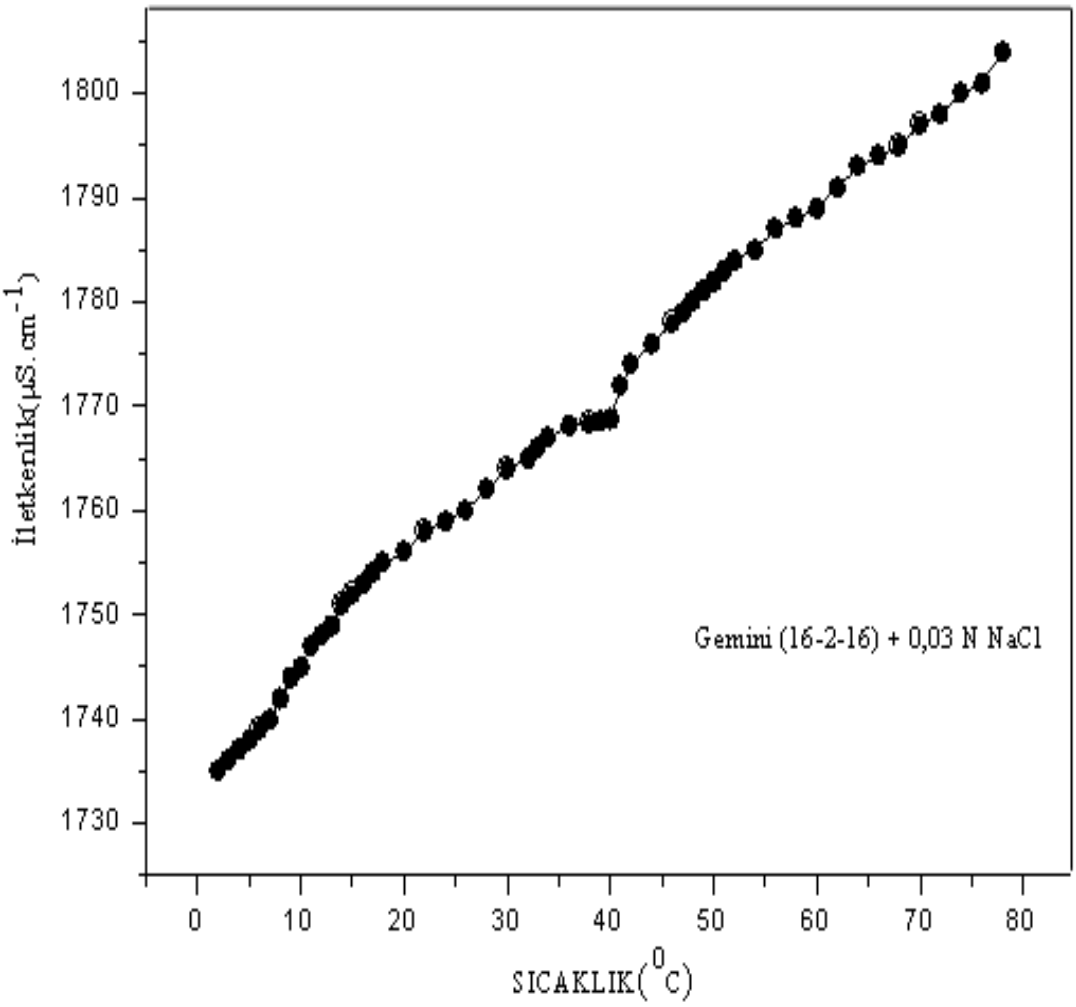

**Şekil 4.5.5.1.** Saf Gemini (16-2-16)'nın farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



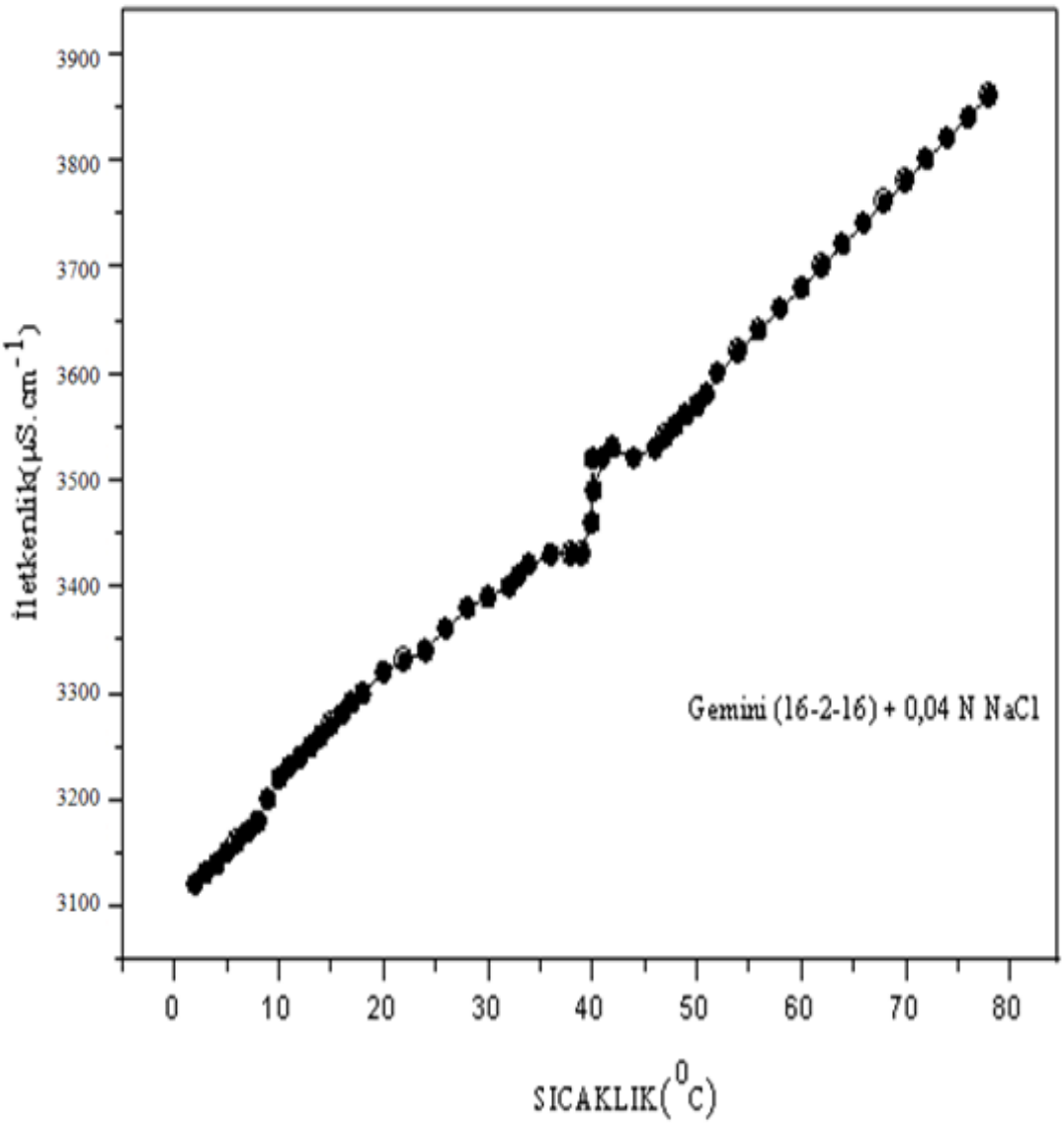

**Şekil 4.5.5.2.** Gemini (16-2-16) ve 0,01 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



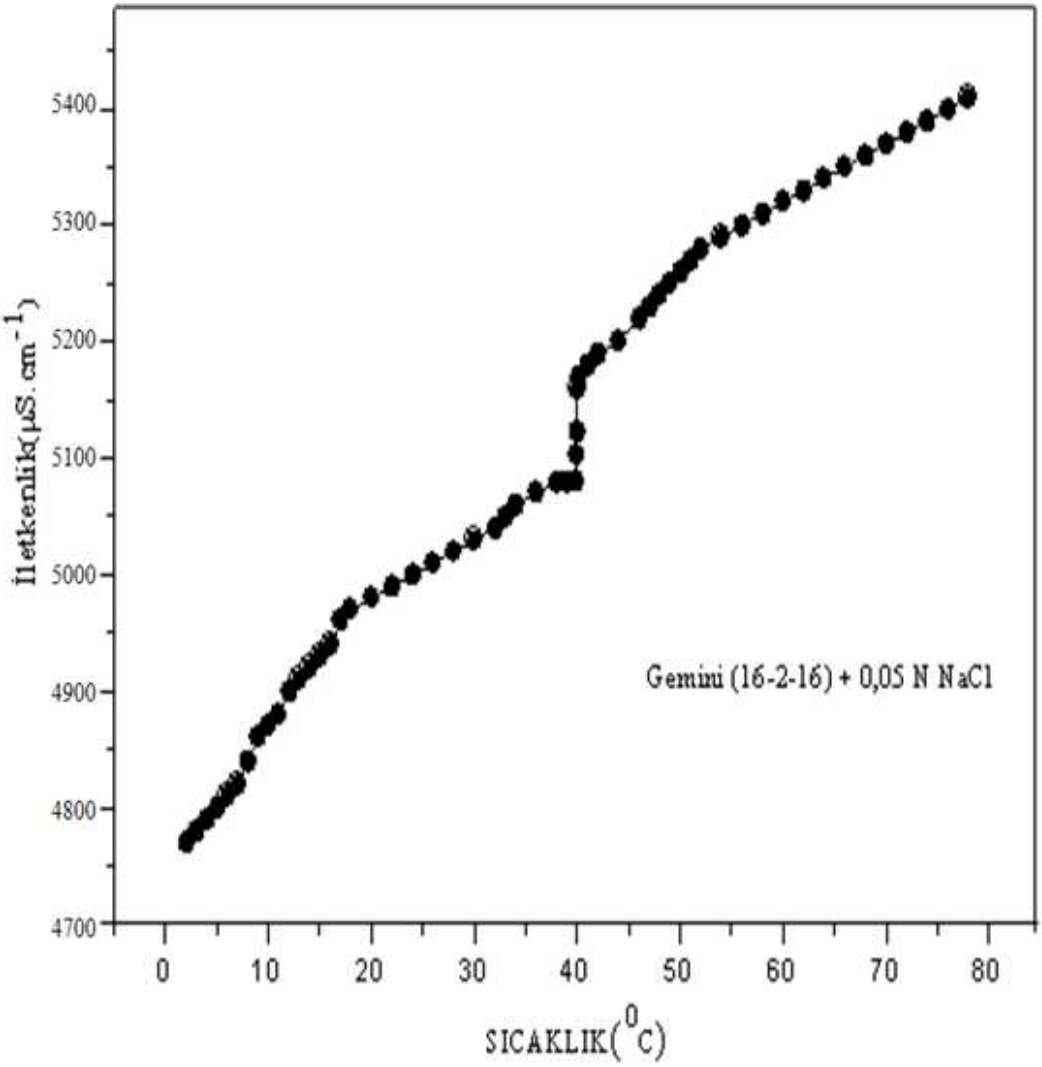

**Şekil 4.5.5.3.** Gemini (16-2-16) ve 0,02 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.5.4.** Gemini (16-2-16) ve 0,03 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



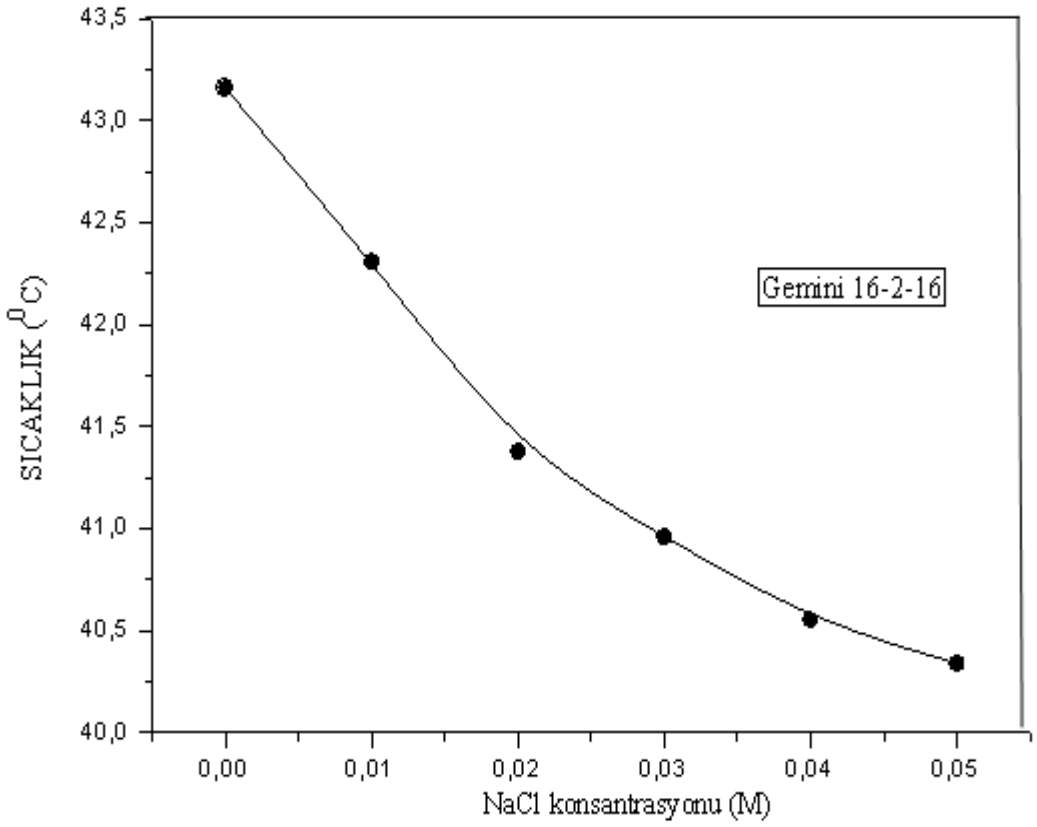

**Şekil 4.5.5.5.** Gemini (16-2-16) ve 0,04 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.5.6.** Gemini (16-2-16) ve 0,05 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

**Tablo 4.5.5.7.** Gemini (16-2-16) kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Gemini 16-2-16** | Eklenen NaCl Konsantrasyonu (M) | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 |
| | Kraft Sıcaklığı ($^0$C) | 43.16 | 42.31 | 41.38 | 40.96 | 40.55 | 40.34 |

