T.C

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİLEBİLİR SURFAKTANLAR İLE HAZIRLANMIŞ GIDA MİKROEMULSİYONLARI

Yüksek Lisans Tezi

Recep Akın UZ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman

Prof. Dr. Mehmet İŞCAN

EDİRNE-2014

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Dr. Mustafa ÖZCAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Ayten SAĞIROĞLU

Anabilim Dalı Başkanı

Bu tez tarafımca okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Mehmet İŞCAN

Tez Danışmanı

Bu tez, tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından Kimya Anabilim Dalında bir Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri İmza

Prof. Dr. Mehmet İŞCAN

Prof. Dr. Yüksel BAYRAK

Doç. Dr. Fikret IŞIK

Tarih: 27/05/2014

T.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

DOĞRULUK BEYANI

İlgili tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin kaynak gösterilerek ilgili tezde yer aldığını beyan ederim.

27/05/2014

Recep Akın UZ

Yüksek Lisans Tezi

Yenilebilir Surfactanlar İle Hazırlanmış Gıda Mikroemülsiyonları

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Tween60/Propanol/Metiloleat/Su sisteminde oluşan mikroemülsiyonun faz davranışı ve strüktürü incelendi. 25°C deki üçlü faz diyagramları titrasyon yöntemi ile çizildi. A_T ile gösterilen toplam monofazik alan mikroemülsiyonun çözünürleştirme parametreleri olarak tanımlandı. Sistemde kullanılan surfaktan/kosurfaktan oranının mikroemülsiyonun toplam monofazik alanının şeklini ve derecesini değiştirdiği bulundu. İncelenen sistemler için en uygun surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2 olarak saptandı. Etanol ve Poliglikol (PG) ün sisteme ilavesi monofazik alanın artmasına yol açarak sistemin faz davranışlarında değişmeye neden olduğu görüldü. Bu artış arayüzeyde oluşan surfaktan tabakasının esnekliği ile açıklanabilir. Viskozite ölçümleri sistemin su/yağ mikroemülsiyondan yağ/su mikroemülsiyona dönüştüğünü gösterir. İncelenmekte olan sistemlerin su miktarının artışı ile viskozitedeki artış su/yağ mikroemülsiyonundaki damlalar arasındaki etkileşmeye yol açan tanecik büyüklüklerindeki artıştan ileri gelebilir.

Yıl : 2014

Sayfa Sayısı : 61

Anahtar Kelimeler : Mikroemülsiyon, Faz diyagramı, İletkenlik, Yoğunluk, Yüzey gerilimi, Viskozite, Tween60

Master's Thesis
Food Microemülsions Prepared By Edible Surfactants
Trakya University Institute of Natural Sciences
Chemistry Department

ABSTRACT

Phase behavior and structure of the microemulsion system composed by Tween60/ Propanol/ Methyloleat/ Water system were studied. The pseudoternary phase diagrams were constructed by titration at 25°C. Total mono phase area of microemulsion, denoted by A_T was described by the solubilization parameter. A_T was found that the ratio of surfactant/cosurfactant affect the shape and extent of the total monophasic region. For the systems studied the optimum ratio of surfactant/cosurfactant was found to be as 1/2. The addition of ethanol and poliglicol (PG) caused the change in the phase behavior, increasing the total monophasic region. This can be interpreted by the flexibility of the surfactant film. The viscosity measurements indicates the inversion from w/o to o/w microemulsions. The increase in the viscosity of the system under consideration with the increase of water content may be due to the droplet sizes leading to the interaction between droplets.

Year : 2014
Number of Pages : 61
Keywords : Microemulsion, Phase diagram, Conductivity, Density, Surface tension, Viscosity, Tween 60

SEMBOLLER

μm : mikrometre

nm : nanometre

SAXS : Küçük açılı X-ışını saçılması

SANS : Küçük açılı nötron saçılması

DLS : Dinamik ışık saçılması

TEM : Transmisyon elektron mikroskobu

NMR : Nükleer manyetik rezonans

FFEM : Dondurarak kırılmış elektron mikroskobu

KMK : Kritik misel konsantrasyonu

D : Difüzyon sabiti

ω : İletkenlik

Φ : Perkülasyon

A_T : Monofazik bölge oranı

Q_{su} : Su kesri

% : Yüzde

W : Ağırlık kesri

d : Yoğunluk

σ : İletkenlik

γ : Yüzey gerilimi

ŋ : Dinamik viskozite

R° : İstemli yarıçap

R_c :Kritik yarıçap

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim boyunca her türlü yardım ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Prof. Dr. Mehmet İŞCAN' a içten teşekkürlerimi sunarım. Çalışmanın çeşitli aşamalarında yardımlarını gördüğüm değerli bölüm hocalarıma, her zaman bana destek olup yanımda olan arkadaşlarıma, eğitimim süresince bana her bakımdan yardımcı olan ve moral desteği esirgemeyen tüm yakın çevreme, maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT ii
SEMBOLLER iii
TEŞEKKÜR iv
İÇİNDEKİLER v
ŞEKİLLER DİZİNİ vii
TABLOLAR DİZİNİ x
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2 4
KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI 4
2.1. Faz Davranışı 6
2.2. Mikroemülsiyon Yapısı 7
2.2.1. Yapısal Modeller 8
2.2.2. Yapı Belirlenmesinde kullanılan teknikler 9
2.2.2.1. SANS ve SAXS Yöntemleri 9
2.2.2.2. DLS yöntemi 10
2.2.2.3. TEM Yöntemi 11
2.2.2.4. NMR Yöntemi 11
2.2.2.5. Diğer Yöntemler 12
2.2.3. Parçacıkların Polidispersite 13
2.2.4. Katkı maddeleri rolü 14
2.3. Mikroemülsiyonlarda Dinamik Süreçler 15
2.3.1. Ara yüzey filmin dinamiği 15
2.3.2 Damlacık füzyon Dinamiği ve ilgili davranışları 16
2.3.3. Mikroemülsiyon iletkenliği 16

2.3.3.1. Iletkenlik perkolasyon 18
2.3.3.2. Perkolasyon mekanizması 19
2.3.4. Mikroemülsiyonların viskozitesi..... 19
2.3.4.1. Viskozite ve mikroemülsiyon yapısı 19
BÖLÜM 3 21
MATERYAL ve METOD..... 21
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 21
3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler 21
3.3. Metod 22
3.3.1. Faz Diyagramlarının Çizilmesi 22
3.3.2. İletkenlik Ölçümleri 22
3.3.3. Yoğunluk Ölçümleri..... 22
3.3.4. Viskozite Ölçümleri 22
3.3.5. Yüzey Gerilimi Ölçümleri 23
BÖLÜM 4 24
DENEYLER VE SONUÇLAR 24
4.1. Tween 60, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Bütanol, 1-Pentanol, Etanol, 1,2-Propandiol, Metiloleat, Hegzan Mikroemülsiyonlarının Faz Diyagramlarının Çizilmesi 24
4.2. Tween 60, Metiloleat ve Etanol, Su ve 1-2 Propandiol sisteminde iletkenlik ölçümleri 38
4.3. Tween60, Metiloleat/Etanol, 1-2 Propandiol/Su sisteminde yoğunluk ölçümleri... 45
4.4. Tween60, Metiloleat/Etanol, 1-2 Propandiol/Su sisteminde yüzey gerilimi ölçümleri 48
4.5. Viskozite ölçümleri 51
BÖLÜM 5 53
TARTIŞMA..... 53
BÖLÜM 6 56
KAYNAKLAR..... 56
ÖZGEÇMİŞ..... 61

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Ters miseller ve mikroemülsiyonlarının resimli temsilleri. 5
Şekil 2.2. Su amfifil yağ karışımları için farklı faz oluşturma durumları..... 6
Şekil 2.3. Muhtemel interal yapıları gösteren kapsamlı bir üçlü faz diyagramı; (a) y/s mikroemülsiyonu, (b) s/y mikroemulsiyonu, (c) bicontinuous dağılım, (d) izole edilmiş agregasyon y/s dağılımı, (e) izole edilmiş agregasyon s/y dağılımı 8
Şekil 4.1. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de faz diyagramı 26
Şekil 4.2. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfactant oranı 1/1' de faz diyagramı..... 27
Şekil 4.3. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 2/1' de faz diyagramı 28
Şekil 4.4. 25°C de Tween 60, Propanol, Metiloleat ve Su sisteminin değişen ağırlıkça Tween60/Propanol (Surfaktan/Kosurfaktan) oranlarındaki faz diyagramı..... 29
Şekil 4.5. 25°C' de Tween60, 2-Propanol, Metiloleat, Su sisteminin surfaktan/kosurfaktant oranı 1/2 'de faz diyagramı..... 30
Şekil 4.6. 25°C de Tween 60, kosurfaktan, metiloleat ve su sisteminde değişen kosurfaktan'a göre faz diyagramı 31
Şekil 4.7. 25°C' de Tween60, Bütanol, Metiloleat, Su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de faz diyagramı faz diyagramı 32
Şekil 4.8. 25°C' de Tween60, 1-Pentanol, Metiloleat, Su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de faz diyagramı 33
Şekil 4.9. 25°C' de Tween60, Etanol, Metiloleat, Su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de faz diyagramı 34
Şekil 4.10. 25°C'de Tween60, kosurfaktan, metiloleat, su sisteminin değişen kosurfactant a göre faz diyagramı..... 35
Şekil 4.11. 25°C' de Tween60, ağırlıkça 1/1 oranında Metiloleat/Etanol, ağırlıkça 1/1 oranında 1,2-Propandiol/Su sisteminin faz diyagramı..... 36
Şekil 4.12. 25°C' de Tween60, ağırlıkça 1/1 oranında Metiloleat/Etanol, ağırlıkça 1/1 oranında 1,2-Propandiol/Su sistemin gösterimi 37

Şekil 4.13. 25°C'de Ağırlıkça 1/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik grafiği 40
Şekil 4.14. 25°C'de Ağırlıkça 1/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre log iletkenlik grafiği 40
Şekil 4.15. 25°C'de Ağırlıkça 1/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik grafiği 41
Şekil 4.16. 1/1 surfaktan/yağ fazında su ilavesi ile değişen iletkenlik değerleri 41
Şekil 4.17. 25°C'de Ağırlıkça 3/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik grafiği 43
Şekil 4.18. 25°C'de Ağırlıkça 3/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre log iletkenlik grafiği 43
Şekil 4.19. 25°C'de Ağırlıkça 3/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik grafiği 44
Şekil 4.20. 3/1 surfaktan/yağ fazına su ilavesi ile değişen litkenlik değerleri 44
Şekil 4.21. Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propendiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N50 seyreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri 45
Şekil 4.22. Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N75 seyreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri 46
Şekil 4.23. Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2 Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminden N65 seyreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri 47
Şekil 4.24. 25°C'de Tween 60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N65 seyreltme eğrisi boyunca yüzey gerilimi ölçümleri 49
Şekil 4.25. 25°C'de Tween 60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N75 seyreltme eğrisi boyunca yüzey gerilimi ölçümleri 50

Şekil 4.26. 25°C de Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), Su/1-2Propandiol ağırlıkça (1/1) sisteminde N65 Seyreltme eğrisi boyunca viskozite ve yoğunluk ölçümleri 52

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de çözünürleştirme limitleri..... 26
Tablo 4.2. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfactant oranı 1/1' de çözünürleştirme limitleri..... 27
Tablo 4.3. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 2/1' de çözünürleştirme limitleri..... 28
Tablo 4.4. 25°C de Tween 60, Propanol, Metiloleat ve Su sisteminin değişen ağırlıkça Surfaktan/Kosurfaktan oranlarına göre monofazik bölge yüzdeleri..... 29
Tablo 4.5. 25°C' de Tween60, 2-propanol, metiloleat, su sisteminde ağırlıkça surfactan/kosurfactan oranı 1/2'de çözünürleştirme limitleri 30
Tablo 4.6. 25°C de Tween 60, kosurfaktan, metiloleat ve su sisteminde değişen kosurfaktan'a göre monofazik bölge yüzdeleri 31
Tablo 4.7. 25°C' de Tween60, bütanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de çözünürleştirme limitleri..... 32
Tablo 4.8. 25°C' de Tween60, 1-pentanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de çözünürleştirme limitleri..... 33
Tablo 4.9. 25°C' de Tween60, Etanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de çözünürleştirme limitleri..... 34
Tablo 4.10. 25°C'de Tween60, kosurfaktan, metiloleat, su sisteminin değişen kosurfactant a göre monofazik bölge yüzdeleri..... 35
Tablo 4.11. 25°C' de Tween60, ağırlıkça 1/1 oranında Metiloleat/Etanol, ağırlıkça 1/1 oranında 1,2-Propandiol/Su sisteminde çözünürleştirme limitleri 36
Tablo 4.12. 25°C'de Ağırlıkça 1/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik değerleri 39
Tablo 4.13. 25°C'de Ağırlıkça 3/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik değerleri 42
Tablo 4.14. Tween60, Metiloleat/Etanol, 1-2Propendiol/Su sisteminde N50 seyreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri..... 45

Tablo 4.15. Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N75 seğreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri 46
Tablo 4.16. Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2 Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminden N65 seyreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri..... 47
Tablo 4.17. 25°C'de Tween 60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N65 seyreltme eğrisi boyunca yüzey gerilimi ölçümleri 49
Tablo 4.18. 25°C'de Tween 60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N75 seyreltme eğrisi boyunca yüzey gerilimi ölçümleri 50
Tablo 4.19. 25°C de Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), Su/1-2Propandiol ağırlıkça (1/1) sisteminde N65 Seyreltme eğrisi boyunca viskozite ve yoğunluk ölçümleri 52

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Birçok gıda ürününde su ve yağın bulunması emülsiyonların bilimsel ve teknolojik acıdan incelenmesini gerektirir. Bir emülsiyonda 0.1-10 μm yarıçaplı su yâda yağ damlacıkları su/yağ ara yüzeyine yerleşen surfaktanları kararlaştırılır. Gıda üzerinde bu surfaktanlar monogliseridler, fosfolipidler, proteinler ya da gıda katkı maddesi olarak kullanılması onaylanan diğer maddeler olabilir. Emülsiyonlar termodinamik bakımdan kararsız olduklarından emülsiyonlara karşı mikroemülsiyonların üstünlükleri özellikle bu bakımdan önem taşır. Emülsiyonlar gibi mikroemülsiyonlarda su/yağ ara yüzeyinde surfaktan ve kosurfaktan olarak nitelendirilen kısa hidrokarbon zincirli alkol moleküllerinin bulunduğu su yâda yağ damlacıklarından oluşur. Bununla beraber, mikroemülsiyonlar termodinamik bakımdan kararlı homojen, saydam monodispers sistemlerdir [1]. Mikroemülsiyonların termodinamik bakımdan kararlılığı sistemi oluşturan bileşenlerin birleşme, sıcaklık ve basınç gibi fiziksel koşullarına bağlıdır. Mikroemülsiyonların hangi koşullarda oluştuğunu belirleye bilmek için onların faz diyagramlarının incelenmesi gerekir.

Mikroemülsiyonların istemli oluşum, saydamlık, düşük viskozite, termodinamik kararlılık ve yüksek çözünürleştirme kapasitesi gibi fizikokimyasal özellikleri yüzünden gıda ürünlerinde formüllendirilmesinde gittikçe artan oranda mikroemülsiyonlar tercih edilmektedir [2,3]. Vitaminler, tatlandırıcılar gibi lipofilik ve hidrofilik katkı maddelerinin büyük ölçüde çözündürülebilmesi ve bunların istenmeyen bozunma reaksiyonlarından korunabilmeleri mikroemülsiyon sistemi içerisinde bulunan bileşen olarak yer almaları ile sağlanabilir.

Gıda ürünlerinin karmaşık yapıda olması ve tümünün gıda maddesi olarak kullanımına izin verilen bileşen olması gerektiğinden gıda mikroemülsiyonu hazırlanmasını zorlaştırır. Ayrıca, birçok gıda ürününde kullanılacak surfaktan ve/veya kosurfaktan miktarıda düşük tutulmalıdır[2].

Bilindiği gibi, yemeklik yağların sudaki mikroemülsiyonlarında (yağ/su) çöznürleştirmek zordur. Bu bakımdan bazı çalışmalarda yemeklik yağların sudaki mikroemülsiyonu hazırlanırken surfaktan ve kosurfaktan olarak gıda ürünlerinde bulnmasına izin verilmeyen maddeler kullanılmıştır[4,5].

Propilen glikol, gliserin, formamid gibi polar organik çözücüler su gibi yüksek dielektrik sabitine sahiptir ve hidrojen bağı oluşturur [6]. Bu bakımdan su yerine bu çözücüleri kullandığımızda sistemlerde mikroemülsiyon oluşabilir. Su/polioksi etilen tipi iyonik olmayan surfaktan/hidrojen sisteminde düşük surfaktan konsantrasyonunda sıcaklık arttırılırsa mikroemülsiyon yapısının suda yağın (yağ/su) yağda suyun (su/yağ) mikroemülsiyonuna dönüştüğü bilinmektedir [7]. Su ve propilen glikol ya da gliserin karışımı kullanıldığı zamanda mikroemülsiyonlarda yapısal dönüşüm ortaya çıktığı görülmüştür [8].

Mikroemülsiyonlarda yağın çözünürleştirilmesinde alkol ve polialkollerin oynadığı rolü açıklamak için beş bileşenli sistemlere dayanan mikroemülsiyonlar oluşturulmuştur [9]. Su/PG/R(+) Limonen/Etanol/Brij96 sisteminde alkol ve polialkollerin arayüzeyde oluşan surfaktan tabakasının esnekliğini ve arayüzün istemli eğriliğini değiştirmek suretiyle mikroemülsiyonun yağ çözünürleştirme kapasitesini arttırdığı saptanmıştır.

Sakkaroz monostearat (SMS), orta uzunlukta karbon zinciri olan trigliserdler (MCT), R(+)limonen, alkol ve su bileşenlerinden oluşan iyonik olmayan mikroemülsiyonun, muhtemel gıda ürünlerinin hazırlanmasında yararlanmak üzere, karakteristik özellikleri araştırılmıştır [10]. Çözünürleştirilen su miktarı alkol/yağ oranının fonksiyonu ile doğru; alkol zincir uzunluğunun artması ile de ters orantılı olarak artmıştır. Sistemin viskozitesi çözünürleştirilen su miktarının artması ile azalırken elektiriksel iletkenliği su miktarının fonksiyonu olarak azalmıştır

Bu çalışmada etoksilendirilmiş sorbutan esterleri gibi gıda ürünlerinde katkı maddesi olarak kullanılmasına izin verilen surfaktanlarla gıda mikroemülsiyonlarının hazırlanması ve bu şekilde oluşturulan mikroemülsiyonların faz diyagramları, çözünürleştirilme limitleri, elektriksel iletkenliği, viskozitesi gibi karakteristik özellikleri incelenenek yapılar hakkında bilgi edinilmesi amaçlanmıştır.