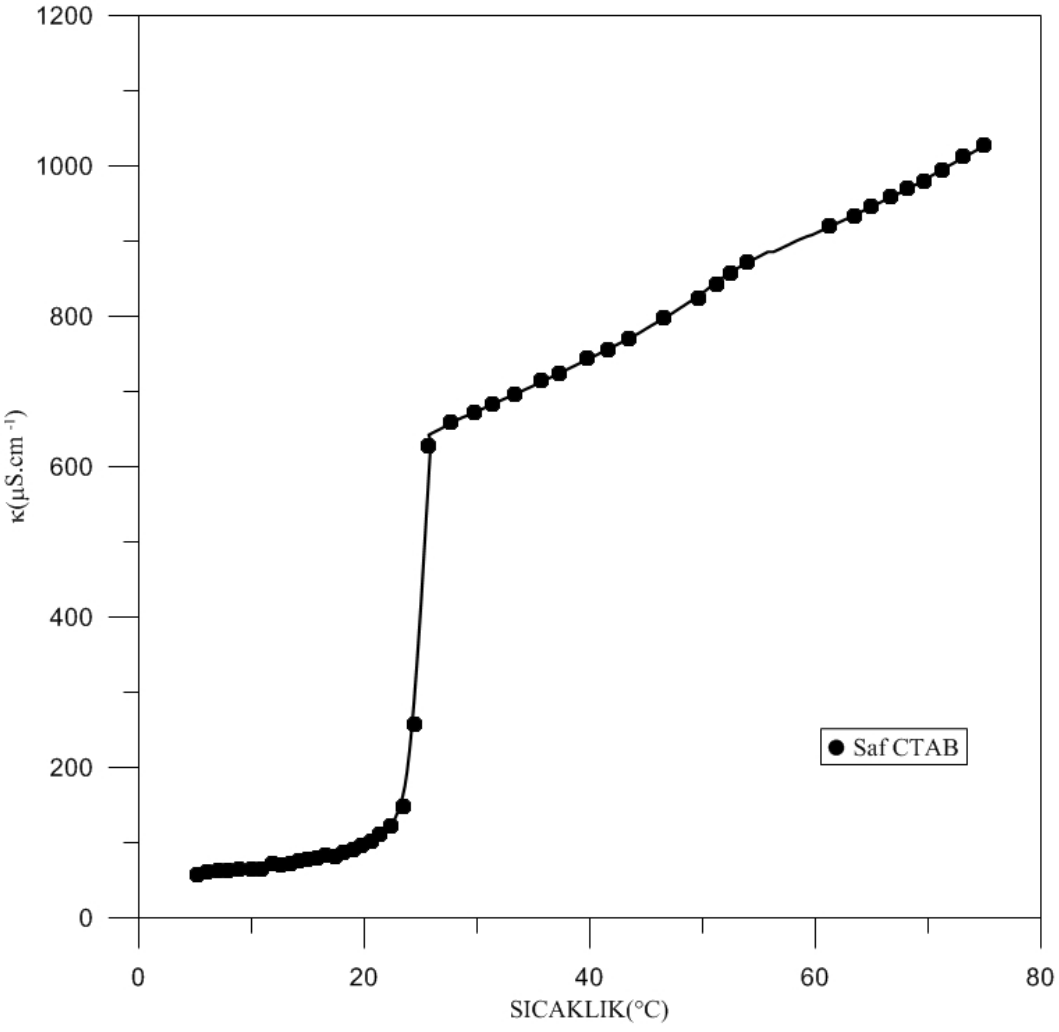



**Şekil 4.5.5.7.** Semi Gemini (16-2-16)'nın kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişimi

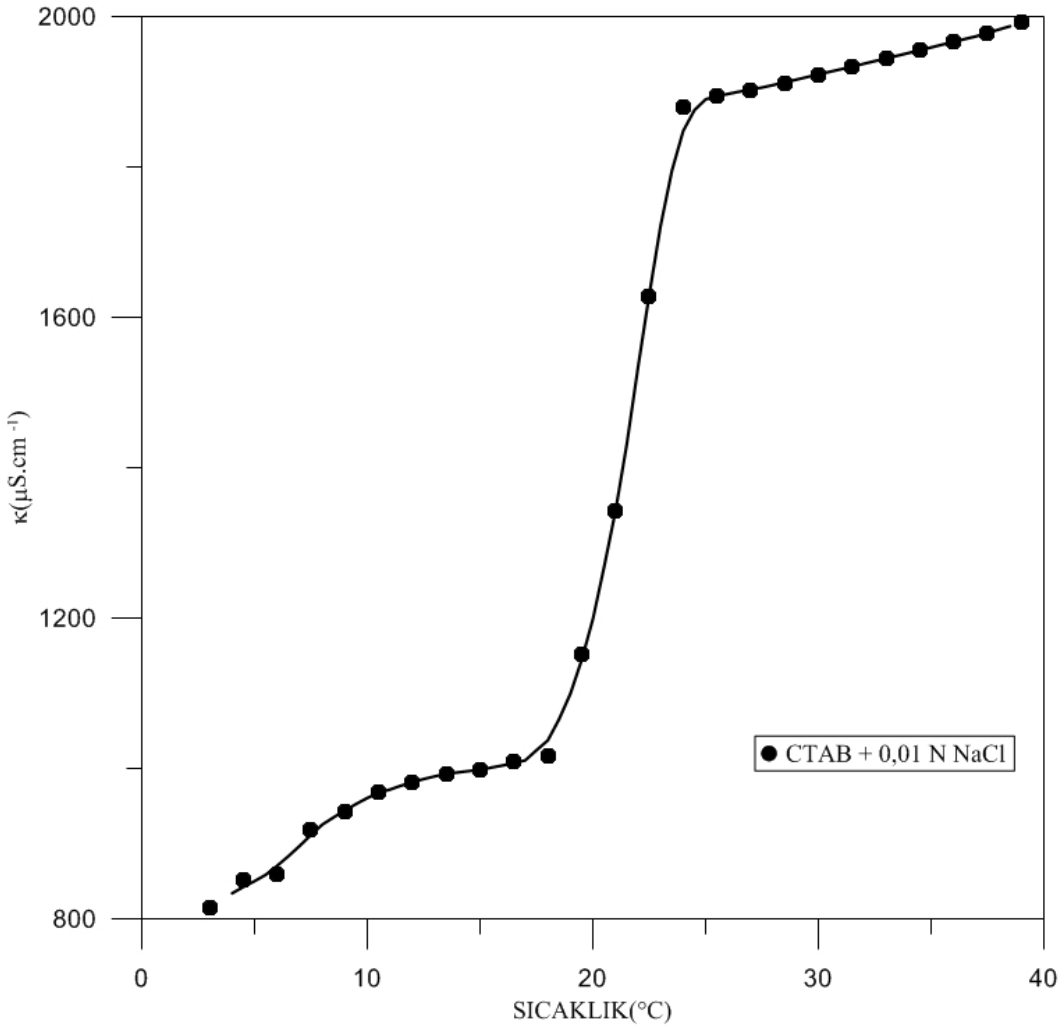
### 4.5.6. CTAB'NİN KRAFT SICAKLIKLARI VE ELEKTROLİT ETKİSİ

CTAB katyonik surfaktantın saf halde ve 0,01 N-0,05 N aralığında NaCl ilavesi sonucunda, $0.1^0$C sıcaklık aralıklarında okunan iletkenlik değerlerinin grafiği Şekil 4.5.6.1- 4.5.6.6'da gösterilmiştir.

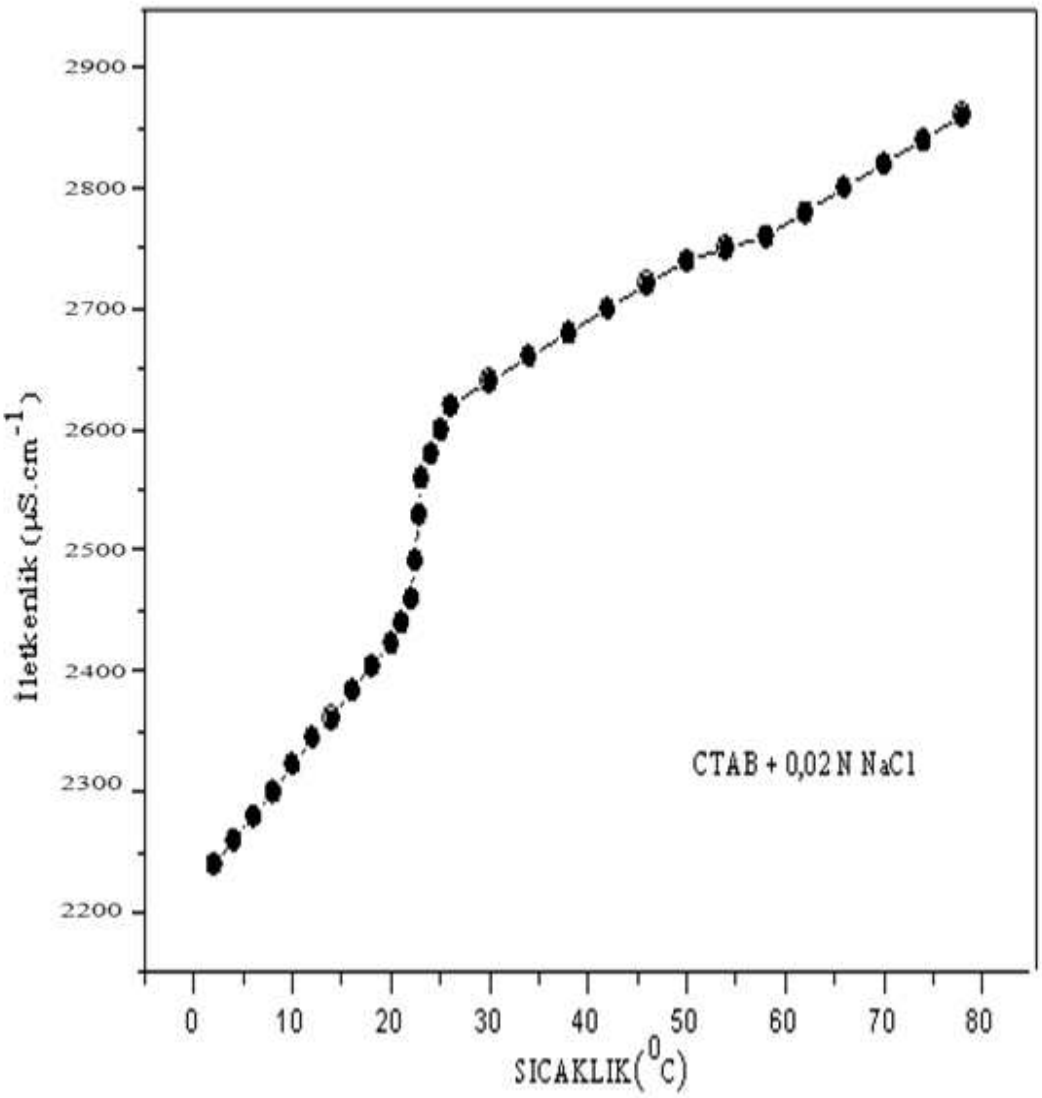
CTAB için bulunan kraft sıcaklıkları ($T_K$) Tablo 4.5.6.7'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafik, Şekil 4.5.6.7'de gösterilmiştir.



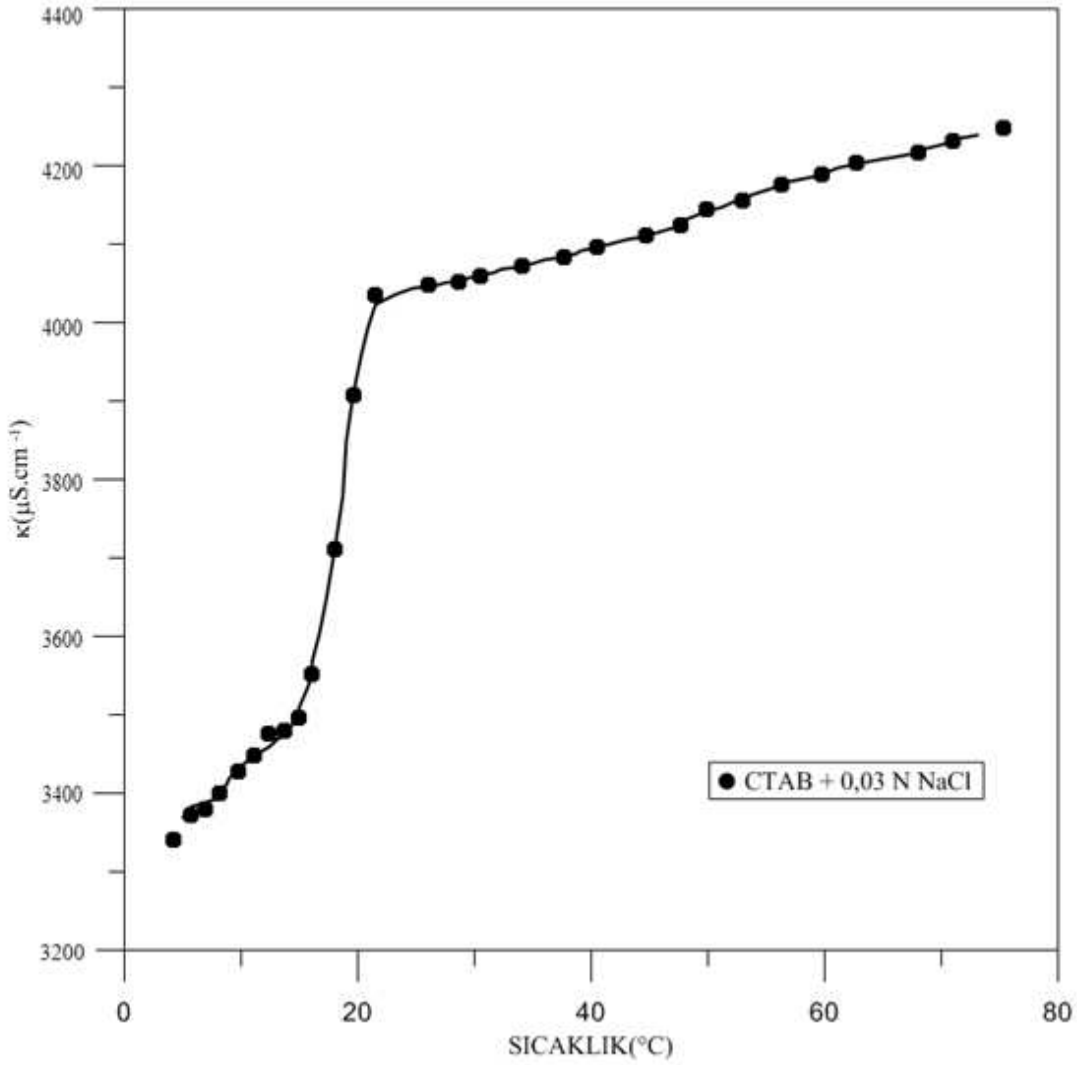

**Şekil 4.5.6.1.** Saf CTAB'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



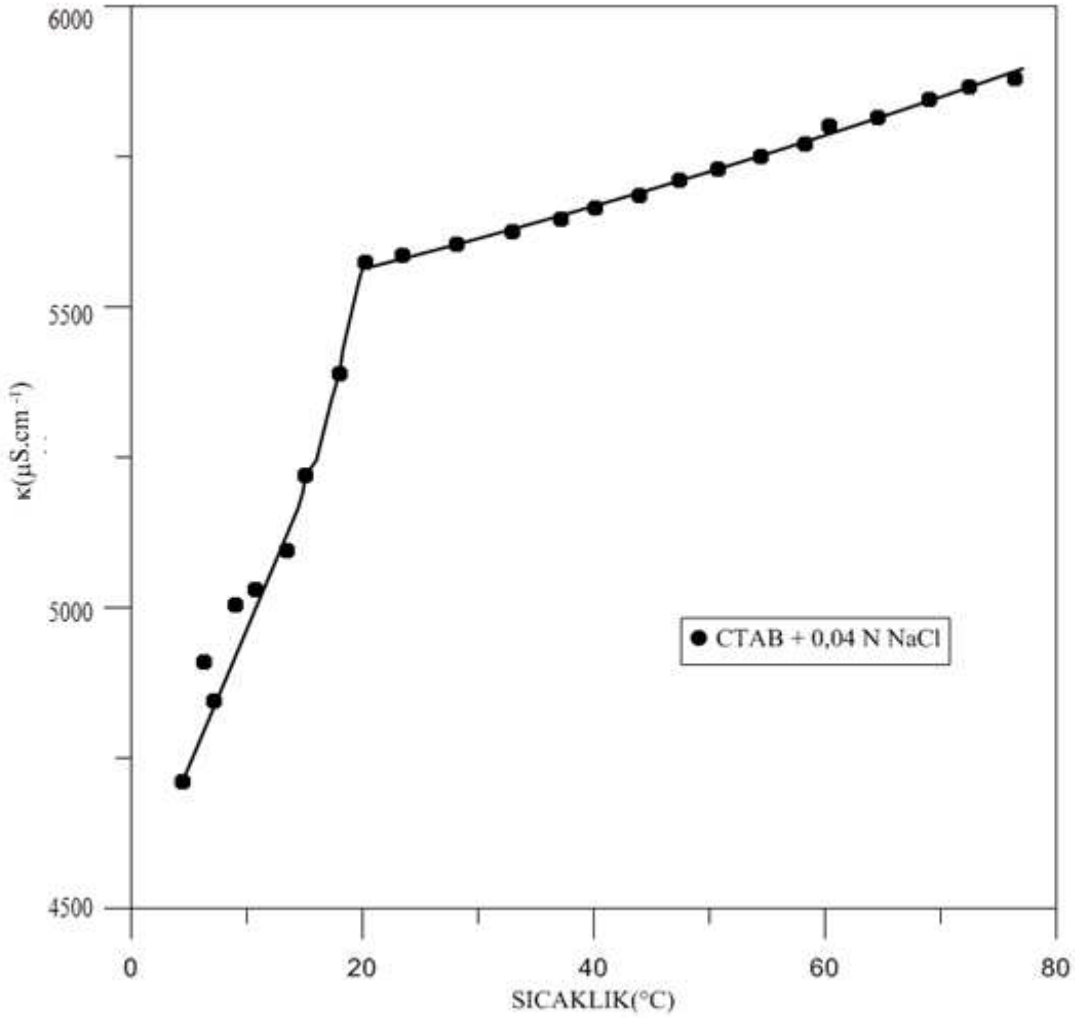

**Şekil 4.5.6.2.** CTAB ve 0,01 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



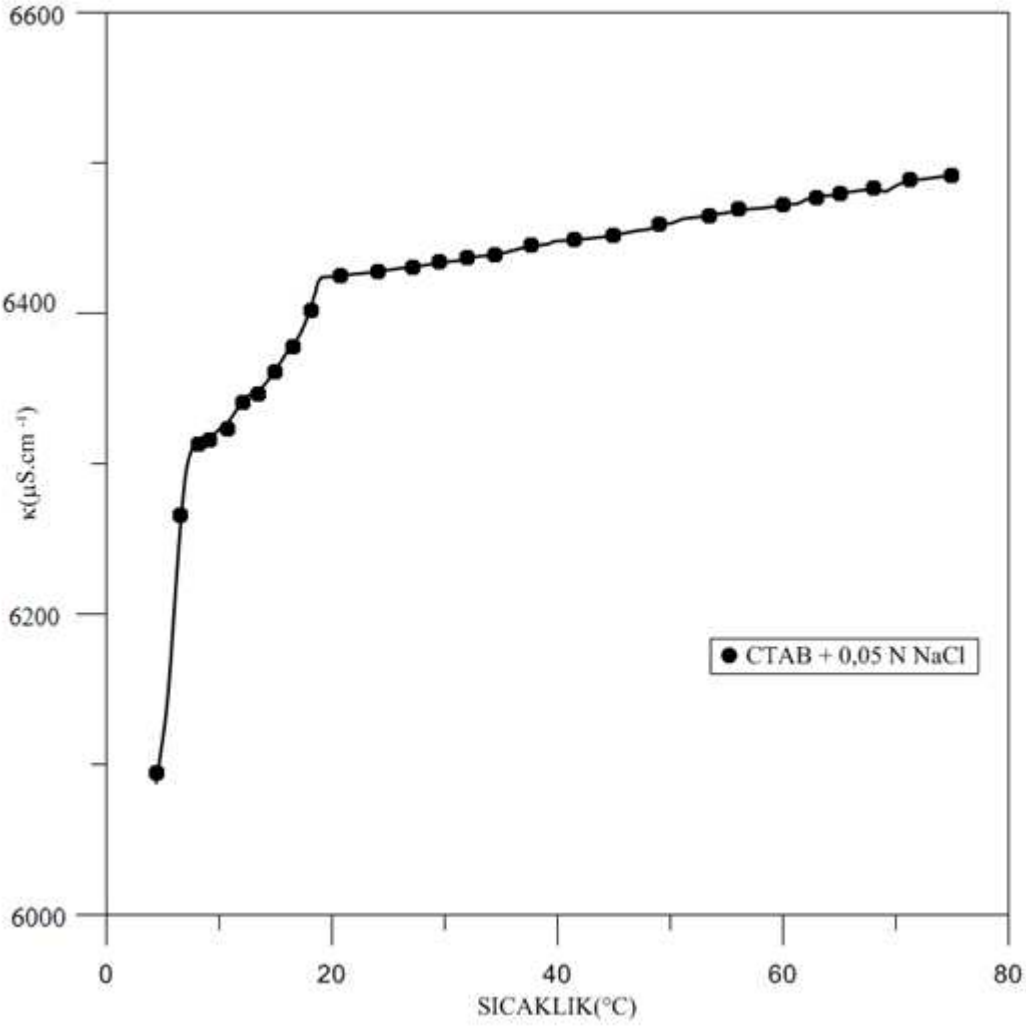

**Şekil 4.5.6.3.** CTAB ve 0,02 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.6.4.** CTAB ve 0,03 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi