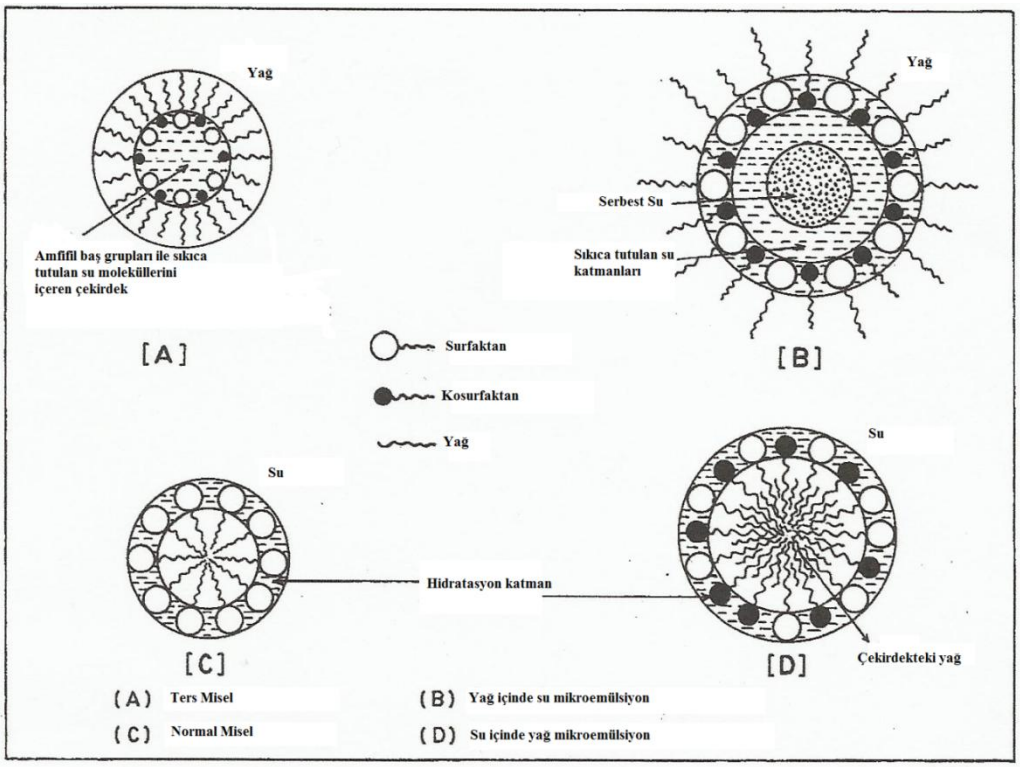
BÖLÜM 2

KURUMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Yapısı, dinamiği ve mikroemülsiyonlarının faz davranışları fizikokimyasal olarak eşsizdir ve onların oluşum temelinin anlaşılması için maddenin fiziksel durumu, bunların muhtemel kullanım referansları ile iç etkileşim ve kararlılık gibi özeliklerin araştırma gerekiyor. Mikroemülsiyonların dinamik ve faz davranışlarının yapısal özellikleri ayrıntılı olarak sunulmuştur.

Mikroemülsiyonlar [11] potansiyel akış ve gelecekteki uygulama şansı olarak bölümlere ayrılan sıvılardır. Bunlar, saf ya da karışık amfifiller tarafından stabilize 'yağ içinde su' ya da 'su içinde yağ' ya dispersiyonlarıdır, son söylenen anlamlı kendi arayüzey adsorpsiyon yoluyla yağ-su ara yüzey geriliminin düşürülmesi için gereklidir, bu şekilde yüzey oluşumu ile bağlantılı dispersiyonun ilgili pozitif serbest enerji farkını en aza indirmeye yardımcıdır [12]. Elde edilen mikroemülsiyonlar izotropiktir, normalde düşük viskoziteli ve termodinamik olarak kararlı dispersiyonlar uzun bir raf ömrüne sahiptir [13]. Bunların, ortalama tanecik boyutu 5-100 nm aralığında değişebilir; doğada polidispers edilir ve polidispersite azalan parçacık boyutu ile azalmaktadır. Mikroemülsiyonlar, fizikokimyasal olarak makroemulsiyonlarla karşılaştırılmıştır, ikinci durumda, parçacık boyutu çok daha büyüktür, şeffaflık yoktur, stabilite kısa ve kullanım sınırlıdır. Ara sıra homojenizasyon-çalkalama makroemülsiyonları kırılmadan engellemek için gereklidir. Mikroemülsiyonlar, çok az enerji sarfiyatı ile oluşur ve böylece termodinamik olarak kararlı olabilir, kinetik olarak kararlıdır. Su, amfifil ve yağı doğru bileşiminin karışımı kendiliğinden bir mikroemülsiyonu oluşturucu kendisi homojenize edebilir.

Su-yağ mikroemülsiyonu topolojil olarak ters misellere benzer [14]; bunların açıklaması 'mikro-havuz' olarak adlandırılan özünde serbest suyun kullanılabilirliğine dayanmaktadır. Bulunan suyun immobilizasyon ile sert bir iç mekân elde bileşimler, amfifil polar başları ve karşı iyonların hidrasyon yoluyla 'ters miseller' adlandırılır: amphiphile baş grupları ve karşı iyonların hidrasyon gereksinimlerini karşıladıktan sonra özünde hareketli veya serbest su olan kompozisyonlara 'Mikroemülsiyonlar' denir. Ters miseller büyüklüğü bu nedenle normal olarak 5 nm dâhilinde kısıtlanır; 5 nm daha küçük yetişkin bir boyutu mikroemülsiyon için durum değiştirir. Durumunun böyle bir boyut bağımlı değişiklik yağ-su dağılımlar için geçerli olmayabilir havuzda çözücü bağımlı bağlı ve serbest yağ ters miseller gibi en az fizikokimyasal öneme sahip olduğu; Elbette normal miseller yağ tüketmesi ve y/s mikroemülsiyonunun sonuçlanan boyutu büyüyebilir. Ters miseller ve mikroemülsiyonlar resimsel temsilleri Şekil 2.l'de verilmiştir.



Şekil 2.1. Ters miseller ve mikroemülsiyonlarının resimli temsilleri.

Mikroemülsiyon oluşumunda kullanılan amfifil doğası ve bileşimi açıklamak için önemlidir. Belli bir oranda, kosurfaktanı ile karıştırılmış surfaktan uygundur ve

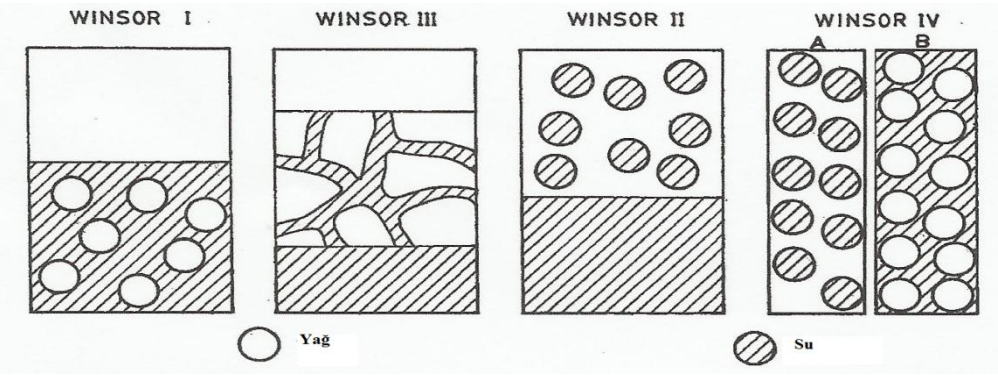
düşük alkanoller, aminler avantajlı olarak bu amaç için kullanılabilecektir. Su ve yağ arasındaki arayüzde onların varlığı esneklik kazandırdığı düşünülmektedir, ek olarak enerjik dispersiyon tercih edilen bükme kolaydır yüzeye neden olan yüzey gerilimini düşürür.

2.1. Faz Davranışı

Su-amfifil-yağ üçlü karışımları ya da su-sürfaktan-kosürfaktanı-yağ açık dörtlü karışımları özenle Winsor tarafından tarif edilmiştir farklı karakteristik faz belirtiler olabilir [15]. Ilgili karma sistemler esas olarak dört kategoriye ayrılır:

1. esas olarak yağ ile temas halinde su içinde yağ (y/s) dispersiyonu (Winsor I)
2. esas olarak su ile temas halinde yağ içinde su (s/y) dispersiyonu (Winsor II)
3. y/s veya s/y dağılımları yağ ve su ile ayrı ayrı temaslarda karışık durumda aynı etki alanında aynı anda mevcut olan (Winsor III) ; ve
4. Başka bir dağılım fazı ile temas halinde ya da y/s veya s/y olmayan bir homojen tek fazlı (Winsor IV)

Bileşenlerin oranını ayarlayarak, farklı sınıflar arasında ara çevrim sağlanabilir. Bu Winsor sınıflandırma beşinci kategori oluşturan bir uzantısı olarak kabul edilebilir. Yukarıdaki açıklama hali ile ilgili bileşik bir bakış Şekil 2.2'de gösterilmiştir.



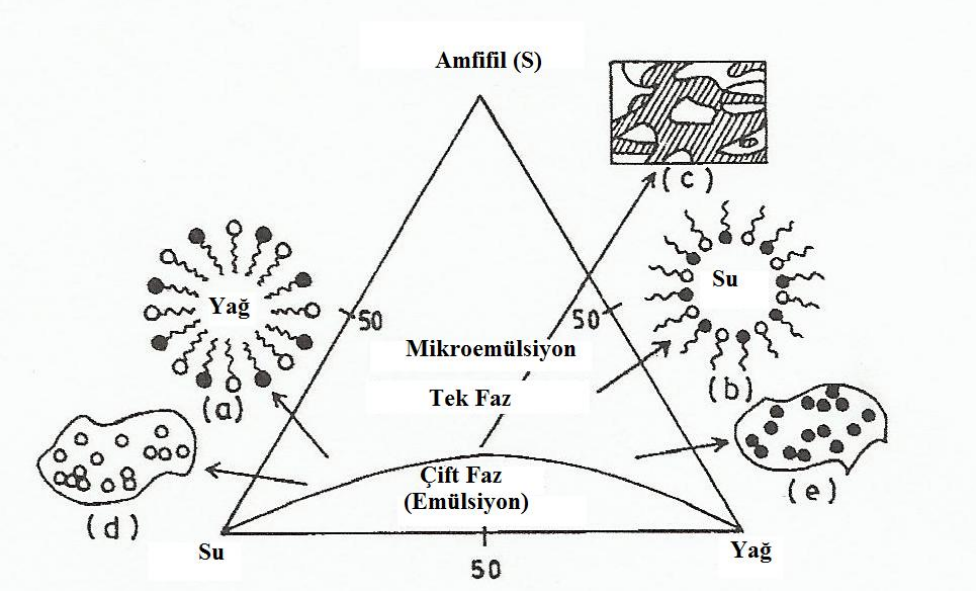
Şekil 2.2. Su amfifil yağ karışımları için farklı faz oluşturma durumları

Üçlü ve dörtlü mikroemülsiyon oluşturan kombinasyonların davranışları faz oluşturan bir dizi faktöre bağlı olduğunu ortaya koymuştur[16], örneğin, polar ortam tipleri, yağlar, amfifiller, katkı maddesinin varlığı, sıcaklık, basınç, vs. Fazların kapsamı ve içyapısı açıkça daha önce bahsedilen iç ve dış faktörler tarafından etkilenmektedir [17]. Dağılmış halde her iki küresel ve küresel olmayan şekillerini meydana getiren, zincirleri, ince tabakalı, mezofaz, sıvı kristalin durumları gibi bir araya gelebilir. Genellikle çeşitli kararlı jelleri de oluşturulur. Agregasyonunun yüksek durumları mikroemülsiyona gerçek durumundan ayrı gidenler vardır.

2.2. Mikroemülsiyon Yapısı

Mikroemülsiyon içyapısı karmaşık ve çeşitli olabilir [18]. Bu fizikokimyasal, su ilave alt tarafında olduğu anlaşılmaktadır dağılımını artırmak için amphiphile gereksinimi düşük olduğunu ve ortalama amphiphile-kaplanmış su nanodroplets bir küresel dağılım yağ süreklilik bulunması (Winsor III). Bu durum, yağ, düşük bir oranı ve su oranı yüksek olan bileşimler için tersine döner. (Winsor I). Artan dağıtıcı madde konsantrasyonu birlikte küresel şeklinin bozulması ile artan damlacık boyutu ile biter; su ve yağ benzer oranlarda, yağ ve su hem de düzensiz dağılımları, aynı anda mevcut olabilir. Bu sünger benzeri bir rastgele ağ olarak kabul edilir "iki fazın bir arada bulunduğu durum (bicontinuous) " denir.

Şekil 2.3'te bir mikroemülsiyon sisteminin bileşim bağlı iç yapılarının ana hatları görüntülenmiştir. Bileşenleri su ve mikroemülsiyon içinde, amfifillerden kendini difüzyon katsayıları yapısal bilgi için ölçülmüştür. Difüzyon katsayıları artan amfifil ve su içeriği ile geliştirmek için gözlenmiştir. Bu türlerin difüzyon hızlı olur, üzerinden bicontinuous yapı veya yumuşak parçacık arayüzü da göstermektedir.



Şekil 2.3. Muhtemel interal yapıları gösteren kapsamlı bir üçlü faz diyagramı; (a) y/s mikroemülsiyonu, (b) s/y mikroemulsiyonu, (c) bicontinuous dağılım, (d) izole edilmiş agregasyon y/s dağılımı, (e) izole edilmiş agregasyon s/y dağılımı

Başka bir şekilde izole küresel dispersiyonların agregasyonunu veya kümeleme gösterebilir [19] bir eşik dağıtıcı konsantre edildikten sonra hem de yüksek bir sıcaklıkta. Bu percolative hazırlıklarına özel önem taşır. Hem düzenli ve düzensiz kümeler oluşturulabilir. Bunların önemi s/y mikroemülsiyonlar için bir eşik sıcaklık veya damla yoğunlaştırmadan sonra iletkenlik ve viskozitenin süzülmeye açıklayan bir öneme sahiptir. Bicontinuous yapısı ve kümeleme olgusu kolloidal agregasyonların öngörülen 'fraktallerinden' fiziksel bir görünüme sahip olabilir[20].

2.2.1. Yapısal Modeller

Bu önerilen çok yapısal modelleri arasında, Bir katmanlı yapı şeklinde, su, amfifil ve hidrokarbon alternatif tabakalar Shinoda ve arkadaşları tarafından kabul edilmiştir[21], oysa Tamlon ve Prager [22] rastgele sert hidrofobik ve hidrofilik çokyüzlülerin düzenlenmiş önerdi. Değişik eğriliğe sahip rasgele bir yapı Friberg ve arkadaşları tarafından önerilmiştir[23]. Lindman ve arkadaşları [24] ince tabakalı bir

sıvı kristal veya bir misel olarak bir sert ve iyi tanımlanmış bir arayüzü önermişlerdir. Tipik bir mikroemülsiyon aggregate boyut ve şekil olarak bir polidispersiteye sahiptir; agregatların boyutu ve şekli çok hızlı bir şekilde değiştirebilir ve hidrofilik-hidrofobik arayüzü nispeten düşük düzeni sağlar.

2.2.2. Yapı Belirlenmesinde kullanılan teknikler

Mikroemülsiyonun içyapısının aydınlatılması, önemli olmasına rağmen, çok karmaşık olabilir ve gelişmiş fiziksel teknikler, bu amaç için gereklidir. Küçük açılı X-ışını saçılması (SAXS), küçük açılı nötron saçılımı (SANS), dinamik ışık saçılımı (DLS), transmisyon elektron mikroskopisi (TEM), nükleer manyetik rezonans (NMR), yöntemleri, son iki yıl içinde artan kullanımı olmuştur. Diğer yöntemler, örneğin, iletkenlik, viskozite, ultrasonik interferometre, ultrasonik absorpsiyon, dielektrik geçirgenliği, ısıl iletkenlik, geçici elektrik çift kırılma, kızıl ötesi spektroskopi, kalorimetri gibi mikroemülsiyonlarının iç fizikokimyasal durumlarını anlamak için sık sık kullanımı da vardır. Mikroemülsiyonlarının yapısının açıklanması için kullanılan tüm yöntemler SANS, SAXS, DLS, TEM ve NMR yöntemleri en önemlisi ve onlar mikroemülsiyon yapısı üzerinde birden fazla veri elde edebilirsiniz.

2.2.2.1. SANS ve SAXS Yöntemleri

Saçılma teknikleri olarak, örnekteki tüm noktaları, belirli bir açıda saçılan dalgaların daha sonra numune içindeki tüm bağıntının bir görüntü yeniden dönüştürülmüş bir girişim deseni, bir nokta üretmek için birbirine etkileyebilir. Yapısal bilgi için, deneyler agregaların boyutları ile karşılaştırılabilir bir ölçekte mesafeleri ölçmek tasarlanmalıdır. Miseller ve mikroemülsiyonlar, bu kârlı düşük açılarda ölçümleri saçılım türler hakkında bilgi elde etmek için yeterli bir girişim üretmek nötron ve X-ışını radyasyonu kullanımı ile elde edilebilir. Küçük açılı saçılma yönteminde ölçülen yoğunluklu dağıtıcılardan sayısı yoğunluğu ile ilişkilidir, parçacık boyutu ve

yapısal korelasyon hakkında bilgi elde etmek için parçalar arası form faktörü, sağlanmakta ve yapı etken.

Böylece, SANS ve SAXS sistemlerini çalışmak için güçlü deneysel teknikleri vardır statik yapıları, etkileşimleri, vb. Seçenek göz önüne alındığında, SANS sabit bir varyasyon yönteminden elde edilen ayrıntılı yapısal bilgi sağlamak için tercih edilen bir yöntem haline gelir. Koloidal boyutların bütün aralığı boyunca (1-100nm) yöntem, partikül boyutu ve etkileşiminin belirlenmesi için benzersizdir. Mikroemülsiyonların SANS verilerinin analizi, damlacık boyutunun polidispersite, şekil ve dalgalanma gösterme yeteneğine sahiptir. Yoğunluk dalgalanmaları ve izotermal sıkıştırılabilirliğin korelasyon uzunluğunda ile ilgili bilgiler de SANS ölçümler elde edilebilir. Oransal kırılma analizide yapılabilir.

SAXS yöntemi, iyonik olmayan sürfaktanın dört ve altı molekülü başına 100 SDS molekülleri ihtiva eden suda-pentaetilen glikol dodesil eter-dekan sistemde uygulanmıştır. [25]. Artan yük yoğunluğu ile misel küp ve heksagonal fazlar düşük hacim fraksiyonları için kristalize. Daha yüksek sıcaklıkta, hekzagonal ters ve misel fazlar olup onun yokluğunda SDS mevcudiyetinde meydana ters. Iyonik olmayan sürfaktanın kesit alanı, karışık sürfaktan bileşimin bağımsız olduğu bulunmuştur. SAXS yöntemi Regav ve arkadaşlarına göre[26] su octaethylene glikol mono n-dodesil eter-n-pentanol-dodekan sistem uygulanan yapıları farklı ortaya koymuştur; küreler, ince tabakalı, sıvı kristaller, sürfaktan yığınları, yağ ve su gibi rastgele alanı, yönlendirilmiş.