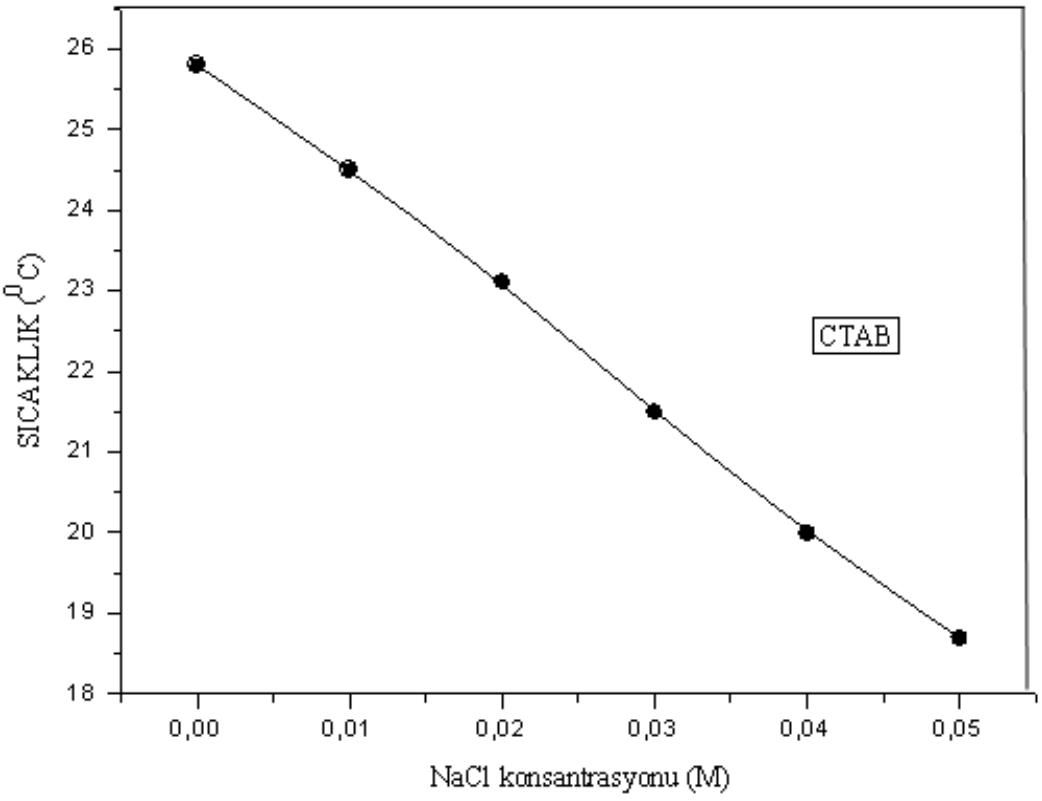

**Şekil 4.5.6.5.** CTAB ve 0,04 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi




**Şekil 4.5.6.6.** CTAB ve 0,05 N NaCl'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

**Tablo 4.5.6.7.** CTAB'nin kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **CTAB** | Eklenen NaCl Konsantrasyonu (M) | 0.00 | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.04 | 0.05 |
| | Kraft Sıcaklığı ($^0$C) | 25.80 | 24.50 | 23.11 | 21.50 | 20.00 | 18.70 |

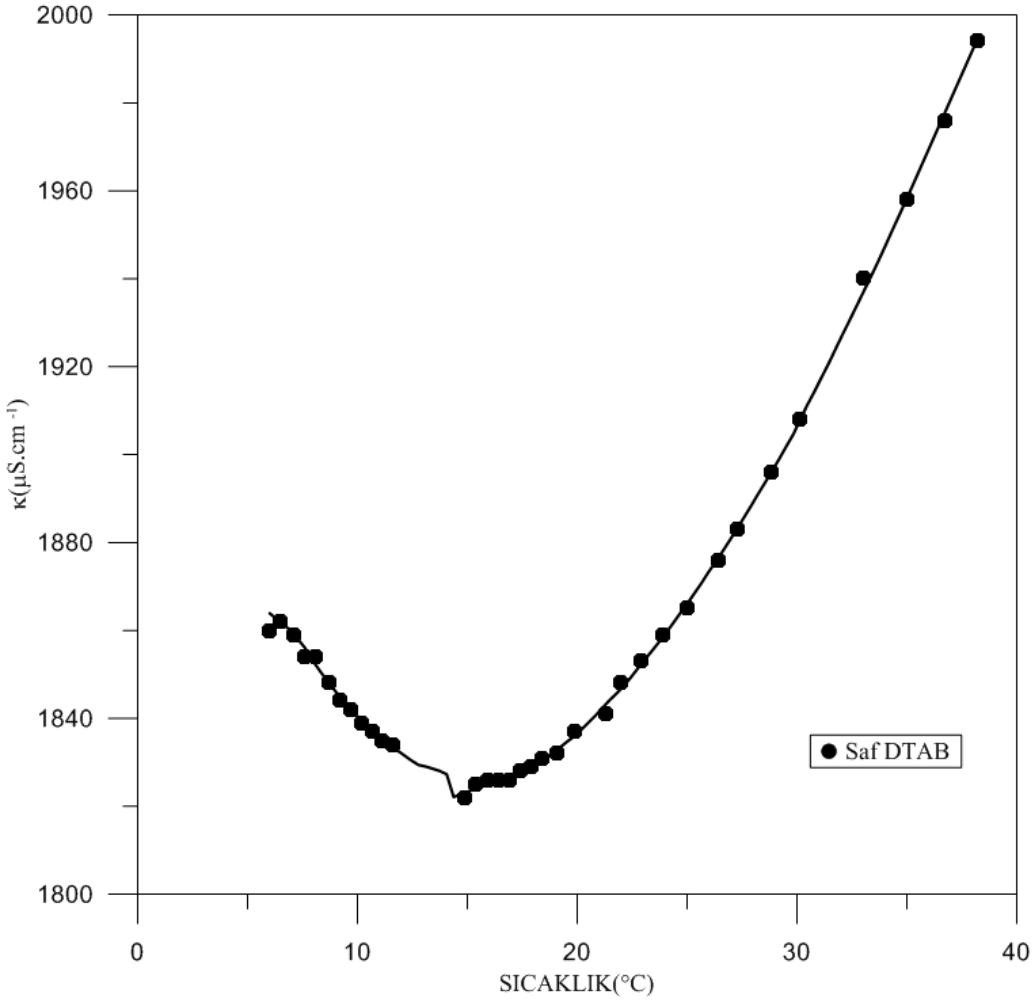



**Şekil 4.5.6.7.** CTAB'nin kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişimi

### 4.5.7. DTAB'NİN KRAFT SICAKLIKLARI VE ELEKTROLİT ETKİSİ

DTAB katyonik surfaktantın saf halde $0.1^0$C sıcaklık aralıklarında okunan iletkenlik değerlerinin grafiği Şekil 4.5.7.1'de gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi DTAB'nin kraft sıcaklığı $0^0$C'nin altındadır. Elektrolitler kraft noktasını düşürdüğünden NaCl ilavesi ile bu değer $0^0$C'nin altına daha da fazla düşecektir.

DTAB için kraft sıcaklığı grafiği, Şekil 4.5.7.7'de gösterilmiştir.




**Şekil 4.5.7.1.** Saf DTAB'nin farklı sıcaklıklardaki iletkenlik değişimi

**Tablo 4.5.8.** Surfaktantların kraft sıcaklıklarının elektrolit ilavesi ile değişimi

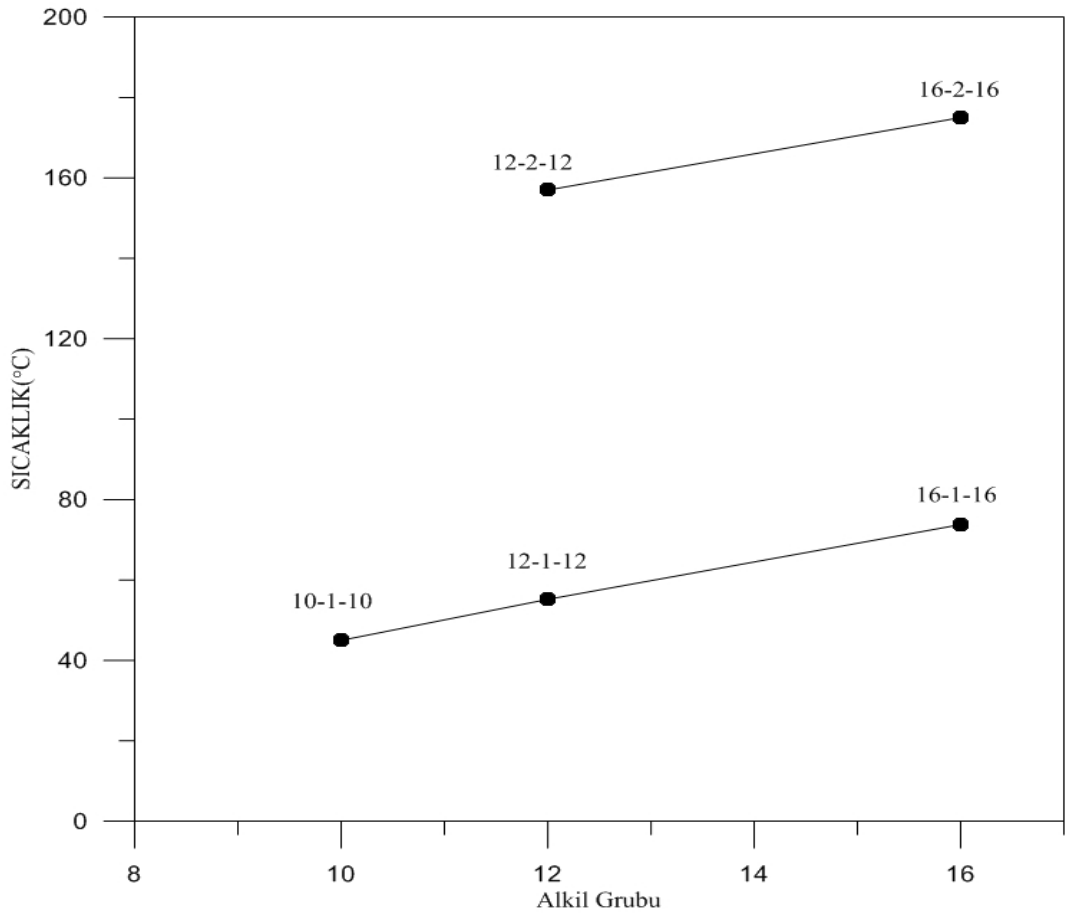
| | **Elektrolit ilavesi ile değişen kraft sıcaklığı ($^0$C)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **Surfaktant** | Saf | 0.01N NaCl | 0.02 N NaCl | 0.03 N NaCl | 0.04 N NaCl | 0.05 N NaCl |
| 10-1-10 | 19.81 | 17.70 | 16.40 | 15.50 | 15.32 | 15.20 |
| 12-1-12 | 34.40 | 32.30 | 29.06 | 26.50 | 22.90 | 19.09 |
| 16-1-16 | 35.30 | 28.09 | 24.28 | 20.70 | 18.30 | 16.54 |
| 12-2-12 | 15.50 | 14.70 | 14.10 | 10.38 | 9.97 | 9.36 |
| 16-2-16 | 43.16 | 42.31 | 41.38 | 40.96 | 40.55 | 40.34 |
| DTAB | < 0 | < 0 | < 0 | < 0 | < 0 | < 0 |
| CTAB | 25.80 | 24.50 | 23.11 | 21.50 | 20.00 | 18.70 |

## 4.6. SURFAKTANTLARIN ERİME NOKTALARININ İNCELENMESİ

10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 semi gemini surfaktantların, 12-2-12, 16-2-12 gemini surfaktantların erime sıcaklıkları bulunmuştur. Bu surfaktantların erime sıcaklıkları değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir. Değişen alkil grubun zincir uzunluğunun erime sıcaklıklarına karşı çizilen grafiği, Şekil 4.6'da verilmiştir.

**Tablo 4.6.** Surfaktantların erime sıcaklıkları değerleri

| **Surfaktant** | **10-1-10** | **12-1-12** | **16-1-16** | **12-2-12** | **16-2-16** |
|---|---|---|---|---|---|
| **Erime Sıcaklığı ($^0$C)** | 45.0 | 55.2 | 73.8 | 157.0 | 175.0 |




**Şekil 4.6.** Surfaktantların erime sıcaklıklarının alkil grubu uzunluğu ile değişimi

# 5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tablo 4.1.1-3'de 10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 katyonik semi gemini surfaktant çözeltilerinin artan molar konsantrasyonlara göre $25^0$C'den $50^0$C'ye kadar $5^0$C arttırılarak altı farklı sıcaklıkta konduktometre ile ölçülen iletkenlik değerleri verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak uygun aralıkta çizilen grafikler ise Şekil 4.1.1-3'de gösterilmiştir. Bu grafiklerden yararlanılarak bulunan KMK değerleri Tablo 4.1.4'de gösterilmiştir. Semi gemini surfaktantlar kendi aralarında karşılaştırıldığında m-1-m (m=10,12,16) tipi surfaktantlar için bağlayıcı grup sabit olup, hidrofobik alkil zincir uzunluğu arttırıldığında KMK değerlerinde önemli bir azalma olduğu gözlenmiştir. Semi gemini surfaktantlar ve diğer gemini surfaktantlar incelendiğinde, (12-s-12 (s=1, 2) ve 16-s-16 (s=1, 2) tipi surfaktantlar için hidrofobik alkil zinciri sabit olup bağlayıcı grubun alkil zincir uzunluğu arttırıldığında KMK değerlerinde önemli bir artış olduğu gözlenmiştir. KMK değerleri hidrofobik alkil zincir uzunluğu ile ters, bağlayıcı grubun alkil zincir uzunluğu ile doğru orantılıdır. KMK'daki logaritmik azalış hidrofobik alkil zincirinin uzunluğundan kaynaklanır ve bu etkiye hidrofobik molekül üzerindeki dipol moment neden olur (Wang vd., 2002). Monomerik katyonik surfaktant sınıfında yer alan CTAB ve DTAB incelendiğinde alkil zincir uzunluğu arttığında KMK'larının azaldığı gözlenmiştir. Semi gemini, gemini ve monomerik surfaktant olan CTAB ve DTAB ile kıyaslandığında semi gemini ve gemini surfaktantların KMK'larının daha düşük olduğu gözlenmiştir. Gemini surfaktantlar ile semi gemini surfaktantların KMK değerlerinin, monomerik surfaktantlardan daha düşük olmasının nedeni gemini surfaktantların yapısında bulunan bağlayıcı grubun çözelti ara yüzeyine etkisi ve agregasyon özelliği ile açıklanmaktadır (Wang and Marques, 2008). Tablo 4.1.5'te surfaktantların $\alpha$ (iyonizasyon derecesi) ve $\Delta G^0_M$ (miselleşme Gibbs serbest enerjisi) de görülmektedir. Bu değerler incelendiğinde m-1-m (m=10,12,16) tipi surfaktantlar için bağlayıcı grup sabit olup, hidrofobik alkil zincir uzunluğu arttırıldığında KMK değerlerinde olduğu gibi $\Delta G^0_M$ değerlerinde de bir azalma olduğu gözlenmiştir.

Tablo 4.2.1-3'de 10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 katyonik semi gemini surfaktant çözeltilerinin artan molar konsantrasyonlara göre $25^0$C'den $45^0$C'ye kadar $5^0$C arttırılarak beş farklı sıcaklıkta tensiyometrik olarak ölçülen yüzey gerilim değerleri verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafikler ise Şekil 4.2.1-3'de gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde başlangıçta surfaktant maddenin doygunluğa ulaştığı, buna rağmen yüzey geriliminde düşmenin devam ettiği görülür. Bundan sonraki bölge surfaktant moleküllerinin en sıkışık şekilde yerleştiği bölgedir. Bu bölge KMK'nın olduğu bölge olarak da bilinir (Zhao vd., 2009). İletkenlik grafiklerinden bulunan KMK ile yüzey gerilim grafiklerinden bulunan KMK değerleri incelendiğinde, bu değerlerin birbirleriyle uyumlu olduğu görülmüştür. Semi gemini 10-1-10'un 30 $^0$C'de iletkenlik grafiğinden bulunan KMK değeri $1.00x10^{-3}$, yüzey gerilim grafiğinden bulunan KMK değeri $1.02x10^{-3}$'tür. Semi gemini 12-1-12'nin $30^0$C'de iletkenlik grafiğinden bulunan KMK değeri $1.02x10^{-4}$, yüzey gerilim grafiğinden bulunan KMK değeri $1.02x10^{-4}$'tür. Semi gemini 16-1-16'nın 30 $^0$C'de iletkenlik grafiğinden bulunan KMK değeri $1.50x10^{-5}$, yüzey gerilim grafiğinden bulunan KMK değeri $1.54x10^{-5}$'tir. Surfaktantların yüzey gerilim değerlerinin sıcaklık artışı ile de azaldığı görülmüştür.

C.I.Reactive Red 239 boyarmaddesinin farklı konsantrasyonlarda hazırlanan boya çözeltilerinin iletkenlik ve yüzey gerim değerleri ölçülmüş ve bu değerler Tablo 4.3.1.1 ve 4.3.2.1'de verilmiştir. Bu değerlerle çizilen grafikler Şekil 4.3.1.1 ve 4.3.2.1'de gösterilmiştir. C.I.Reactive Red 239'un sulu çözeltilerinin $30^0$C'de farklı molar konsantrasyonlardaki dalgaboyları ve bunlara karşılık gelen absorbans değerleri ölçülmüş ve bu değerler tablo 4.3.3.1 'de gösterilmiştir. Tüm bu ölçümler değerlendirilerek, çalışmada kullanılacak uygun dalgaboyu 290.0 nm, absorbans değeri 1.558, boya konsantrasyonu da $5.10^{-5}$ M olarak bulunmuştur. C.I.Reactive Red 239 boyarmaddesi içerdiği azo grubundan kromofor yapılı olup, parlak renktedir ( Lazaridis vd., 1998 ).