2.2.2.2. DLS yöntemi

Boyutu belirleme ile birlikte, DLS mikroemülsiyonun damlacıkların geçiş yayılma katsayısının ölçülmesi için iyi bir yöntemdir, ve konsantre dispersiyonlar araştırılmasında kullanışlıdır[27]. Işık demetinin tutarlı bir ışını, Brown hareketi ile kolloidal parçacıkları ile etkileşim zaman, yoğunluk korelasyon fonksiyonu saçılma partiküllerin geçiş yayılma katsayısı ve bu nedenle Stokes-Einstein denkleme göre

hidrodinamik yarıçapı hakkında bilgi sağlar. Uygun bir ayrık damlacıkların yanı sıra kümeleri karakterize çünkü difüzyon katsayısı difüzyon katsayısı daha genel bir şekilde 'korelasyon uzunluğu' adında bir parametre ile ilgili olabilir, parçacık arası etkileşimleri tahmin için bir kapsam sağlar. DLS ait yöntem böylece parçacık boyutuna analiz potansiyel önem kazanmış ve mikroemülsiyonların fiziksel özelliklere ilgili gelmiştir.

2.2.2.3. TEM Yöntemi

TEM teknik kısıtlı ama potansiyel olarak dağıtıcı bileşimi ve konsantrasyonunun çeşitli koşullar altında mikroemülsiyonların mikroyapısı anlaşılması kullanılmıştır[28]. TEM tekniğinde doğrudan görüntüleme yöntemi başarılı bir şekilde cam mikroemülsiyonunun oluşturulması için ilk kez uygulanmıştır. Jahn ve Strey [29] tarafından kullanılan dondurularak kırılmış elektron mikroskobu (FFEM) kırılma vakum içinde yapıldı ve gölgeleme Ta-W buhar ile yapıldığı özel söz arasında olabilir. Su-n-oktan-n-dodesil pentaetilen glikol için, bu yapı su-yağ oranına sahip sistemik olarak değiştirilebilir; kıyaslanabilir su ve yağ içeriği de, bir bicontinuous iç içe, su ve yağ zengini etki karşılıklı kesintili yapısının ilk doğrudan gösteri olarak kabul edilebilir gösterildi. FFEM SANS deneyler bazında diğer su yağ içinde damlacıklarının öneri ile uyum içinde, D_2O-n-dekan-AOT sistem üretilen resimlere uygulanır.

2.2.2.4. NMR Yöntemi

Moleküler spin fiziksel özelliklerine göre NMR spektroskopisi çözeltide sürfaktan ve kendi kendine organize sistemlerini incelemek için çok güçlü bir yöntem olduğunu. Bu serbestlik moleküler derecelerini incelemek için bir yol sağlar. Yöntem, misel özelliklerini belirlemek için uygulanmıştır (kritik misel konsantrasyonu (KMK), agregasyon numarası, karşı iyon bağlayıcı, agrega, şekil, boyut ve hidrasyon, çözelti yapısı, çözünme dengeleri vb.

Ters miselleri ve mikroemülsiyonları oluşturan türlerin kendinden difüzyon katsayısı, olanakları anlaşılabilir; su, yağ ve amfifil. NMR yöntemin avantajı, iki-ya da üç-faz karakteristikleri mikrometre ölçekte tek fazlı etki ile izlenebilir olmasıdır. Ayrıca anizotropi derecesi ve uzun menzilli süreksizliklerin veya sürekliliklerin varlığını bulmaya yardımcı olur.

Yüksek çözünürlüklü ^{1}H, ^{2}H ve ^{13}C NMR teknikleri, moleküller arası etkileşim ve non-iyonik ve anyonik amfifil destekli mikroemülsiyonların yapısal yeniden düzenlenmesini kullanılarak araştırılmıştır[30]. Teknik doğrudan mono-ve poli doğasını ortaya yanı sıra, parçacık olabilir anizotropi.

Mikroemülsiyon sistemleri için FT-NMR yöntemi ile bileşenlerin kendinden difüzyon çalışmalarda yaygın olarak kullanılmaktadır[31], damlacıkları ile sınırlı bileşenlerin makroskopik kendinden difüzyon damlacıklarının bu olacak ve düşük nerede. Kendinden difüzyon (difüzyon sabiti D) özellikleri aşağıdaki farklılıkları olabilir:

1. s/y sistemi: $D_{su} << D_{yağ}$ ve $D_{amp} \approx D_{su} \approx D_{damla}$
2. y/s sistemi: $D_{yağ} << D_{yağ}$ ve $D_{amp} \approx D_{yağ} \approx D_{damla}$
3. bicontinuous durum: D_{su} ve $D_{yağ}$ her ikiside daha yüksek fakat D_{amp} düşük çünkü büyük agregatlar var

2.2.2.5. Diğer Yöntemler

Daha önce tarif edilen yöntemlerin, diğer yöntemlerle, örneğin, viskozite, iletkenlik, ısıl iletkenlik, dielektrik geçirgenlik, elektroforetik çift kırınım, ultrasonik interferometre, ultrasonik absorpsiyon ek olarak, temel olarak mikroemülsiyonlar dinamiğini çalışmak için kullanılan, ancak, aynı zamanda iç mikroyapısı lehine aydınlatabilir.

Koper ve arkadaşları [32] yağ sürekli su-AOT-isooktan mikroemülsiyonlarının toplanmasının davranışlarını anlamak için dielektrik geçirgenlik, düşük kayma viskozitesi ve elektroforetik çiftkırılım yöntemleri kullandı. Düşük konsantrasyonlarda dağılım, bu gibi agrega zincir oluşturmak için

damlacıkları gözlenen ve bağlanma entalpi damlacık boyutuna bağlı olmuştur doğrusal. Düşük damlacık hacim oranı bölgesinde, toplama olgusu güçlü sıcaklığa bağlıdır. Dielektrik geçirgenlik ve viskozite ile yapısal çalışmalar da geçmişte yapıldı [33]. Su-AOT-CCl_4 sulandırılmış s/y mikroemülsiyonların Lalanne ve arkadaşalrı [34] viskozite ve ısıl iletkenlik çalışmaları var katı zayıf etkileşim küresel damlacıkları saptandı..

Süperkritik koşullar altında su-AOT-etan mikroemülsiyon yapısı yüksek basınç FT-IR spektroskopisi kullanılarak Ikushima ve arkadaşları [35] tarafından incelenmiştir. Sistem basıncı(P), sıcaklık(T) ve ω bağlı olarak tek bir faz değiştirmemesi için gerekli olduğu bulunmuştur. AOT molekülleri tarafından çözülür, su moleküllerinin sayısı sıradan organik sıvılar bu mümkün olandan 2.5 kat daha fazla olabilir.

2.2.3. Parçacıkların Polidispersite

Lineer monomerik nanodroplets arasında analiz ve mikroemülsiyonların fizikokimyasal özelliklerini kolaylaştırır, ancak gerçekte, sistem boyutlu olan polidispers. Polidispersite dağılmış fazın parçacık boyutu miktarının azaltılması ile daraltır, bu dağılmış faz ve/veya amfifil düşük oran daha yüksek oranda üzerine damlacık boyutu içerisinde oluşan artış ile genişler. Polidispersite artan sıcaklık ile artar ve genel olarak amfifil zincir uzunluğundaki artış ile azalma gözlenmiştir. Yapısal bilgilerin kurulmasında, TRFQ yöntemi küçük damlacıklar için, eski ikincisi daha agrega polidispersitesiyle daha duyarlı DLS'den daha doğrudur. Özellikle y/s çeşidi mikroemülsiyonlar ait polidispersite çalışmaları, sık değildir[36].

2.2.4. Katkı maddeleri rolü

Bir mikroemülsiyonun mikroyapısal durumu katkı maddelerinin mevcudiyetinde etkilenebilir. Full ve Kaler [27] SANS ve DLS yöntemlerle stiren, dodesil trimetil amonyum bromür ve tuzlu su ihtiva eden polimerize edilebilir mikroemülsiyonlar incelemiş ve stiren ilavesi ile mikroemülsiyon damlacıkları şişme gözlenmiştir. Damlacıkların kendi kendine difüzyon katsayısı, ilave stiren ve tuz ilavesiyle azalma parçacık boyutunu etkileyen ancak arası damlacık etkileşimleri minimize değildi. Bu tür çalışmalar, mikroemülsiyon polimerizasyon ortamı içinde kinetik ve lateks özelliklerinin anlaşılması önemlidir. Waterpool boyutuna katkı maddeleri etkisi Pileni [37] tarafından işaret edilmiştir. ω=10 su-AOT-n-heksan ters miseller ürenin yapısal etkisi, 3 ve 5 $mol.dm^{-3}$ için üre Φ bir fonksiyonu olarak ışık saçılması (LS) ve SAXS teknikleri kullanılarak incelenmiştir.

Suarez ve arkadaşları [38] damlacık boyutu, interdroplet çekici etkileşim ve s/y mikroemülsiyonlar içinde damlacıkların arasında malzeme değişimi oranı üzerinde doğanın etkilerini polimerin moleküler ağırlığı ve konsantrasyonu incelemek için TRFQ yöntemi kullanılmıştır. Mikroemülsiyonların dispersiyonun katkı etkilenen durum ara-yüz etkileşimi yoluyla genel stabilitesini etkileyebilir; bicontinuous dispersiyonlarda davranışları gelecekteki araştırmalarda için ilginç özellikleri ve kaliteli olabilir.

Makromoleküllerin mevcudiyetinde su-AOT-izooktan mikroemülsiyonun üzerinde çalışma, Eicke ve arkadaşları [39] akışkanlık gösteren viskoz bir akış gösterebilir yumuşak yoğunlaştırılmış mikroemülsiyonun ettiği polimer ağları üretimini bildirmiştir. Viskoelastik ağların oluşumu, aynı zamanda, bu tür sistemlerin önemli bir özelliği; mikroemülsiyonun stabilite ve yapısına polimerlerin dramatik bir etkisi de ortaya çıkabilir. Sürfaktan arayüze bir polimerin adsorpsiyon doğrudan s/y mikroemülsiyon içinde sıcaklık kaynaklı damlacık küme oluşumunu etkileyen yüzey elastik modülü arttırır. Damlacık boyutundan daha büyük polimer molekülleri polimer etkilenen damlacık kümeleme neden olan mikroemülsiyonun

çözelti içinde çözündürülebilir. Suda çözünür polimer, poli(Oksietileni) içeren mikroemülsiyonun s/y sistemi. su damlacıkları içinde ara yüzeydepolimer adsorpsiyon yol açan polimer ve sürfaktan arasındaki çekici etkileşim ile tek tabaka katılıkta bir artışa neden olabilir.

2.3. Mikroemülsiyonlarda Dinamik Süreçler

Miseller ve mikroemülsiyonların oluşumu agregasyon-deaggregating işlemler bağlantılı olarak çalışan dinamik kendini organize olgulardır. Onların süreç dinamikleri, farklı evreleri arasındaki konularda değişimi sürekli olarak genel bir denge içinde sonuçlanan oluşabilir. Mikroemülsiyonların dinamikleri çalışmasında, içsel operatif olayları tanımlama ve ölçümü, araştırma, ciddi dikkat gerektiren önemli bir görevi gerektirir. Bunların stres akışı altında ve onlar aracılığıyla iyon ve moleküllerin taşıma mikroemülsiyon dinamiklerinin çalışmada potansiyel önemi de vardır. Mikroemülsiyon sistemleri içsel ve elde edilen süreçlerin kapsamlı bir sunum için, aşağıdaki metinde yer almaktadır. Ele alınan çeşitli işlemler arasında, mikroemülsiyon bileşenlerinin kendi kendine difüzyon NMR tekniği ile Mikroemülsiyon yapısı tartışma ile bağlantılı olarak bir önceki bölümde tertip adil bir derecesi ile sunulmuştur.

2.3.1. Ara yüzey filmin dinamiği

Yağ ve su arasındaki ara yüzey filmi oluşumu, kararlılık ve ayrı biçimde mikroemülsiyonların damlacıklarının veya sürekli durum yolunda önemli bir rol oynar[40]. Bu arayüz esnekliği karar vermek sürfaktanlar ve kosürfaktan değişim özelliğimizdir. Filmin esnekliği alkolün artan zincir uzunluğu ile birlikte azalır; arayüzey akışkanlık dielektrik sabitine, iletkenlik ve mikroemülsiyon sistemleri saçılma özellikleri üzerinde uygun bir etkiye sahiptir. Bunların zincir uzunlukları giderek artan sürfaktan farklı olarak alkanoller arayüzey filmde daha fazla bozukluk

tanıtmaktır. Film ve yağ ve su fazları arasındaki alkanoller değişimi filmin gözenekli ve dolayısıyla daha fazla akışkan yapar[41]. Arayüzey filmi kendiliğinden moleküller yanal olarak yaygın, değişiklik gösterir, fakat bu özellik, esas olarak filmin esnekliği özelliklerine yol göstermez sadece; yavaş difüzyon arayüzü için alkanollerin yüksek afinite ile bir bağlantı var ve dolayısıyla filmin davranış dinamikleri üzerinde bir kontrol faktörü sunuyor olabilir.

2.3.2 Damlacık füzyon Dinamiği ve ilgili davranışları

Bir mikroemülsiyon içinde dağılmış damlacıklar sürekli hareket içindedir, çarpışır ve hatta geçici olarak birleşir ve ayrışır, hem de olabilir değişken boyut ve şekle sahip kümeler meydana getirir. Yukarıdaki olaylar damlacık konsantrasyon ve tipine, ve ayrıca çevresel koşullara bağlıdır. s/y sistemleri, iletkenlik davranışı üzerinde böyle dinamikleri göze çarpar bildirim için. Füzyon işlemi uygun bir biçimde TRFQ yöntemi ile izlenebilir. Esas bileşimi ve sıcaklığına bağlı olarak iyonik amfifillerden ile oluşturulan s/y mikroemülsiyonların, bir iletkenlik davranışı, önemli bir artış gösterebilir 100- 1000-kat ve fenomen "sızma" çağrılır. Bu mikroemülsiyon viskozitesi de davranış bir sızma tür sergileyebilir ki sonraki bölümünde görülecektir, ancak iletkenlik sızma göre daha az sık görülür. Bu, y/s sistemlerde damlacıkların füzyon fenomen etkin iyonik amfifillerden itici etkileşimi ile sınırlı olduğu anlaşılmalıdır; genel olarak, damlacıklar daha yakın geliyor ama ayrılmış, fisyon-füzyon süreci en az muhtemel kalabilir.

2.3.3. Mikroemülsiyon iletkenliği

y/s, s/y bicontinuous olmakta ve mikroemülsiyonlar içinde iyonik iletkenlik önemli ölçüde farklı olabilir. Neredeyse s/y mikroemülsiyon içinde, çok düşük bicontinuous bir durumda önemli ölçüde yüksek y/s mikroemülsiyon içinde normal bir sulu ortam gibidir. İkinci olarak, su içeriği, hem de sıcaklık, iletkenlik büyüklüğü

için kontrol faktörlerdir; sızma olgusu ortaya çıkabilir. Bicontinuous mikroemülsiyon iletkenlik davranışı perkolasyon(sızma) özelliği ile karşılaştırılabilir. Aslında perkolasyon sırasında, mikroemülsiyon sistemi, bir bicontinuous benzeri aşamadan geçmesi görüntülenmiştir.

Sürfaktan-su-alkanol veya benzil alkol ya da poli ait gibi üçlü sistemler, üretebilir izotropik, su, üçlü faz diyagramı yağ köşesine kadar düşük viskoziteli çözeltiler, L-fazı olarak adlandırılır. Bu faz farklı, yapısal viskoz ve iletkenlik davranışlar sergiler.

Suyun daha düşük hacim fraksiyonu ya da çok perkolasyon eşiğin altında bir halde s/y mikroemülsiyon sistemlerinin düşük iletkenlik istatistiksel olarak yüklü damlacıklar göç ve kantitatif yük dalgalanma modeli bazında açıklanmıştır. Perkolasyon ve mekanizması için mantık sonradan sunulmuştur. Bu bağlamda, perfluoropolieter mikroemülsiyonların iletkenlik davranışları kayda değer bir ekleme olabilir. Kütle oranının yüzey aktif farklı bir yağ su içeriğinin bir fonksiyonu olarak sistemin iletkenliği artan bir y/s oranı ile daha yüksek su içeriği doğru kaydırır eğrisinde iyi şekilli maksimum göstermiştir. Sürfaktan ile suyun sabit bir kütle oranında su içeriğinin bir fonksiyonu olarak iletkenlik keskin bir artış ve kapalı düzeyde bir eğilim sergilemiştir. Gözlenen iletkenliği artış yük dalgalanma modeli veya perkolasyon modeli tarafından da hesaba mümkün değildir. Bu, başlangıçta eklenen su polar başları ve baş grupları olan zıt artan disosiyasyon gelen iletkenliği sonuçlarında artışı solvatlar önerilmiştir. İletkenliği maksimum su damlacığı oluşumu başlar ve daha eklenmesi kapalı topluluklar oluşturur, yani iletken iyonları iç sınırlı olan ters misellerinin. Damlacık oluşumunun başlangıcı ışık saçılımı tekniği ile teyit edilmiştir. Su üstünde bağımlı iletkenliği profili için bir çalışma modeli yazarları tarafından yapılmıştır ve kantitatif analiz denenmiştir; parametreleri, sonsuz seyreltme vb damlacık, su kısmını, yani mol ve iyonik iletkenlikleri, değerlendirilmiştir.

Ajith ve arkadaşları [42] NaCl mevcudiyetinde su-Brij35-n-propanol-alkan ve su/SDS/n-propanol/sikloheksan mikroemülsiyonlar çalışmış ve iletkenlik için daha düşük ω artan sıcaklık ile azaldığı gözlemlemişlerdir. Sıcaklık artışı ile damlacık-to-damlacık hop iyonları için zorluk düşük ω iletkenlik düşüş için önerilmiştir. Yüksek

ω olarak, yüksek sıcaklıklarda kümelerinin oluşumu bir başlangıç azalması ardından iletkenlikteki bir artış üretmiştir. Su-SDS-karışık alkanol-sikloheksan iletkenlik çalışma aynı zamanda daha düşük alkanoller ikili karışımları iki ayrı bileşen arasında orta karbon zinciri uzunluklarının alkanoller gibi davrandığı ortayaçıkmıştır. Damlacıklarının su-yağ ara yüzeyinde yaygın iki katmanlı son derece düşük hareketlilik ve yüzey iletkenliği hesapları olan sıkıştırılmış olarak kabul edilmiştir.

2.3.3.1. Iletkenlik perkolasyon

Iletkenlik perkolasyon olgusu iletken ve yalıtkan içeren bir ikili kalıntılar oluştuğu bilinmektedir. Bulunmuştur ki küresel iletkenlerin (Φ≈0.17) parçacıkları, iletkenlik artar ve daha sonra keskin seviyeleri kapalı bir eşik hacim fraksiyonu (Φ) sonra. Bu olgu 'statik perkolasyon' olarak bilinen ve kritik olarak çalışılmıştır ve analiz edilmiştir [43].

Koloidal çözelti içinde iletkenlik perkolasyon olgusu, örneğin s/y mikroemülsiyon, eşit ilginç değil daha fazlasını değildir. Aralarında yük transferi etkin bir şekilde ortaya çıkar, burada sürfaktan iyonları içeren damlacıklar, bir eşik mesafe gelir; bunlar fizikokimyasal dinamik ve şarjı transfer etmek difüzyon ile komşularını yaklaşım olabilir[44]. Bu 'dinamik perkolasyon', bir sabit termal koşul veya sıcaklıkta bir eşik hacim fraksiyonu (Φ) sonra ortaya çıkar nasıl. Bu olgu, sabit damla konsantrasyonda sıcaklığın artması ile birlikte sürdürülebilir. Sulu kısım çözünebilir tuzlarını ihtiva eden iyonik olmayan amfifillerden ile oluşturulan s/y mikroemülsiyonlarda iletkenlik perkolasyon sergileyebilir.

s/y mikroemülsiyon sistemlerinin iyi oluşturulmuş perkolasyon davranışlar sergilerler. Kökeni, doğası ve farklı percolating sistemlerinin yanı sıra, sonuçların ölçümü mekanistik davranışları bu eserler bulunabilir. [Amfifil]-[su] mol oranı, ω perkolasyon sürecinde önemli bir rol oynadığı gözlenmektedir; dispers fazın eşik hacim fraksiyonu dispers fazın hacim fraksiyonu olan iletkenlik-artış, ancak en az aşağıda ω belirli bir değere karşılık gelir.

2.3.3.2. Perkolasyon mekanizması

Bu ikisi arasında suçlamaların transferi için, damlacıklar yakın gelmek gerekir ve amphiphile zincir uzunluğu süreci için önemli bir yol gösterici faktör olduğu kabul edilmiştir. Amfifil kabuk uzunluğu ve dispers fazının hacim oranı her iki Φ_t birinin değerini belirlemektir. Sıfır kabuk uzunluğu ve hiçbir tanecik arası çekici etkileşim için, rastgele dolu sert küre modeli Φ_t =0.65 önermektedir. Kabuk hacim büyük değerler ile üst üste küreler için, Φ_t =0.35. Güçlü çekici etkileşim radikal Φ_t azalır; 0.65 ila 0.10 düşebilir. Büyük etkisi konsantrasyon dalgalanmaları maksimum olduğu yakın, kritik bir noktada oluşur[45]. Büyük kabuk uzunluğu güçlü etkileşim Φ_t artırabilir için değil, topolojisi rastgele yakın dolu olur.

2.3.4. Mikroemülsiyonların viskozitesi

Kolloidal dispersiyon temel fizikokimyasal çalışmalar arasında, viskozite ölçümleri büyük önem taşımaktadır. Bu koloidal dispersiyonların iç tutarlılığı, hem de dağılmış fazın parçacıklarının genel geometriye tedarik maddesi bilgiye ilk elden bilgi sağlayabilir. Bizim laboratuvar ve mikroemülsiyonlara viskoz davranışları başkaları tarafından gelen bildirilen sonuçlar değişken özellik ortaya koymuştur; yükseliş ve düşüş, hem de yüksek bir viskoziteye hem de görülen bileşime ve çevresel varyasyonlar bağlı olmuştur.

2.3.4.1. Viskozite ve mikroemülsiyon yapısı

Ekwall ve arkadaşları [46] viskoziteyi ve diğer fiziksel yöntemleri benimseyerek, ikili (AOT-xylene) ve üçlü (su-AOT-xylene) sistemlerde oldukça ayrıntılı bir araştırma yapmıştır. Ters tarzda misellerin büyüklüğü ve şekli gerçek viskozite ölçümlerinden kanıtladığı gibi, bileşimin su miktarına bağlı olduğu tespit edilmiştir. Bu sistemler, ışık saçılması, SANS, yüzey gerilimiyle, iletkenlik ve

viskozite ölçümleri ile karakterize edilmiştir. "Kuru" mikroemülsiyon agrega hacmi fraksiyonuna karşı ışık saçılımı sonuçları konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak viskoziteyi ölçümleri ile teyit edilmiştir. Mikroemülsiyonlar anizotropik parçacıklar ve gözlem oluşan küresel agrega oluşturduğu gösterilmiştir küresel parçacıklar oluşmaktadır sistemlerinin viskoziteyi için teorik tahminler ile iyi bir uyum içinde olduğu bulunmuştur. Bağıl viskozite değerlerindeki fark, η_{rel} parçacıkların belirgin bir şekilde daha büyük bir etkili bir hidrasyon kabuğu, yani anyonik sistemi için daha yüksek bir etkin hacmi fraksiyonu bazında açıklanmıştır. Sonuç olarak, anyonik mikroemülsiyonların saçılma özellikleri katyonik mikroemülsiyonlardan farklıdır. Bu NaCl ilavesi misellerin için küresel bir geometrik formu uyaran çözeltilerinin göreceli viskozitesini azaltmaktadır bu AOT-dekan sisteminde bulundu[47]. Elektrolitler, örneğin tuzları, HCI, NaOH, guanidyum klorür, viskozitesi hem de mikroemülsiyonlar su çözündürme kapasitesi azalmıştır. Su-yağ ara yüzeyinde ilişkili katyonları, sürfaktan doğal negatif artan eğrilik ve arayüzey sertliğini arttırmak ve karşılıklı etkileşim damlacık enerji azaltılması yolu ile damlacıkları arasındaki malzeme değişimi engellemiştir.

Rakshit ve arkadaşları [48] amfifil sabit bir ağırlık oranında bir faz bölgesi boyunca NaCl mevcudiyetinde su-SDS-propanol-siklohеksan mikroemülsiyon sistemin viskozitesini incelenmiştir. Su ilavesi ile viskozite artışı, bicontinuous yapısında su dolu kanallarına artan çapına atfedilen edilmiştir. Viskozite-[su] profilinde zirve noktasının y/s türüne s/y sistemin geçiş noktasını belirtmektedir. Onlar aynı zamanda su-Brij 35-heptan ya da nonan mikroemülsiyon sistemlerinin viskozitesinin tuzluluk tanıtımı ile arttığını bildirmişlerdir. Sistemini içeren heptan sistemin hidrofobiklik NaCl işleyişini kontrol anlamına gelmektedir tüm bileşimler de nonan sistemi ile karşılaştırıldığında, daha büyük bir artış yaşadı. Benzer bir etki, bulanıklık noktası çalışmalarda gözlenmiştir; NaCl aynı konsantrasyonlardaki heptan sistemi çok daha az ölçüde bir nonan türetilmiş mikroemülsiyonun bulut noktasını düşürür. Tuzluluk ve hidrokarbonların alkan zincir uzunluğunun karşıt etkisinin varlığı öngörülmüştür.

BÖLÜM 3

MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Tween 60 (Merck), 2-Propanol (Merck), 1-Bütanol (Merck), Etanol (Merck), 1,2-Propendiol (Merck), Hegzan (Merck), Metiloleat (Aldrich), 1-Propanol (Sigma-Aldrich), 1-Pentanol (Sigma-Aldrich)

3.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Vortex: Geni 2 marka, G-560 model karıştırıcı (sarsma gücü 120V / 60Hz)
- Terazi: Precisa XB 220A 220gr/0,0001gr
- Su banyosu: Grand Tecnical Specificatin W14, Wise Bath
- Etüv: Elektromag marka (0-240°C termostatlı)
- İletkenlik Ölçer: CDM 210
- Yoğunluk Ölçer:Anton Paar DMA 4500
- Yüzey gerilim ölçme cihazı: KSV Sigma 702
- MLW viskozimetre
- Stuart (heat-stir) manyetik karıştırıcılı ısıtıcı

3.3. Metod

3.3.1. Faz Diyagramlarının Çizilmesi

Çalışmalar 25°C sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Noniyonik surfaktan/kocsurfaktan ağırlık oranı 2 olacak şekilde hazırlanan karışım ve organik fazı (yağ fazı) değişik oranlarda yivli kapaklı tüplerde hazırlanmıştır. Her tüp vortex karıştırıcısı yardımı ile karıştırılarak termal dengeye gelmesi sağlanmıştır. Daha sonra su fazı damla damla ilave edilerek kalıcı bulanıklık elde edilinceye kadar devam edilmiştir.

3.3.2. İletkenlik Ölçümleri

Faz diyagramları çizildikten sonra diyagram üzerinde seyreltme eğrisi şeçilir, Seyreltme eğrisi üzerinde su fazı olmayan bölgeki karışım bir beher içinde hazırlanır, içerisine bir balık atılarak manyetik karıştırıcı üzerine konulur, conduktometrinin elektrotu bu karışıma daldırılır. Belirli miktarda su fazı ilave edilir, her ilave işleminden sonra homojenizasyon sağlanana kadar beklenir ve iletkenlik değeri ölçülür.

3.3.3. Yoğunluk Ölçümleri

Yoğunluk ölçümleri sabit sıcaklık 25°C de ölçülmüştür. Seğreltme eğrisi üzerinde belirlenen noktalarda bir dizi numune hazırlanır. Hazırlanan numuneler sırası ile Anton Paar DMA 4500 Density Meter cihazına verilir.

3.3.4. Viskozite Ölçümleri

Viskozite ölçümleri sabit sıcaklık 25°C de ölçülmüştür. Seyreltme eğrisi üzerinde belirlenen noktalarda bir dizi numune hazırlanır. Hazırlanan numuneler sırası ile MLW düşüş viskozimetre cihazına yerleştirilir. Cam bilyenin saf sudaki düşüşü referans alınarak sıra ile ölçümler yapılarak değerler kaydedilir.

3.3.5. Yüzey Gerilimi Ölçümleri

Yüzey gerilimi ölçümleri sabit sıcaklık 25°C de ölçülmüştür. Seğreltme eğrisi üzerinde belirlenen noktalarda bir dizi numune hazırlanır. Hazırlanan numuneler sırası ile KSV Sigma 702 cihazına verilir. Ölçüm değerleri kaydedilir.

BÖLÜM 4

DENEYLER VE SONUÇLAR

4.1. Tween 60, 1-Propanol, 2-Propanol, 1-Bütanol, 1-Pentanol, Etanol, 1,2-Propandiol, Metiloleat, Hegzan Mikroemülsiyonlarının Faz Diyagramlarının Çizilmesi

Çalışmalar 25°C sabit sıcaklıkta yapılmıştır. Tween60/1-Propanol ağırlık oranı 1/2 olarak sabit tutularak 9 adet tüpe yağ fazı olarak metiloleat eklenmiştir. Saf su ile titre edilme işleminde tüplere her damla saf su ilavesinden sonra vortexte kalıcı bulanıklık elde edilene kadar devam edilmiştir. Titre edildikten sonra sarfiyatlar kaydedilmiştir. Titrasyon işleminden sonra yüzde olarak oranları hesaplanıp üçlü faz diyagramı çizilmiştir. Mono fazik bölge oranı hesaplanmıştır. Daha sonra surfactant/kosurfactant oranı değiştirilerek deney tekrarlanmıştır. Değişen bu oranlar 1/1 ve 2/1 dir. Yapılan bu üç çalışma sonucunda hesaplanan mono fazik bölge oranlarına bakılarak %46 olarak en uygun surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2'de olduğu görülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.1-4.4 ve Şekil 4.1-4.4 olarak sunulmuştur.

Uygun surfaktan/kosurfaktan oranını belirledikten sonra kosurfaktan'ın karbon sayısındaki değişmenin mikroemülsiyon oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Kosurfaktan olarak Etanol, 1-propanol, 1-bütanol ve 1- pentanol alınarak yapılan çalışmalarda görüldüğü üzere kosurfactant'ın C sayısının optimum bir değeri olduğu görülmüştür. Üçlü faz diyagramlarından hesaplanan mono fazik bölge oranlarına bakılarak %46 olarak en uygun kosurfaktan'ın 1-propanol olduğu görülmüştür. Sonuçlar Tablo 4.7.-4.10 ve Şekil 4.7.-4.10 olarak sunulmuştur.

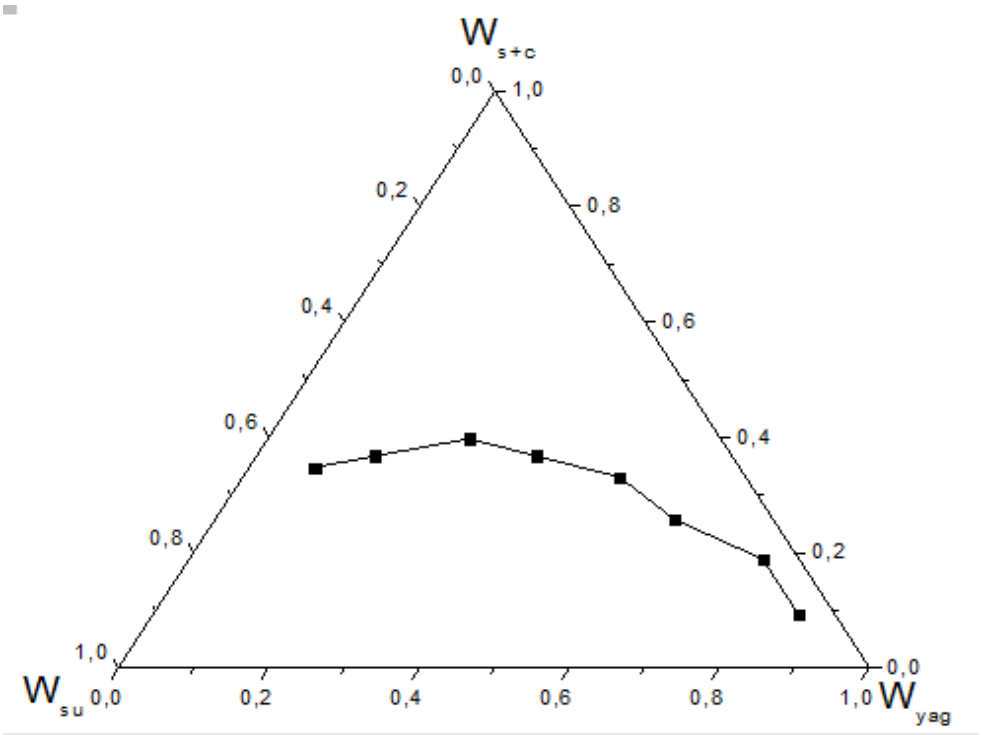
Kosurfaktan belirlendikten sonra OH grubunun yeri değiştirerek aynı çalışma 2-propanol ile tekrarlanmıştır. Deney sonucunda üçlü faz diyagramından hesaplanan mono fazik bölge yüzdelerine göre 1-propanol un %46 ile daha uygun olduğu

gözlenmiştir. 1,2-Propandiol ile yapılan çalışmada mikroemülsiyon elde edilememiştir. Sonuçlar Tablo 4.5.-4.6. ve Şekil 4.5 ve 4.6. olarak sunulmuştur.

Surfaktan olarak Tween60, yağ fazı olarak ağırlıkca 1/1 oranında Metiloleat/Etanol, su fazı olarakta ağırlıkça 1/1 Su/PG kullanılarak 11 adet tüp ile titrasyon yapılmıştır kalıcı bulanıklıktan sonra faz ayrımı gerçekleşir bu işlemden sonra üçlü faz diyagramı çizilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.11 ve Şekil 4.11 de sunulmuştur.

Tablo 4.1. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de çözünürleştirme limitleri

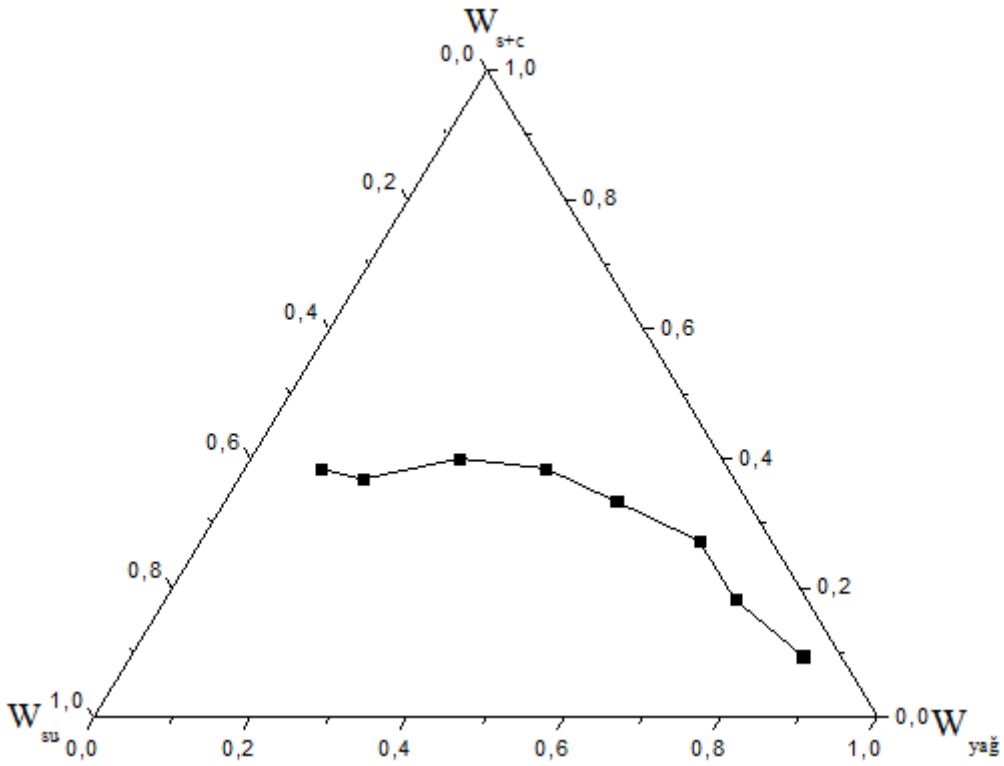
$W_{yağ}$	W_{s+c}	W_{su}
85,796	9,438	4,766
76,336	18,893	4,771
61,029	25,894	13,078
50,167	33,110	16,722
37,175	36,803	26,022
26,774	39,759	33,467
15,789	36,842	47,368
8,696	34,782	56,522



Şekil 4.1. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de faz diyagramı

Tablo 4.2. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfactant oranı 1/1' de çözünürleştirme limitleri

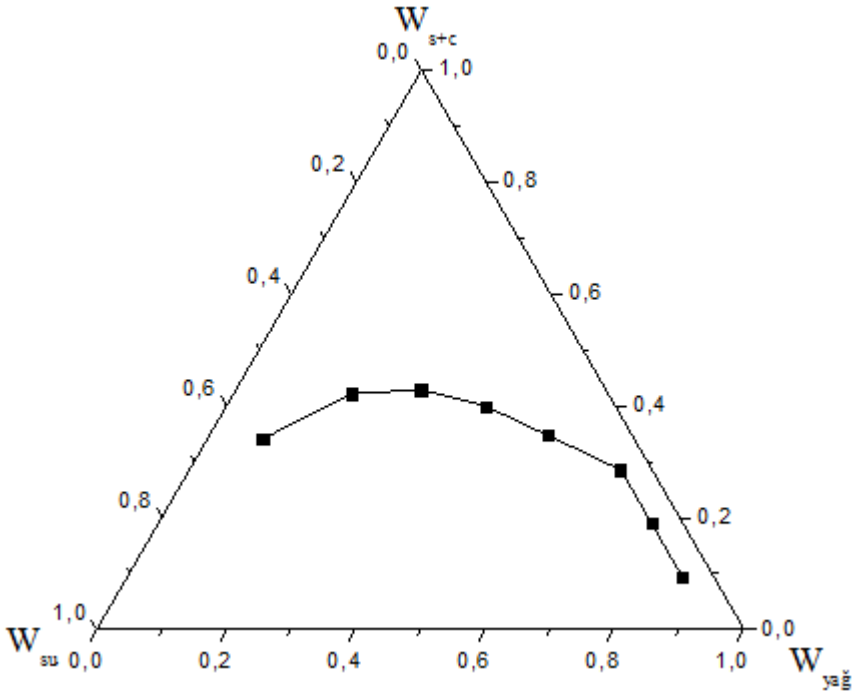
$W_{yağ}$	W_{s+c}	W_{su}
85,714	9,524	4,762
72,727	18,182	9,091
63,636	27,273	9,091
50,000	33,333	16,667
38,461	38,461	23,077
26,667	40,000	33,333
15,789	36,842	47,368
9,615	38,461	51,923