C.I.Reactive Red 239'un saf surfaktantlarla etkileşimi spektrofotometrik, konduktometrik ve tensiyometrik olarak üç farklı metotla incelenmiştir. Boya-surfaktant karışımlarının spektrofotometrik ölçüm değerleri Tablo 4.4.1-5'de,

spektral değişimleri Şekil 4.4.1-5'de gösterilmiştir. Boyarmadde surfaktant karışımında, surfaktant konsantrasyonundaki artış başlangıçta UV spektromunda hızlı bir azalışa neden olur. Bu spektral değişimin sebebi surfaktantların baş grupları ile boyar maddenin sülfonat grupları (beş grup) arasındaki kuvvetli elektrostatik etkileşimdir. Absorbans değerleri KMK bölgesinin altında azalış, KMK bölgesinin üzerinde artış göstermiştir. Bu değişimin olduğu konsantrasyon çözeltinin KMK'sı olarak alınabilir. Surfaktant-boya çözeltilerinin spektrofotometrik yöntemle bulunan KMK ve buna karşılık gelen dalgaboyu değerleri Tablo 4.4.1.6'da verilmiştir. Buna göre surfaktantların hidrofobik alkil zincir uzunluğu arttığında spektrofotometrede oluşan piklerin dalgaboylarının arttığı görülmüştür.

Boya-surfaktant karışımlarının konduktometrik yöntemle iletkenlik değerleri incelenmiştir. C.I. Reactive Red 239'un molar konsantrasyonu $5.10^{-5}$ M olarak sabit tutulup, farklı molar konsantrasyonlarda surfaktant çözeltileri hazırlanmıştır. Surfaktant çözeltilerinin iletkenlik değerleri artan molar konsantrasyonlara göre $25^0$C'den $50^0$C'ye kadar $5^0$C arttırılarak altı farklı sıcaklıkta ölçülmüştür. Boya-surfaktant karışımlarının ölçülen değerleri Tablo 4.4.2.1-5'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafikler Şekil 4.4.2.1-5'de gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde iletkenliğin konsantrasyon ve sıcaklık artışı ile arttığı görülmüştür. Bu artış KMK bölgesine ulaşana kadar daha hızlı, KMK'dan sonra ise daha yavaştır. 10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 semi gemini surfaktant-boya çözeltilerinin iletkenlik grafikleri, CTAB, DTAB monomerik surfaktant-boya çözeltilerinin iletkenlik grafikleri ile kıyaslandığında monomerik surfaktant-boya çözeltilerinin iletkenliklerinde KMK noktalarından sonra daha hızlı bir artış görülmüştür. Surfaktant-boya çözeltilerinin konduktometrik yöntemle bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri Tablo 4.4.2.6'da gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde surfaktant-boya çözeltilerinin KMK değerlerinin sıcaklıkla az da olsa arttığı görülmüştür.

Boya-surfaktant karışımlarının tensiyometrik yöntemle yüzey gerilim değerleri ölçülmüştür. C.I. Reactive Red 239'un molar konsantrasyonu $5.10^{-5}$ M olarak sabit tutulup, farklı molar konsantrasyonlarda surfaktant çözeltileri hazırlanmıştır. Surfaktant çözeltilerinin yüzey gerilim değerleri artan molar konsantrasyonlara göre $25^0$C'den $50^0$C'ye kadar $5^0$C arttırılarak altı farklı sıcaklıkta ölçülmüştür. Boya-surfaktant karışımlarının ölçülen değerleri Tablo 4.4.3.1-5'de verilmiştir. Bu değerlerden faydalanılarak çizilen grafikler Şekil 4.4.3.1-5'de gösterilmiştir. Grafikler incelendiğinde başlangıçta surfaktant maddenin doygunluğa ulaştığı, buna rağmen yüzey geriliminde düşmenin devam ettiği görülür. Bundan sonraki bölge KMK bölgesi olarak bilinir ve saf surfaktant molekülleri ile kıyaslandığında bu bölgenin daha geniş bir konsantrasyon aralığına yayıldığı görülür. Surfaktantların yüzey gerilim değerlerinin sıcaklık artışı ile de azaldığı görülmüştür. 10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 semi gemini surfaktant-boya çözeltilerinin yüzey gerilim grafikleri, CTAB, DTAB monomerik surfaktant-boya çözeltilerinin yüzey gerilim grafikleri ile kıyaslandığında monomerik surfaktant-boya çözeltilerinin yüzey gerilimlerinde KMK noktalarına kadar daha hızlı bir azalma olduğu görülmüştür. Surfaktant-boya çözeltilerinin tensiyometrik yöntemle bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri Tablo 4.4.3.6'da gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde surfaktant-boya çözeltilerinin KMK değerlerinin sıcaklıkla az da olsa arttığı görülmüştür.

Surfaktant-boya çözeltilerinin $30^0$C'de iletkenlik ölçümü ile konduktometrik olarak, yüzey gerilim ölçümü ile tensiyometrik olarak absorbans ölçümü ile spektrofotometrik olarak bulunan KMK değerlerinin karşılaştırması Tablo 4.4.3.7'de gösterilmiştir. Tablo incelendiğinde konduktometrik, tensiyometrik ve spektrofotometrik yöntemle bulunan KMK değerlerinin birbirleri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

10-1-10, 12-1-12 ve 16-1-16 semi gemini surfaktantların, 12-2-12, 16-2-12 gemini surfaktantların ve CTAB, DTAB monomerik surfaktantların saf halde kraft sıcaklıkları konduktometrik olarak bulunmuş ve Tablo 4.5.8'de gösterilmiştir. Tablodan görüldüğü gibi alkil grubu sayısı artışı ile kraft sıcaklıkları da artmıştır. Daha sonra bu surfaktantların her birine değişik konsantrasyonlarda NaCl ilave

edilerek, kraft sıcaklığına elektrolit etkisi incelenmiştir. Semi Gemini (10-1-10) kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri Tablo 4.5.1.7'de, grafiği de Şekil 4.5.1.7'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde Semi Gemini (10-1-10) kraft sıcaklığının elektrolit ilavesi ile $19.80^0$C'den $15.20^0$C'ye kadar düştüğü görülmüştür. Semi Gemini (12-1-12) kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri Tablo 4.5.2.7'de, grafiği de Şekil 4.5.2.7'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde Semi Gemini (12-1-12) kraft sıcaklığının elektrolit ilavesi ile $34.40^0$C'den $26.01^0$C'ye kadar düştüğü görülmüştür. Semi Gemini (16-1-16) kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri Tablo 4.5.3.7'de, grafiği de Şekil 4.5.3.7'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde Semi Gemini (16-1-16) kraft sıcaklığının elektrolit ilavesi ile $35.30^0$C'den $13.50^0$C'ye kadar düştüğü görülmüştür. Gemini (12-2-12) kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri Tablo 4.5.4.7'de, grafiği de Şekil 4.5.4.7'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde Gemini (12-2-12) kraft sıcaklığının elektrolit ilavesi ile $15.50^0$C'den $9.89\ ^0$C'ye kadar düştüğü görülmüştür. Gemini (16-2-16) kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri Tablo 4.5.5.7'de, grafiği de Şekil 4.5.5.7'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde Gemini (16-2-16) kraft sıcaklığının elektrolit ilavesi ile $43.16^0$C'den $40.34^0$C'ye kadar düştüğü görülmüştür. CTAB kraft sıcaklığının NaCl ilavesi ile değişen değerleri Tablo 4.5.6.7'de, grafiği de Şekil 4.5.6.7'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde CTAB kraft sıcaklığının elektrolit ilavesi ile $25.80^0$C'den $18.7^0$C'ye kadar düştüğü görülmüştür. DTAB için kraft sıcaklığı grafiği Şekil 4.5.7.7'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde DTAB'nin kraft sıcaklığının $0^0$C'nin altında olduğu görülmüştür. Elektrolitler kraft noktasını düşürdüğünden NaCl ilavesi ile bu değer $0^0$C'nin altına daha da fazla düşecektir. Kraft sıcaklıkları ile ilgili tüm değerler incelendiğinde surfaktantların kraft sıcaklıklarının elektrolit ilavesi ile azaldığı görülmüştür. Elektrolit ilavesi baş gruplar arasındaki mesafenin artmasına neden olur. Bunun sonucunda hidrate surfaktant kristalin stabilitesi azalır ve kraft sıcaklığında düşüşe neden olabilir (Chen, 2003).

Surfaktantlara elektrolit ilavesi ile kraft sıcaklığı değiştirilebilir. Sıcaklık arttırıldığında KMK noktasına kadar çözünürlük yavaş yavaş artar. Bunun sonucunda

surfaktantlar misel formunda dağılabilir ve çözünürlükte büyük bir artış gözlenir (Wang vd., 2008).

10-1-10, 12-1-12, 16-1-16 semi gemini surfaktantların, 12-2-12, 16-2-12 gemini surfaktantların erime sıcaklıkları bulunmuştur. Bu surfaktantların erime sıcaklıkları değerleri Tablo 4.6'da verilmiştir. Değişen alkil grubun zincir uzunluğunun erime sıcaklıklarına karşı çizilen grafiği Şekil 4.6'da verilmiştir. Grafik incelendiğinde bağlayıcı grup sabit olup, hidrofobik alkil zincir uzunluğu arttırıldığında ve hidrofobik alkil zincir uzunluğu sabit olup, bağlayıcı grup arttırıldığında erime sıcaklıklarında artış olduğu görülmüştür.