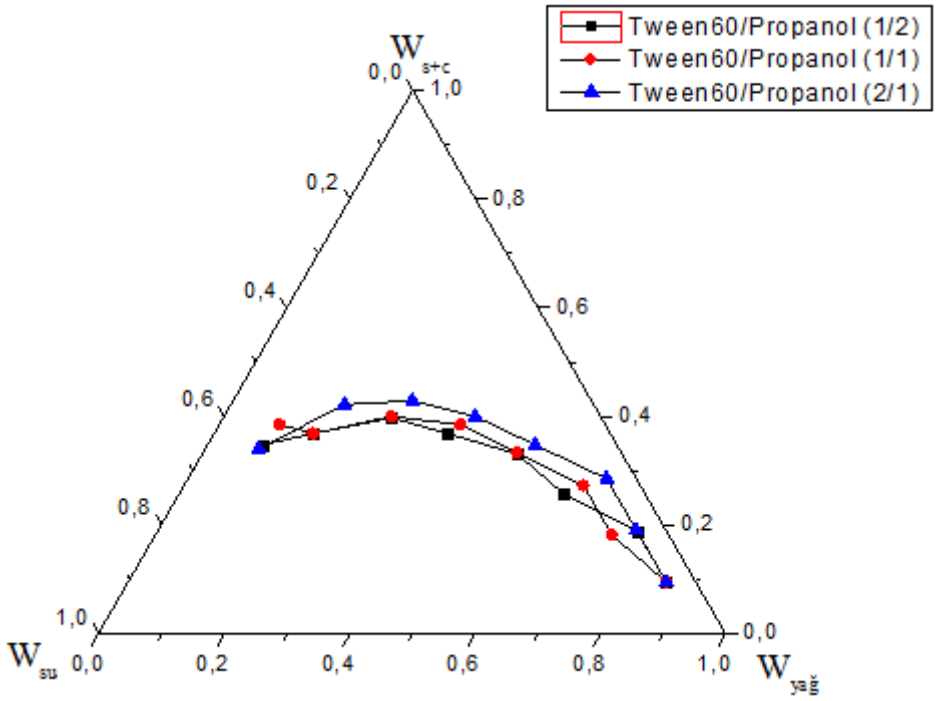
Şekil 4.2. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfactant oranı 1/1' de faz diyagramı

Tablo 4.3. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 2/1' de çözünürleştirme limitleri

$W_{yağ}$	W_{s+c}	W_{su}
85,714	9,524	4,762
76,190	19,048	4,762
66,667	28,571	4,762
52,174	34,783	13,043
40,000	40,000	20,000
28,571	42,857	28,571
18,072	42,169	39,759
8,511	34,042	57,447



Şekil 4.3. 25°C' de Tween60, 1-propanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 2/1' de faz diyagramı



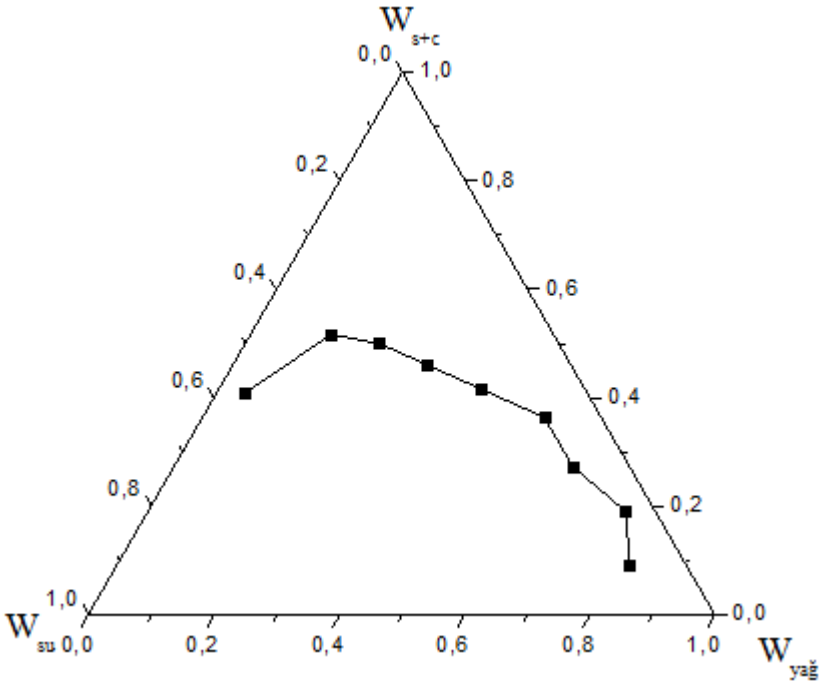
Şekil 4.4. 25°C de Tween 60, Propanol, Metiloleat ve Su sisteminin değişen ağırlıkça Tween60/Propanol (Surfaktan/Kosurfaktan) oranlarındaki faz diyagramı

Tablo 4.4. 25°C de Tween 60, Propanol, Metiloleat ve Su sisteminin değişen ağırlıkça Surfaktan/Kosurfaktan oranlarına göre monofazik bölge yüzdeleri

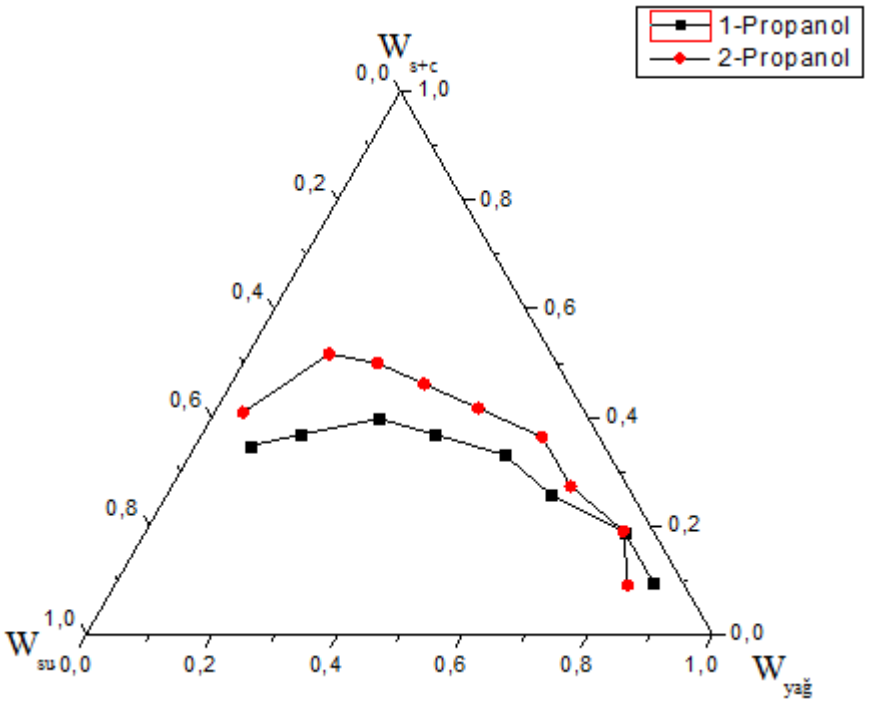
S/C	A_T
1/2	%46
1/1	%44,5
2/1	%42

Tablo 4.5. 25°C' de Tween60, 2-propanol, metiloleat, su sisteminde ağırlıkça surfactan/kosurfactan oranı 1/2'de çözünürleştirme limitleri

$W_{yağ}$	W_{s+c}	W_{su}
81,818	9,091	9,091
76,190	19,048	4,762
63,636	27,273	9,091
54,545	36,364	9,091
41,667	41,667	16,666
30,769	46,154	23,077
21,429	50,000	28,571
12,903	51,613	35,484
4,545	40,909	54,545



Şekil 4.5. 25°C' de Tween60, 2-Propanol, Metiloleat, Su sisteminin surfaktan/kosurfaktant oranı 1/2 'de faz diyagramı



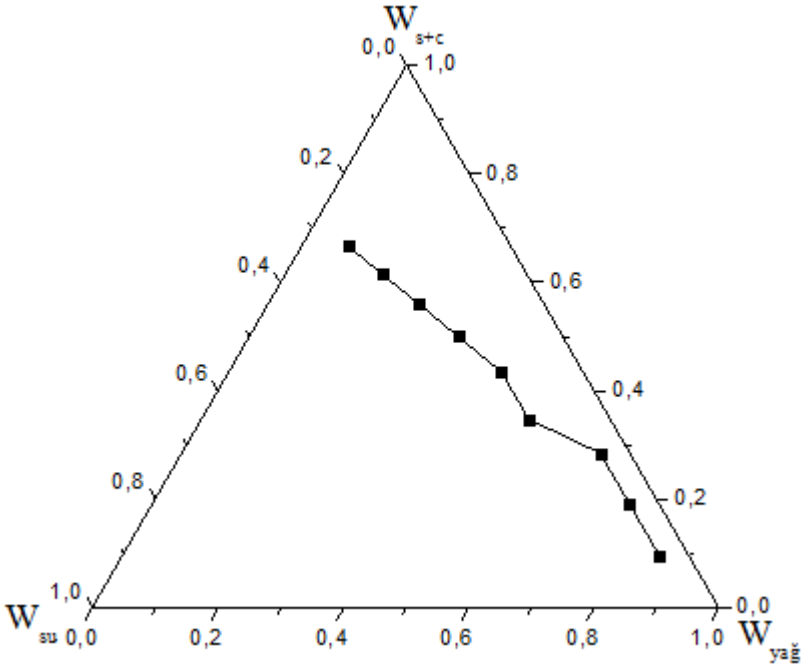
Şekil 4.6. 25°C de Tween 60, kosurfaktan, metiloleat ve su sisteminde değişen kosurfaktan'a göre faz diyagramı

Tablo 4.6. 25°C de Tween 60, kosurfaktan, metiloleat ve su sisteminde değişen kosurfaktan'a göre monofazik bölge yüzdeleri

Kosurfaktan	**A_T**
1-Propanol	%46
2-Propanol	%35.25

Tablo 4.7. 25°C' de Tween60, bütanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de çözünürleştirme limitleri

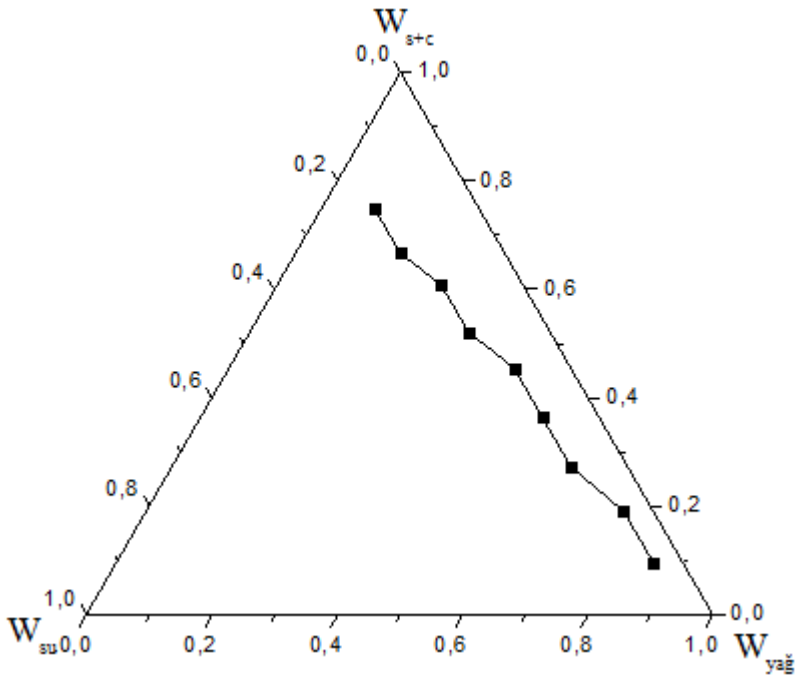
$W_{yağ}$	W_{s+c}	W_{su}
85,714	9,524	4,762
76,190	19,048	4,762
66,667	28,571	4,762
52,174	34,783	13,043
43,478	43,478	13,043
33,333	50,000	16,667
24,000	56,000	20,000
15,385	61,538	23,077
7,407	66,667	25,926



Şekil 4.7. 25°C' de Tween60, Bütanol, Metiloleat, Su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de faz diyagramı faz diyagramı

Tablo 4.8. 25°C' de Tween60, 1-pentanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de çözünürleştirme limitleri

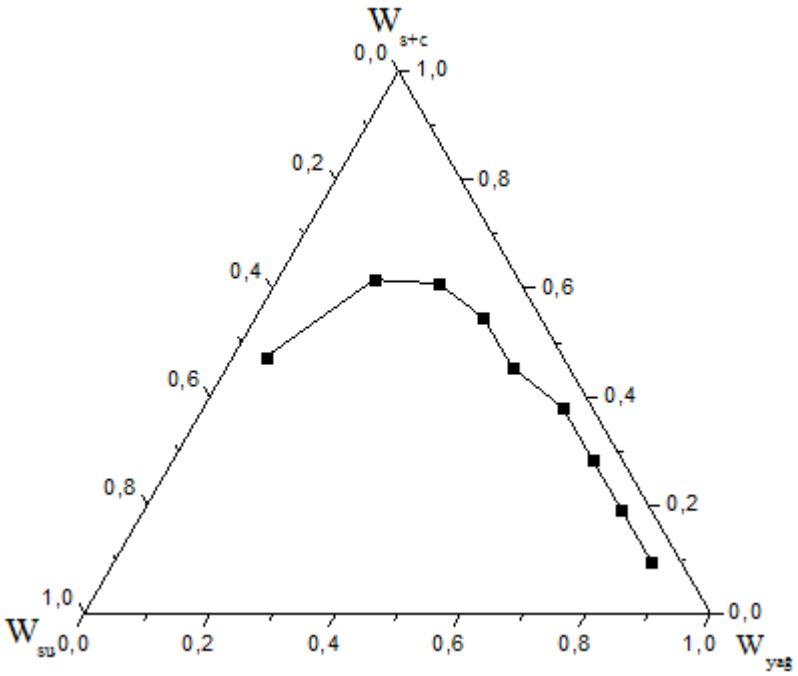
$W_{yağ}$	W_{s+c}	W_{su}
85,714	9,524	4,762
76,190	19,048	4,762
63,636	27,273	9,091
54,545	36,364	9,091
45,454	45,454	9,091
34,783	52,174	13,043
26,087	60,870	13,043
16,667	66,666	16,667
8,333	75,000	16,667



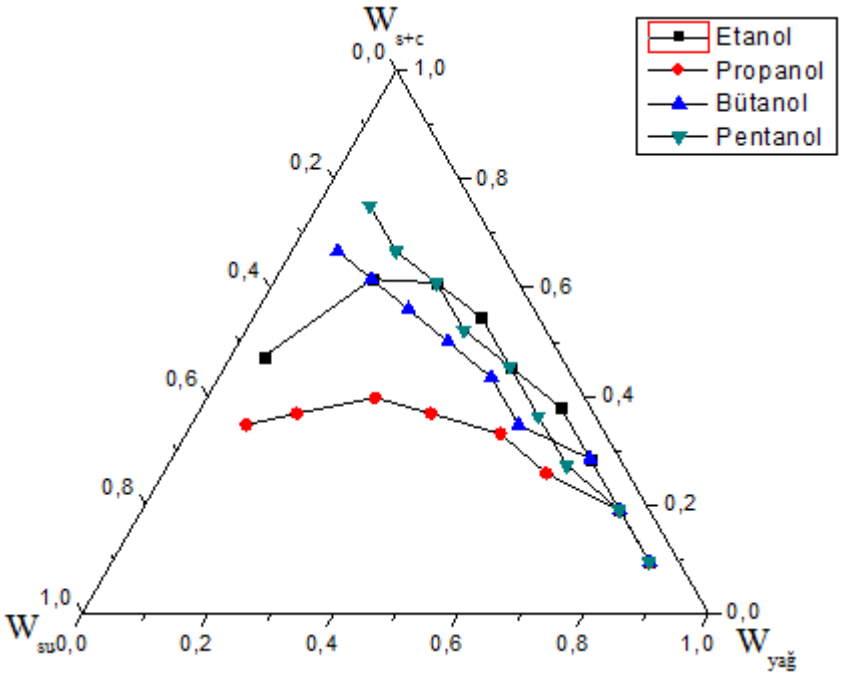
Şekil 4.8. 25°C' de Tween60, 1-Pentanol, Metiloleat, Su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de faz diyagramı

Tablo 4.9. 25°C' de Tween60, Etanol, metiloleat, su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de çözünürleştirme limitleri

$W_{yağ}$	W_{s+c}	W_{su}
85,714	9,524	4,762
76,190	19,048	4,762
66,667	28,571	4,762
57,143	38,095	4,762
45,454	45,454	9,091
36,364	54,545	9,091
26,087	60,870	13,043
15,385	61,538	23,077
5,263	47,368	47,368



Şekil 4.9. 25°C' de Tween60, Etanol, Metiloleat, Su sisteminin ağırlıkça surfaktan/kosurfaktan oranı 1/2' de faz diyagramı



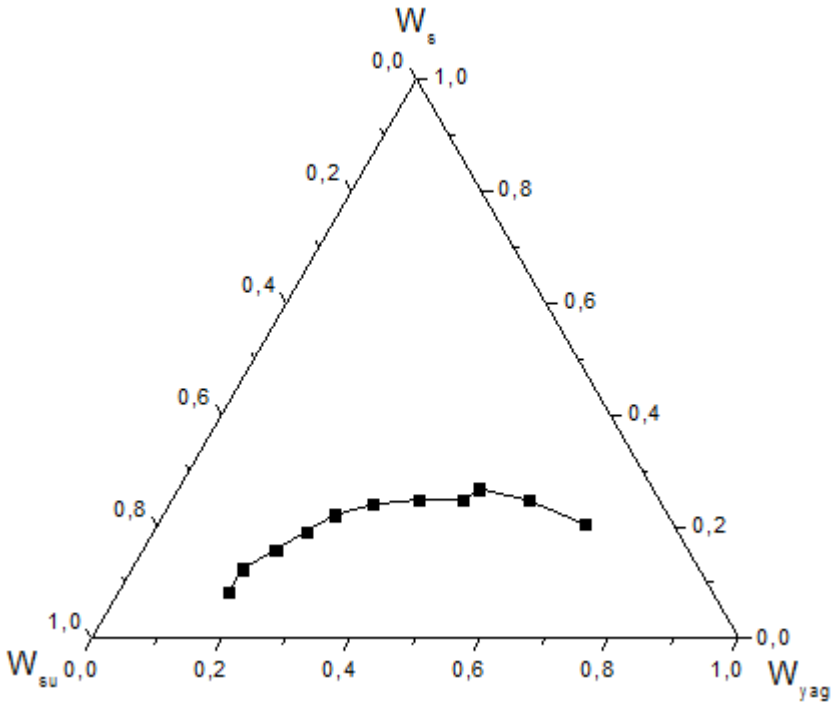
Şekil 4.10. 25°C'de Tween60, kosurfaktan, metiloleat, su sisteminin değişen kosurfactant a göre faz diyagramı

Tablo 4.10. 25°C'de Tween60, kosurfaktan, metiloleat, su sisteminin değişen kosurfactant a göre monofazik bölge yüzdeleri

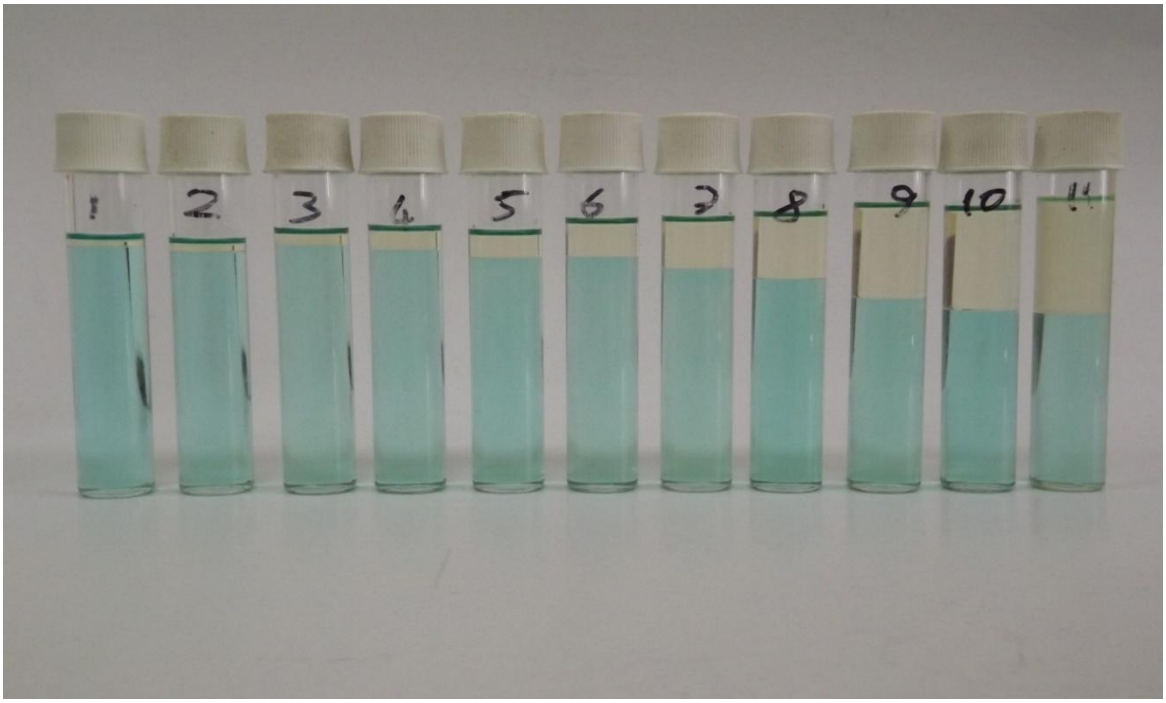
Kosurfaktan	**A_T**
Propanol	%46
Bütanol	%25
Pentanol	%19
Etanol	%25

Tablo 4.11. 25°C' de Tween60, ağırlıkça 1/1 oranında Metiloleat/Etanol, ağırlıkça 1/1 oranında 1,2-Propandiol/Su sisteminde çözünürleştirme limitleri

Metiloleat/EtOH	Tween60	Su/PG
13,615	20,422	65,963
20,234	24,730	55,036
26,781	26,781	46,438
30,286	24,780	44,934
37,221	24,814	37,965
44,551	23,989	31,460
51,584	22,108	26,308
57,427	19,142	23,430
63,745	15,936	20,319
70,598	12,458	16,943
74,751	8,306	16,943



Şekil 4.11. 25°C' de Tween60, ağırlıkça 1/1 oranında Metiloleat/Etanol, ağırlıkça 1/1 oranında 1,2-Propandiol/Su sisteminin faz diyagramı



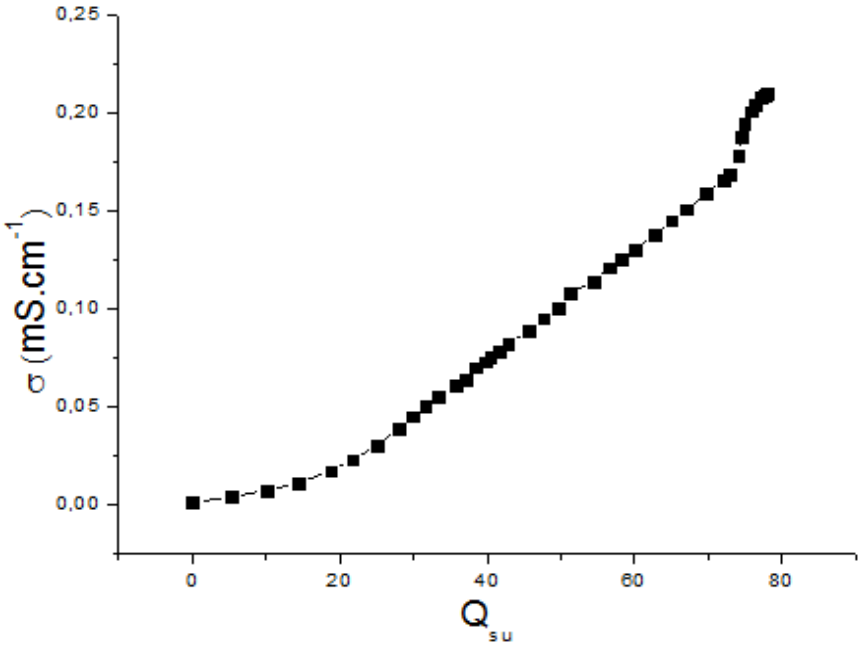
Şekil 4.12. 25°C' de Tween60, ağırlıkça 1/1 oranında Metiloleat/Etanol, ağırlıkça 1/1 oranında 1,2-Propandiol/Su sistemin gösterimi

4.2. Tween 60, Metiloleat ve Etanol, Su ve 1-2 Propandiol sisteminde iletkenlik ölçümleri

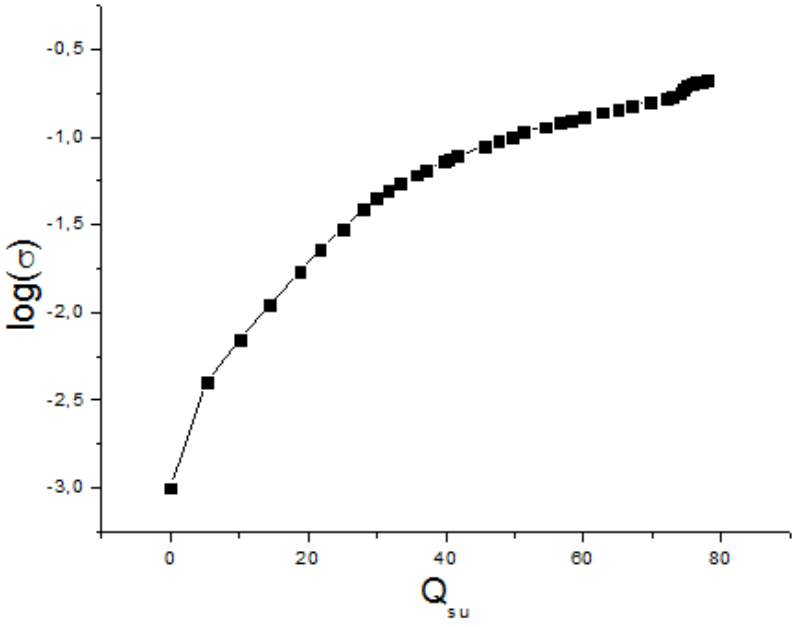
Ağırlıkça 1/1 oranında (N50 seyreltme eğrisi) Tween60 ve Metiloleat/EtOH karışımına ilave edilen ve içinde NaCl bulunduran ağırlıkça 1/1 oranında Su/1-2 Proendiol ile CDM 210 konduktometre yardımı ile eklenen su fazına karşılık iletkenlik (σ) $mS.cm^{-1}$ biriminden ölçülmüştür. Q_{su} su kesrine (eklenen su fazı mıktarı/toplam hacim x 100) karşılık iletkenlik grafiğe geçirilmiştir. Aynı su kesri değerlerinde logσ ve d logσ/dσ grafikleride çizilmiştir. İletkenlik ölçümlerine N75 seyreltme eğrisi boyunca devam edilmiş ve aynı grafikler çizilmiştir. Çizilen grafiklerde N50 seyreltme eğrisi için Q_{su} kesri olarak 15 civarında, N75 seyreltme eğrisi için ise Q_{su} olarak 30 civarında bir kırınım gözlenmiştir. Bunun sonucunda mikroemülsüyon su/yağdan yağ/su mikroemülsiyonuna dönüştüğünü göstermektedir. Sonuçlar Tablo 4.12-Tablo 4.13 ve Şekil 4.13.-4.20. de sunulmuştur.

Tablo 4.12. 25°C'de Ağırlıkça 1/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik değerleri

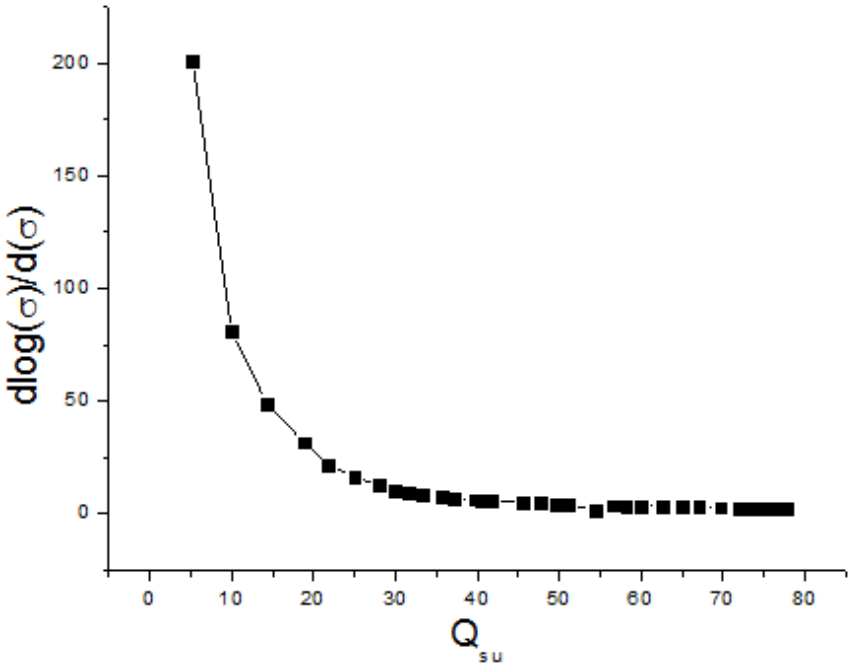
Q_{su}	σ (mS.cm^{-1})	logσ	dlogσ/dσ
0	0,001	-3,000	200,667
5,263	0,004	-2,398	81,000
10,000	0,007	-2,155	49,000
14,286	0,011	-1,959	31,667
18,818	0,017	-1,769	21,833
21,739	0,023	-1,638	16,429
25,000	0,030	-1,523	12,667
28,000	0,039	-1,409	10,333
29,870	0,045	-1,347	9,200
31,646	0,050	-1,301	8,200
33,333	0,055	-1,260	7,500
35,714	0,061	-1,215	7,000
37,209	0,064	-1,194	6,333
39,785	0,073	-1,137	6,000
40,425	0,075	-1,125	5,667
41,667	0,078	-1,108	5,182
45,631	0,089	-1,051	4,833
47,663	0,095	-1,022	4,400
49,549	0,100	-1,000	4,125
51,137	0,108	-0,967	1,500
54,471	0,114	-0,943	3,714
56,589	0,121	-0,917	3,500
58,209	0,125	-0,903	3,400
60,000	0,130	-0,886	3,250
62,667	0,138	-0,860	3,000
65,000	0,145	-0,839	3,000
67,059	0,151	-0,821	2,750
69,730	0,159	-0,799	2,714
72,000	0,166	-0,780	2,667
72,815	0,169	-0,772	2,444
74,074	0,178	-0,750	2,400
74,545	0,188	-0,726	2,286
74,888	0,195	-0,710	2,167
75,757	0,201	-0,697	2,333
76,271	0,204	-0,690	2,000
77,236	0,208	-0,682	2,000
77,866	0,210	-0,678	



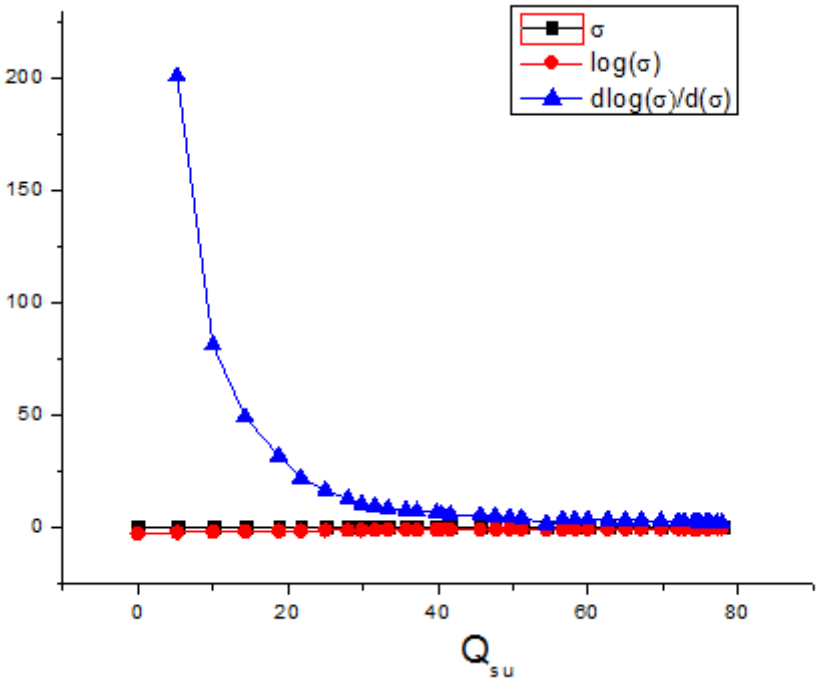
Şekil 4.13. 25°C'de Ağırlıkça 1/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik grafiği



Şekil 4.14. 25°C'de Ağırlıkça 1/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre log iletkenlik grafiği



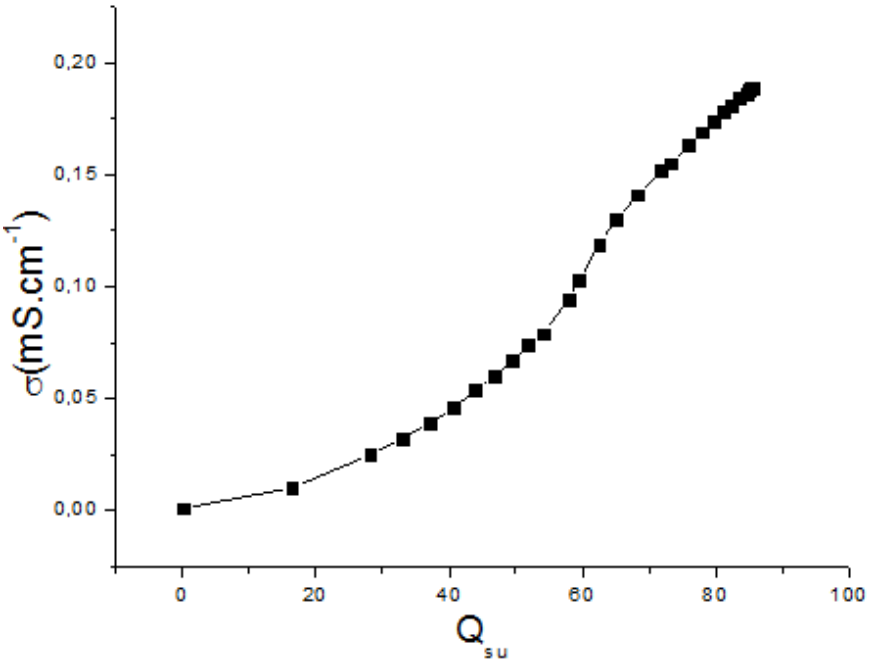
Şekil 4.15. 25°C'de Ağırlıkça 1/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik grafiği



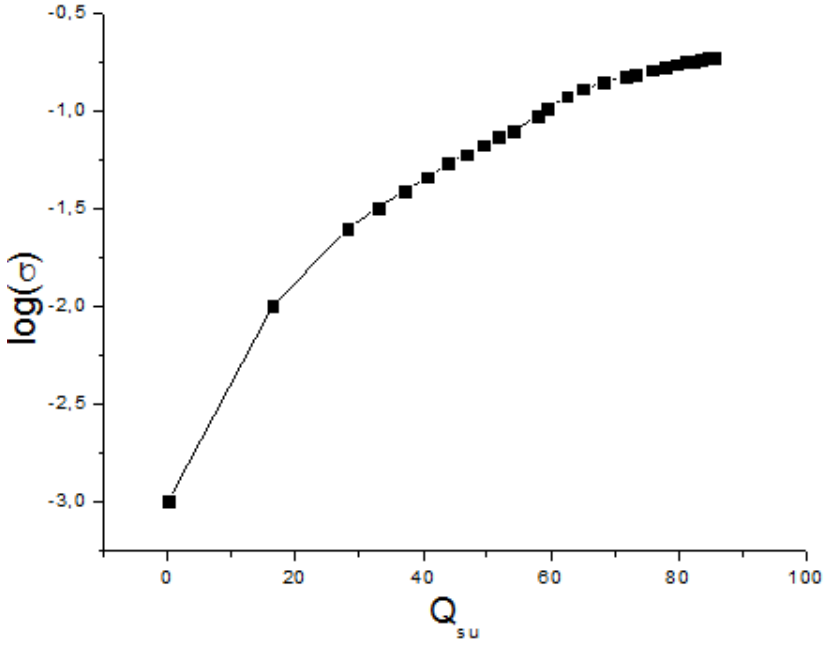
Şekil 4.16. 1/1 surfaktan/yağ fazında su ilavesi ile değişen iletkenlik değerleri

Tablo 4.13. 25°C'de Ağırlıkça 3/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik değerleri