Surfaktantların kraft sıcaklıkları ve erime sıcaklıkları incelendiğinde, bir surfaktantın kraft sıcaklığının erime sıcaklığı ile ilişkili olduğu görülmüştür.

Buradan genel olarak şu sonucu çıkarabiliriz. Surfaktant-boya çözeltilerinde, gerek absorbans gerekse iletkenlik ve yüzey gerilimlerindeki görünür farklar, reaktif boya ve surfaktantlar arasında bir etkileşim olduğunu gösterir. Bu durum boyanın kromoforik kısmının çevresinde değişime sebep olan kompleksler ile açıklanır (Stevenson vd., 1981).

Bir surfaktantın KMK değerleri ve Kraft sıcaklığı surfaktantların yapısını açıklamada ve endüstride optimum kullanım şartları hakkında bilgi verir. Semi gemini ve gemini surfaktantlar, monomerik surfaktantlara göre daha düşük KMK, daha iyi çözünürlük, daha fazla absorbsiyon yeteneği, köpük oluşturma ve ıslatma gibi özelliklere sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle surfaktantlar gıda, ilaç, deterjan, kozmetik, ziraat, tekstil, kimya, plastik, boya, selüloz, fotoğraf endüstrisi, maden ve metalurji endüstrisi gibi giderek artan bir kullanım alanına sahiptir.

## KAYNAKLAR

**Akbaş H., Elemenli A., Boz M.,** 2012, "Aggregation and Thermodynamic Properties of Some Cationic Gemini Surfactants", J.Surfac Deterg, 15-33,40.

**Akbaş H., İşcan M.,** 1992, "Sudan Red B'nin Sodyum Kaprat Tarafından Çözünürleştirilmesi", Marmara Üniversitesi Publ. No:29, 8.Kimya ve Kimya Mühendisliği Sempozyumu Volume3, 45-50.

**Akbaş H., İşcan M.,** 1994, "Effects of Added Salt on The Solubilization of sudan Red B Solution", Doğa Turkısh Journal of Chemistry, Volume 18, Number 2, 80-83.

**Akbaş H., Taner T.,** 2009, "Spectroscopic Studies of Interactions Between C.I. Reactive Orange 16 with Alkyltrimethylammonium bromide Surfactants", Spectrochimicia Acta Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy.

**Aydemir F.,** 2007, "Redoks Katyonik Yüzey Aktif Madde Sentezi ve Karakterizasyonu", Hacettepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Yüksek Lisans Tezi.

**Aydoğan N.,** 2008, " Yeni Yüzey Aktif Maddelerin Tasarımı" www.kimyamühendisi.com, bilimsel araştırma.

**Atkins P.W.,** 1998, "Fizikokimya", Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo.

**Balcı, O.,** 2008, ''Farklı bitim (apre) işlemlerinin kumaş rengine olan etkisinin incelenmesi ve uygun tahmin modellerinin geliştirilmesi'', Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora tezi.

**Başer İ., İnanıcı Y.,** 1989, ''Boyarmadde Kimyası'', Marmara Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

**Chemblink.,** 2012, "Online Database of Chemicals from Around the World"

**Chen Q. B., Wei Y.H., Shi Y., Liu H., Hu Y.,** 2003, "J. East China Univers. Sci. Techn" 29:33-37.

**Dystar.,** 2003, ''Remazol, Levafix, Procion, Sirius, Product overwiev of reactive and direct dyes'', Dystar Catalog,10.

**Fendler H., Fendler E.J.,** 1985,"Catalysis in Miceller and Macromolecular Systems", Academic Press, New York, Chapter 4.

**Funahashi H.,** 1988 "The Interaction Between Polyoxyethylated Alkoxypropylamine Surfactants and Dyes" 125,279-285

**Griffiths J.,** 1976, "Colour and Constitution of Organic Moleculer" Academic Press, London.

**Hardeberg, J. Y.,** 1999, "Acquisition and Reproduction of Colour Images: Colorimetric and Multispectral Approaches", PhD thesis, Ecole Nationale Superieure des Telecommunications, Paris.

**Ingle J.D.J., Crouch S.R.,** 1988, " Spectrochemical Analysis", Prentice Hall, New Jersey

**İçoğlu H.,İ.,** 2006, "Pamuklu Dokunmuş Kumaşların Reaktif Boyarmaddelerle Boyanması ve Uygulama Yöntemlerinin İncelenmesi" Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekstil Mühendisliği Anabilim Dalı,Yüksek Lisans Tezi, Adana.

**Kılınçarslan, R.,** 1999, "Yeni Bazı Azoboyarmaddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması", Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Yüksek Lisans Tezi, Denizli.

**Kocaokutgen H.,** 1995, "Sterik Etkili Grup İçeren bazı Azo Boyarmaddelerin Sentezi ve Boyama Özelliklerinin İncelenmesi", Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Doktora Tezi, Samsun.

**Lacasse K., Baumann W.,** 2004, ‘‘ Textile Chemical: Environmental Data and Facts’’, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Printed in Germany.

**Lazaridis N.K., Asouhidou D.D., Triantafyllidis K.S., Matis K.A.,** 1998, “Adsorption of Reactive Red 239 From Aqueous Solution on to HMS Type Mesoporous Silica”, Aristotle University of Thessaloniki, Greece.

**MEGEB.,** 2007, “Tekstil Teknolojisi Temel Boyama”, MEGEP (Mesleki Eğitim ve Öğretim Sisteminin güçlendirilmesi Projesi), MEB, Ankara.

**Nemoto Y., Funahashi H.,** 1981, “The Interaction Between a Nonionic Surfactant and Acid Dyes Studied by Measurements of Cloud Point”, J.Colloid Interface Sci., 80, 542-547.

**Nilson P.G., Lindman B.J.,** 1984, J.Phys.Chem., 88, 5391.

**Nilsson R., Nordlinder R., Wass U., Meding B., Belin L.,** 1993, ‘‘Asthma, Rhinitis, and dermatitis in workers exposed to reactive dyes’’, British Journal of Industrial Medicine, 50, 65-70.

**Novakovsky S.V.,** 1979, “Color Television (trans.Boris Kuznetsov) Mir Publishers”, Moskow.

**Scamehorn J. F., Harwell J.H.,** 1989, “Surfactant Based Seperation Processes”, Marcel Dekker, New York.

**Solver,** 2012, ‘‘Endüstriyel Ürünler Ansiklopedisi’’, Solver Kimya Yayınları

**Samoylov V.F., Khromoy B.P.,** 1977, “Television (trans.Boris Kuznetsov) Mir Publishers”, Moskow.

**Stevenson D.M., Duff., D.kirkwood.,** 1981, “The Behaviour of Dyes in Aqueous Solutions, Part II, Anionic Dye-Nonionic Surfactant”, J.Soc.Dyers Colour, 97, 13-17.

**Tokiwa F., Tsuji K.,** 1972, J.Colloid Interface Sci., 41, 343.

**Tutak M.,** 2006, "Reaktif Tekstil Boyalarında Alternatif Reaktif Grupların Denenmesi" Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Mühendisliği, Doktora Tezi, Ankara.

**Wang Z., Li G., Zhang X., Wang R., Lou A.,** 2002, "A Quantitative Structure-Property Relationship Study for The Prediction of Critical Micelle Concentration of Nonionic Surfactants", Colloids and Surfaces, A, 197, 37-45.

**Wang Y., Marques E.F.,** 2008, "Non-Ideal Behavior of Mixed Micelles of Cationic Gemini Surfactants With Varying Spacer Length and Anionic Surfactants: A Conductometry Study", Journal of Molecular Liquids, 142, 136-142.

**Wang Z., Xu J.H., Zhang W., Zhuang B., Qi H.,** 2008, Colloid Surf. B, 61, 118-122.

**Yaman M.,** 2012, "Enstrümental Analiz Ders Notları" Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

**Yakartepe, M., Yakartepe, Z.,** 1993, "Tekstil Ansiklopedisi", Tekstil ve Konfeksiyon Araştırma Merkezi Yayını, İstanbul.

**Yıldız A., Genç Ö., Bektaş S.,** 1997, "Enstrümental Analiz Yöntemleri" Hacettepe Üniversitesi Yayınları, İstanbul.

**Zana R.,** 2002, "J.Colloid Interface Sci., 248, 203-220.

**Zhao J., liu J., Jiang R.,** 2009, "Interaction Between Anionic and Cationic Gemini Surfactants at Air/Water Interface and in Aqueous Bulk Solution", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering Aspects"

# ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında İstanbul'da doğdum. İlk öğrenimi İstanbul'da, orta öğrenimimi Edirne I.Murat Lisesi'nde 1993 yılında birincilikle tamamladım. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Lisans öğrenimime başladım, lisansımı 1997 yılında birincilikle tamamladım. 1997-2000 yılları arasında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansımı tamamladım. 2007 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı doktora programına başladım. 2001 yılından itibaren de Özel Edirne Koleji'nde ve halen Özel Edirne Beykent Koleji'nde Kimya-Fen ve Teknoloji öğretmeni olarak görev yapmaktayım.