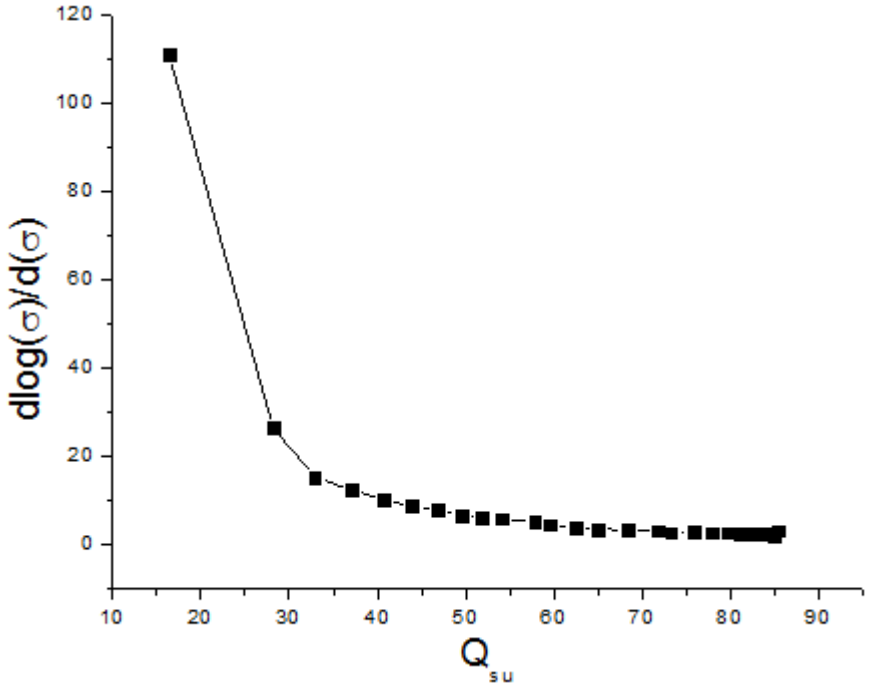
Q_{su}	σ(mS.cm^{-1})	logσ	dlogσ/dσ
0,000	0,001	-3,000	111,111
16,393	0,010	-2,000	26,400
28,169	0,025	-1,602	15,286
32,895	0,032	-1,495	12,286
37,037	0,039	-1,409	10,286
40,698	0,046	-1,337	8,625
43,956	0,054	-1,268	7,667
46,875	0,060	-1,222	6,571
49,505	0,067	-1,174	6,143
51,887	0,074	-1,131	5,800
54,054	0,079	-1,102	5,000
57,851	0,094	-1,027	4,444
59,524	0,103	-0,987	3,937
62,500	0,119	-0,924	3,454
65,068	0,130	-0,886	3,182
68,323	0,141	-0,851	3,000
71,823	0,152	-0,818	2,667
73,298	0,155	-0,810	2,750
75,829	0,163	-0,788	2,667
77,922	0,169	-0,772	2,600
79,681	0,174	-0,759	2,500
81,181	0,178	-0,749	2,333
82,474	0,181	-0,742	2,333
83,601	0,184	-0,735	2,500
84,592	0,186	-0,730	2,000
85,044	0,188	-0,726	3,000
85,470	0,189	-0,723	
85,253	0,189	-0,723	



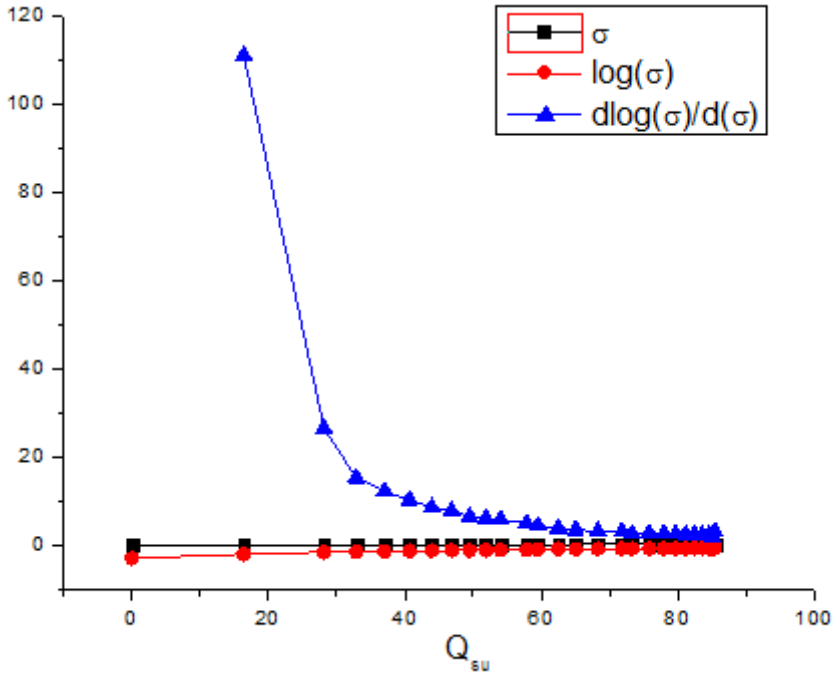
Şekil 4.17. 25°C'de Ağırlıkça 3/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik grafiği



Şekil 4.18. 25°C'de Ağırlıkça 3/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre log iletkenlik grafiği



Şekil 4.19. 25°C'de Ağırlıkça 3/1 oranında Tween60 ve Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1) karışımına ilave edilen ve içince NaCl bulunduran Su/1-2,Propendiol (ağırlıkça 1/1) miktarına göre iletkenlik grafiği



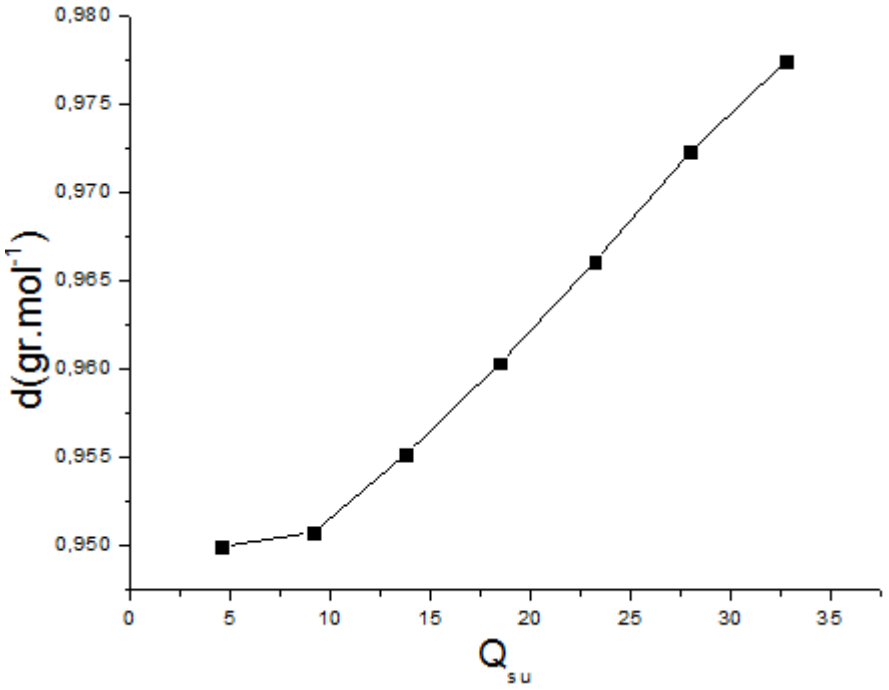
Şekil 4.20. 3/1 surfaktan/yağ fazına su ilavesi ile değişen litkenlik değerleri

4.3. Tween60, Metiloleat/Etanol, 1-2 Propandiol/Su sisteminde yoğunluk ölçümleri

Tween 60, Metiloleat/EtOH, Su/PG mikroemülsiyon sisteminde N50 seyreltme eğri boyunca bir seri numune hazırlanmıştır ve bu numuneler Anton Paar DMA 4500 marka yoğunluk ölçer ile yoğunlukları incelenmiştir. Su kesrine karşılık yoğunluk grafiği çizilmiştir. Grafikte kırılmanın olduğu yerler mikroemülsiyon sistemlerinin dönümnoktalarıdır. Yoğunluk ölçümlerine N75 ve N65 seyreltme eğrileri boyunca devam edilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.14-4.16 ve Şekil 4.21-4.23 te sunulmuştur.

Tablo 4.14. Tween60, Metiloleat/Etanol, 1-2Propendiol/Su sisteminde N50 seyreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri

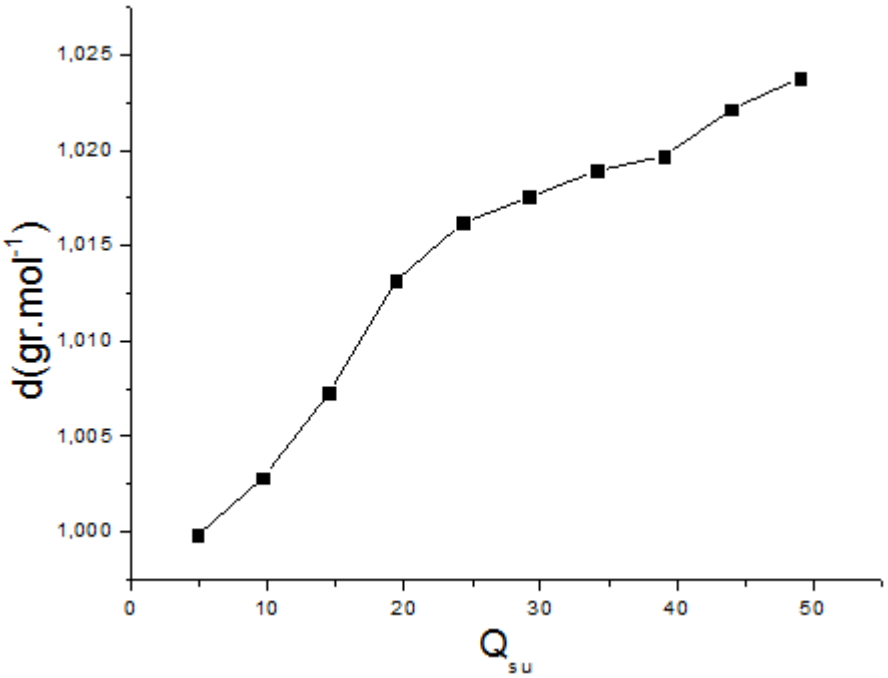
Q_{su}	d(gr.mol^{-1})
04,5484	0,94991
09,1503	0,95074
13,7899	0,95517
18,4731	0,96032
23,2117	0,96610
28,0000	0,97232
32,7916	0,97746



Şekil 4.21. Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propendiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N50 seyreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri

Tablo 4.15. Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N75 seğreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri

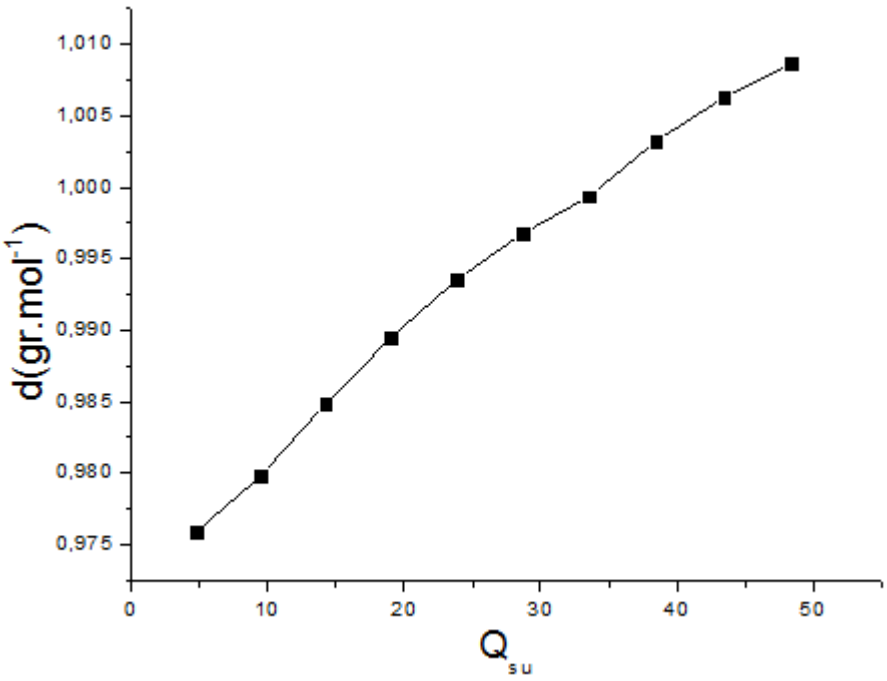
Q_{su}	$d(gr.mol^{-1})$
4,8181	0,99981
9,6552	1,00284
14,4685	1,00727
19,3676	1,01316
24,2574	1,01617
29,1667	1,01754
34,0954	1,01891
39,0438	1,01968
44,0120	1,02215
49,0490	1,02380



Şekil 4.22. Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N75 seyreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri

Tablo 4.16. Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2 Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminden N65 seyreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri

Q_{su}	d(gr.mol^{-1})
4,7115	0,97588
9,4503	0,97980
14,2166	0,98485
19,0107	0,98946
23,8327	0,99352
28,6829	0,99675
33,5616	0,99934
38,4691	1,00322
43,4483	1,00628
48,4190	1,00862



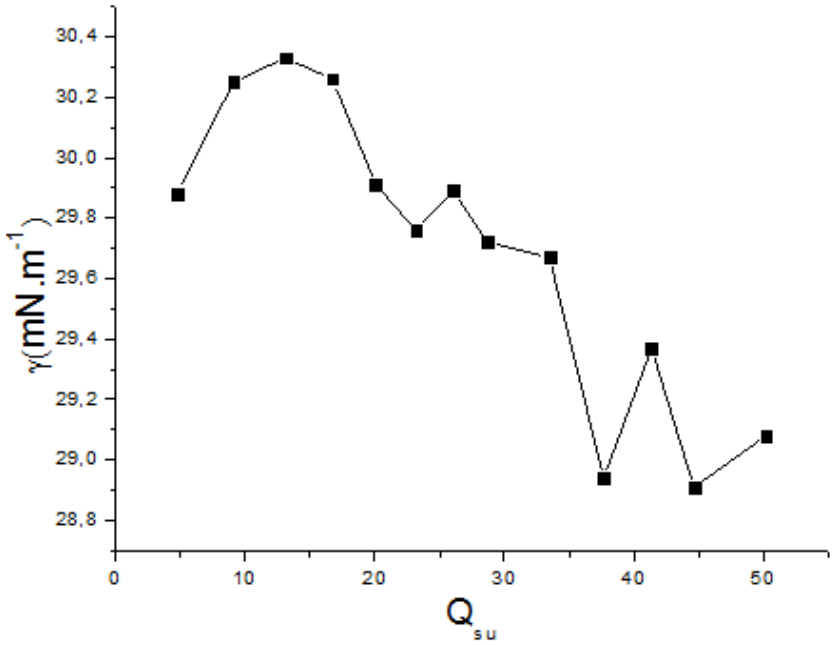
Şekil 4.23. Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2 Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminden N65 seyreltme eğrisi boyunca yoğunluk ölçümleri

4.4. Tween60, Metiloleat/Etanol, 1-2 Propandiol/Su sisteminde yüzey gerilimi ölçümleri

Tween 60, Metiloleat/EtOH, Su/PG mikroemülsiyon sisteminde N65 ve N75 seyreltme eğrileri boyunca bir seri numune hazırlanmıştır ve bu numuneler KSV Sigma 702 ile yüzey gerilimleri incelenmiştir. Su kesirlerine karşılık yüzey gerilimleri grafiğe çizilmiştir. Grafiklerde kırılmaların olduğu yerler mikroemülsiyon sistemlerinin dönüm noktalarını göstermektedir. Sonuçlar Tablo 4.17,4.18 ve Şekil 4.24,4.25 de sunulmuştur.

Tablo 4.17. 25°C'de Tween 60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N65 seyreltme eğrisi boyunca yüzey gerilimi ölçümleri

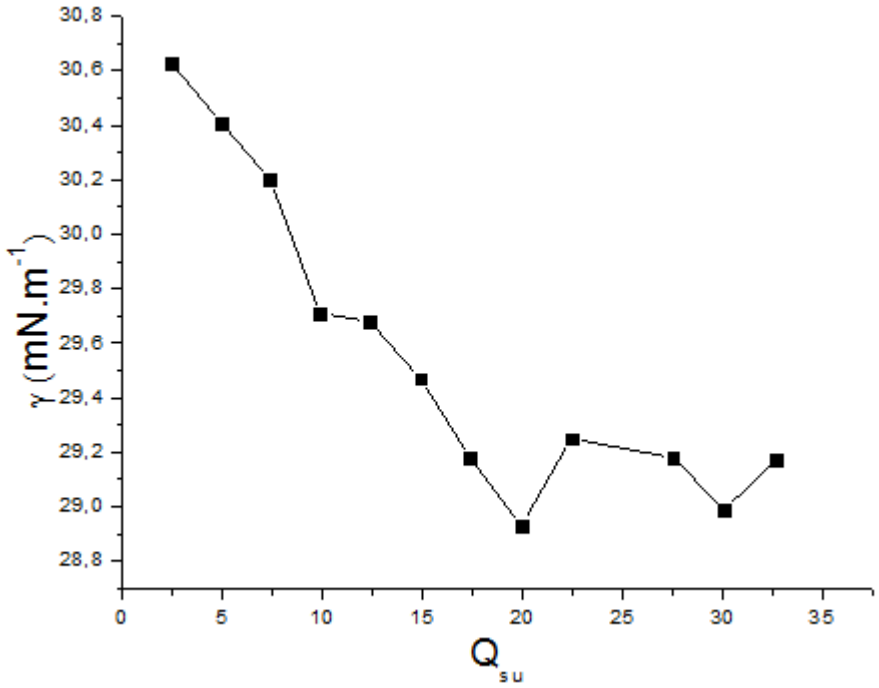
Q_{su}	$\gamma(mN.m^{-1})$
4,71	29,88
9,08	30,25
13,07	30,33
16,72	30,26
20,08	29,91
23,18	29,76
26,04	29,89
28,70	29,72
33,49	29,67
37,67	28,94
41,36	29,37
44,64	28,91
50,20	29,08



Şekil 4.24. 25°C'de Tween 60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N65 seyreltme eğrisi boyunca yüzey gerilimi ölçümleri

Tablo 4.18. 25°C'de Tween 60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N75 seyreltme eğrisi boyunca yüzey gerilimi ölçümleri

Q_{su}	$\gamma(mN.m^{-1})$
2,43	30,63
4,92	30,41
7,37	30,20
9,88	29,71
12,35	29,68
14,89	29,47
17,38	29,18
19,93	28,93
22,44	29,25
27,52	29,18
30,10	28,99
32,67	29,17



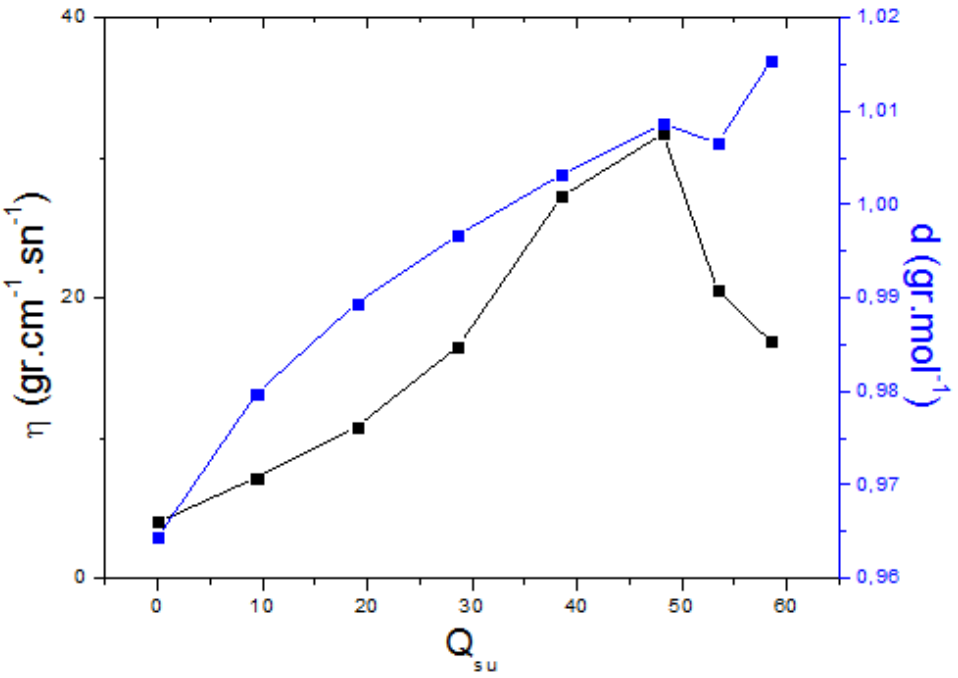
Şekil 4.25. 25°C'de Tween 60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), 1-2Propandiol/Su (ağırlıkça 1/1) sisteminde N75 seyreltme eğrisi boyunca yüzey gerilimi ölçümleri

4.5. Viskozite ölçümleri

Tween 60, Metiloleat/EtOH, Su/PG mikroemülsiyon sisteminde N65 seyreltme eğri boyunca bir seri numune hazırlanmıştır ve bu numuneler MLW düşüş viskozimetre ile 25°C de viskoziteleri ölçülmüştür. Aynı numune 25°C Anton Paar DMA 4500 ile yoğunluklarınada bakılmıştır. Su kesrine karşılık yoğunluk ve viskozite grafiği çizilmiştir. Sonuçlar Tablo 4.19 ve Şekil 4.26 da sunulmuştur.

Tablo 4.19. 25°C de Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), Su/1-2Propandiol ağırlıkça (1/1) sisteminde N65 Seyreltme eğrisi boyunca viskozite ve yoğunluk ölçümleri

Numune	Q_{su}	η (gr.cm^{-1}.sn^{-1})	d (gr.mol^{-1})
1	0	3,9913	0,96438
2	9,44	7,1796	0,97980
3	19,01	10,8051	0,98946
4	28,68	16,5560	0,99675
5	38,52	27,2260	1,00322
6	48,19	31,7121	1,00862
7	53,44	20,5337	1,00663
8	58,50	16,8908	1,01538



Şekil 4.26. 25°C de Tween60, Metiloleat/Etanol (ağırlıkça 1/1), Su/1-2Propandiol ağırlıkça (1/1) sisteminde N65 Seyreltme eğrisi boyunca viskozite ve yoğunluk ölçümleri

BÖLÜM 5

TARTIŞMA

Tween60/ propanol/ metiloleat/ su sisteminde değişen tween60/propanol oranlarında elde edilen mikroemülsiyonun çözünürleştirme parametresi olarak alınan monofazik bölgenin yüzde oranı ($\%A_T$) karşılaştırıldığında en yüksek alanın surfaktan/kosurfaktan (S/C) oranının 1/2 olduğu şekil 4.4. ten belirlenmiştir. Kosurfaktan olarak 2-propanol kullanılacak olursa S/C oranın 1/2 olması hali için yine 1-propanolün monofazik bölge alanı büyük çıkmıştır. Bu bakımdan incelenen sistemde kosurfaktan olarak 1-propanol önerilmiştir. Şekil 4.10. da Tween60/ metiloleat/ su sisteminde kosurfaktan olarak etanol, propanol, bütanol, pentanol gibi kısa hidrokarbon zincirli alkoller kullanılarak elde edilen faz diyagramı gösterilmektedir. Buradandan mikroemulsiyonların monofazik bölgelerinin yüzde alanları karşılaştırıldığında 1-propanol için bulunan alanın en yüksek olduğu görülmüştür.

Düşük molekül ağırlıklı alkoller kullanmak suretiyle mikroemulsiyon sistemlerde kullanılan surfaktanın konsantrasyonu düşürülebilir[49-50]. Alkollerin kısa hidrofobik zincirleri ve ona bağlı hidroksi grubu su/yağ arayüzeyünde bulunan surfaktan tabakası ile etkileşimde bulunmalarına olanak sağlar. Bu şekilde alkollerin etkileşimi ve arayüzeyin serbest enerjisine ve arayüzeyin kavisine etki yapar. Diğer taraftan, amfifilik yapıda bulunan alkoller sistemde bulunan hem su ve hemde yağ fazında dağılabilirler. Bu şekilde sistemin kimyasal bileşimi ve buradanda hidrofilik-lipofilik oranının değişimine yol açabilir. Su/ etiloleat/ sorbutan monolourat/ polioksietilen 20 sorbutan monooleat sistemi için faz davranışı üzerinde mono ve di alkollerin etkileri araştırılmış ve 1-bütanol, 1,2-heksandiol ve 1,2-oktandiol ün yüksek çözünürleştirme özeliğine sahip olduğu ileri sunulmuştur[51].

Su/ yağ/ surfaktan sisteminde mikroemulsiyon oluşumu ve böyle sistemlerde meydana gelen yapısal değişmeleri izlemek için iletkenlik ölçmelerinde

yararlanılmıştır[52-53]. Şekil 4.17. de Tween 60/ metiloleat/ etanol/ su/ 1,2-propandiol sisteminin elektriksel iletkenliği σ ile su kesri Q_{su} arasındaki değişim verilmiştir. σ-Q_{su}, logσ-Q_{su} ve dlogσ/dσ-Q_{su} eğrilerinden yararlanılarak su kesri artarken sistemin iletkenliğinde iki noktada belirgin artış görülmüştür. Perkolasyon olarak bilinen bu değişimde küresel damlacıklara sahip olan su/yağ mikroemülsiyonundaki damlacıkların kümeleşmeye başladığı pekolasyon eşik değeri Q_{su}^{P} yaklaşık olarak Q_{su}^{P}=15; ikinci perkolasyon eşik değeri ise yaklaşık olarak 60 olarak saptanmıştır. Eşik değerinin üzerinde su kesrinin artması ile damlaların oluşturduğu kümelerin sayısının artması iletkenlik artışına yol açar. Burada eşik değerinin ilkinde düşük değerde elektrik iletkenliğe sahip olan su/yağ mikroemulsiyonu çift ortamlı mikroemulsiyon tipine ikinci eşik değerinden sonra ise çift ortamlı mikroemulsiyonun yağ/su mikroemulsiyonuna geçtiği söylenebilir. İyonik olmayan oligo (etilenoksit) surfaktanında böyle davrandığı gösterilmiştir[54]. Şekil 4.13. de surfaktan yağ oranı (1/1) alınarak hazırlanan sistemde elektriksel iletkenlik ve su kesri arasındaki değişimden perkolasyon incelenmiştir. Buradada yine iki perkolasyon eşik değeri bulunmuştur. Birincisi Q_{su}^{P}=15; ikinciside 75 olarak elde edilmiştir. İki sistem karşılaştırıldığında su/yağ mikroemulsiyon tipinden çift ortamlı mikroemulsiyon tipine geçerken eşik değerleri aynı iken çift ortamlı mikroemulsiyon tipinden yağ/su tipine geçişte surfaktan oranı daha fazla olan sistemde eşik değerinin daha düşük olduğu görülmüştür.

Bir mikroemulsiyon sisteminin çözünürleştirme davranışı su/yağ arayüzeyinde oluşan arayüzey filmin istemli kavislenmesi ve elastikliği gibi iki parametre ile karakterize edilir. Suyun çözünürleştirilmesi sırasında mikroemulsiyon damlacıklarının büyümesi su/yağ arayüzeyini istemli yarıçapı, R°, ve damlacıklar arasında etkileşiminden ileri gelen damlacık büyümesini sınırlayan kritik yarıçap, R_c, ile dengelenir. R° ve R_c den daha büyük damlacıklara sahip mikroemulsiyon kararsız bir hal alır ve faz ayrılması gerçekleşir. Bu iki yarıçap ise çözünürleştirme derecesini belirleyen surfaktanın hidrokarbon zincir uzunluğu, alkol ve yağın zincir uzunluğu ile surfaktanın baş grubunun büyüklüğüne bağlıdır[55]. Yukarıda verilen deney sonuçlarında surfaktan konsantrasyonu arttığından damlacıkların yarıçapı büyüdüğünden damlacıklar arasındaki etkileşim artmıştır. Buda daha küçük su kesrinde faz geçişine neden olmuştur.

Mikroemulsiyonlarda viskozitenin su kesrinin fonksiyonu işle değişimi yapısal değişimler kanosundaki bilgi verilebilir. Şekil 4.26. da görüldüğü gibi, Tween60/ metiloleat/ etanol/ su/ 1-2 propandiol sisteminin N65 seyreltme eğrisi boyunca su kesri arttıkça viskozite ile Q_{su}=50 değerine kadar artmıştır. Başlangıçta mikroemulsiyon yağ fazında dağılmış su damlacıklarından ibarettir ve damlacıklar arasındaki etkileşim düşüktür. Bu durum viskozitenin düşük değerlerine yansımıştır. Su kesri arttıkça su/yağ mikroemulsiyonundan sistem giderek iki ortamlı mikroemulsiyon tipine dönüşür. Bu yapıda oluşan iç bağlantı kanalları moleküler etkileşimi arttırdığından viskozitede artar. Sistem tamamen iki ortamlı yapıya geçince Q nun yaklaşık olarak 50 olduğu noktada viskozite maksimum değerine ulaşır. Sistemin seyreltilmesine devam edilirse sistemin viskozitesinde ani bir düşüş görülür. Buda sistemin iki ortamlı yapıdan yağ/su mikroemulsiyon tipine yapısal bir dönüşümle geçtiğine işaret eder. Su kesrinin yağ/su mikroemulsiyon dönüşümden sonra artması damlacıklar arasında etkileşimi düşüreceğinden ölçülen viskozite ortamı oluşması viskozitesi olarak algılanabilir.

Önerilen mikroemulsiyon sisteminin su kesri ile yüzey geriliminin ölçülmesi sonucunda, şekil 4.25 te görüldüğü gibi, simsin su kesrinin yaklaşık olarak 10-30 değerleri arasında viskozite ölçümündeki gibi yapısal dönüşüm gösterdiği saptanmıştır.

İletkenlik, viskozite ve yüzey gerilimi ölçümleri sonucuna dayanarak Tween60/metiloleat/etanol/su/1,2propandiol sisteminde oluşan mikroemulsiyonun su kesrine bağlı olarak su/yağ, ikili ortam, yağ/su mikroemulsiyon tipleri arasında yapısal dönüşüm gerçekleştirdirği ortaya çıkmıştır.

BÖLÜM 6

KAYNAKLAR

[1]. S. R. Dungan ***Microemulsions in foods: properties and applications. In Industrial Application of microemulsions:*** C. Solons, H. Kunieda. Eds: Dekker: New York, 1977

[2]. C. Solons, R. Pons, H. Kunieda ***Oweview of basic aspect of microemulsions. In Industrial Application of Microemulsion:*** C.Solons, H. Kunieda Eds: Dekker: New York, 1977

[3]. R. Zana Microemulsions. ***Heterogenuous Chem. Reve.*** 1994, 1, 145-157

[4]. W. Warisnoicharoen, A. B. Lonsley, M. J. Lawrance, ***Nonionic oil in water microemulsions: The effect of oil type on phase behavior*** 2000, 198, 7-27

[5]. J. Alander, T. Warnheim ***Model microemulsions containing vegatable oils Nonionic surfactant systems, J. Am. Oil Chem. Sec.***, 1989, 66, 1656-1660

[6]. R. Nogara, C.C. Wang ***Solution behavior of surfactants in ethylene glycol J. Colloid Interface Sci.*** 1996, 178, 471-482

[7]. K. Shinoda, B. Lindman ***Organized surfactant systems: microemulsions Langmuir*** 1987, 3, 135-149

[8]. A. Mortina, E. Kaler ***Phase behavior and microstructure of nonaqueous microemulsions.*** J. Phys. Chem. 1990, 94, 1627-31

[9]. N. Gorti, A. Yoghmur, M.E. Leser, V. Clement, H.J. Watzke Improved ***oil solubilization in oil/water Food grade microemulsions in thee presence of polyols and ethanol*** J. Agrric Food Chem., 2001, 49, 2552-2562

[10]. N. Gorti, v. Clement, M. Fonun, M.E. Leser ***Some Characteristics of Sugar Ester Nonionic Microemulsions in View of Possible Food Applications*** J. Agric Food Chem., 2000, 48, 3945-3956

[11]. T. P. Hoar and J. H. Schulman, ***Transparent water-in-oil dispersions: The oleopathic hydromicelle***, Nature, 152, 102 (1943)

[12]. I. Danielsson, B. Lindman, ***The definition of microemulsion.*** Colloids Surfs. 3,391, (1981)

[13]. L.M. Prince (Ed.), ***Microemulsions: Theory and Practice***, Academic Press, New York, 1977.

[14]. S.P. Moulik, ***Micelles: Self-organized surfactant assemblies*** Curr. Sci. 71, 368 (1996)

[15]. P.A. Winsor, Trans. Faraday ***Hyrotropy, solubilization, and related emulsification process*** Soc. 44,376 (1948)

[16]. S. Yamaguchi, H. Kunieda, J. Jpn. ***Oil*** Chem. Soc. 37,648 (1988)

[17]. B.K. Paul, S.P. Moulik, J. Disp***. Microemulsion: An overview*** Sci. Technol. 18, 95 (1997).

[18]. P.L. Luisi, R. Scartazzini, G. Haering, P. Schurtenbarger, ***Colloid Polym***. Sci. 268, 356 (1990).

[19]. A.M. Cazabat, in: S. Safran, N. Clark (Eds.), ***Physics of Complex and Supermolecular Fluids, Wiley,*** New York, 1987

[20]. R. Botet, R. Jullien, ***Aggregation and Fractal Aggregates***, World Scientific, Singaporre, 1986.

[21]. H. Saito, K. Shinoda, ***The stability of w/o type emulsions*** J. Colloid Interface Sci. 32,647 (1970); K. Shinoda, H. Saito, ***The effect of temperature on the phase equilibria*** J. Colloid Interface Sci. 26,170 (1968)

[22]. Y. Tamlon, S. Prager, J. Chem. Phys. 69,517 (1978)

[23]. S. Friberg, I. Lapczynska, G. Gilberg ***Microemulsions as Diesel Fuels,*** J. Colloid Interface Sci. 56,19 (1976)

[24]. B. Lindman, N. Kamenka, B. Brun, P.G. Nilsson, in I.D. Robb (Ed.), ***Microemulsions***, Pleunum Press, New York 1984

[25]. V. Rajagopalan, H. Bagger-J¨orgensen, K. Fukuda, U. Olsson, B. J¨onsson, ***Surfactant/Water/Oil System with Weakly Charged Films: Dependence on Charge Density*** Langmuir 12,2939 (1986)

[26]. O. Regev, S.Ezrahi, A.Aserin, et. al., ***A Study of the Microstructure of a Four-Component Nonionic Microemulsion by Cryo-TEM, NMR, SAXS, and SANS*** Langmuir 12,668 (1996)

[27]. S.J. Candau, in: R. Zana (Ed.), ***Surfactant Solutions: New Methods on Investigation, Surfactant Science Series***, Marcel Decker, New York, 22 (1987).

[28]. T. Gulik-Krzywicki, K. Larsson, ***An electron microcopy study of the L2 phase in a ternary system*** Chem. Phys. Lipids 35,127 ,(1984).

[29]. W. Jahn, R. Strey, ***Microstructure of microemulsions by freeze fracture electron microscopy*** J. Phys. Chem. 92,2294 (1988).

[30]. O.V. Vesetova, B.P. Nikolaev, A.M. Shlyakov, Kollid Zh. 47,1027 (1985).

[31]. Lindman, P. Stilbs, in: S. Friberg, P. Bothorel (Eds.), ***Microemulsions***, CRC Press, Boca Raton,Florida, 1986.

[32]. G.J.M. Koper, W.F.C. Sager, J. Smeets, D. Bedeaux, ***Thermodynamics of Aggregation in Droplet-phase Water/AOT/Oil Microemulsions*** J. Phys. Chem. 99 (1995) 13291

[33]. M.A. Van Dijk, J.G.H. Joosten, Y.K. Levine, D. Bedeaux, ***Dielectric study of temperature-depent aerosol*** J. Phys. Chem. 93,2506 (1989).

[34]. J.R. Lalanne, B. Poullgny, E. Seln, J. Phys. Chem. 87,696 (1983).

[35]. Y. Ikushima, N. Saito, M. Arai, ***The nature of structure of water/AOT/Ethane microemulsion under supercritical conditions studied by high-pressure FT-IR spectroscopy*** J. Colloid Interf. Sci. 186,254 (1997)

[36]. F. Sicoli, D. Langevin, L.T. Lee, ***Surfactant film bending elasticity in microemulsions: Structure and droplet polydispersity*** J. Chem. Phys. 99,4759 (1993).

[37]. M.P. Pileni, ***Reverse micelles as Microreactors*** J. Phys. Chem. 97,6961 (1993).

[38]. M.J. Suarez, H. Levy, J. Lang, ***Effect of addition of polymer to warer-in*oil microemulsions on droplet size and exchange of material between droplets*** J. Phys. Chem. 97,9808 (1993).

[39]. A. Kabalnov, B. Lindman, U. Olsson, L. Piculell, K. Thuresson, H. Wennerstrom, ***Microemulsions in amphiphilic and polymer-surfactant systems*** Colloid Polym. Sci. 274,297 (1996).

[40]. C. Taupin, M. Dvolaitzky, R. Ober, Nuova Cimento 3D 62 (1984).

[41]. J.M. Di Meglio, M. Dvolaitzky, C. Taupin, J. Am. Chem. Soc. 103,1018 (1981).

[42]. A.C. John, A.K. Rakshit, ***Phase behavior and properties of a microemulsion in presence of NaCl*** Langmuir 10,2084 (1994).

[43]. R. Blanc, E. Guyon, in: G. Deutcher, R. Zallen, J. Adler (Eds.), ***Percolation Structures and Processes, Annals of the Israel Physcial society***, Israel Physical Society, Jerusalem, 5,2 (1983)

[44]. S.A. Safran, G.S. Grest, A.L.R. Bug, in: H.L. Rosano, M. Clausse (Eds.), ***Microemulsion systems***, Marcl Decker, New York, p. 235, (1987)

[45]. S.A. Safran, L.A. Turkevich, ***Phase diyagrams of microemulsions*** Phys. Rev. Lett. 50,1930 ,(1985).

[46]. P. Ekwall, L. Mandell, K. Frontell, ***Some observations on binary and ternary aerosol OT systems***, J. Colloid Interf. Sci. 33,215 (1970)

[47]. Rouviere, J.; Couret, J. M.; Lindheimer, A.; Lindheimer, M.; Brun, B., ***Structure of AOT Reverse Aggregates.2. Salt Effects upon AOT Reverse Micelles***. Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique 1979, 76, (3), 297-301

[48]. S. Ajith, A.C. John, A.K. Rakshit, ***Physiochemical studies of microemulsions*** J. Pure Appl. Chem. 66,509 (1994).

[49]. L.M. Prince, ***Microemulsions Theory and Practice***. Academic Press, New York, pp-1-20

[50]. R. Cavalli, E. Marengo, O. Caputo, E.Ugazio, M.R. Gasco, ***The effect of alcohols with different structures on the formation of warm o/w microemulsions***, J. Pisp. Sci. Technol. 17(7),717-734 (1996)

[51]. R.G. Alany, T. Rades, S. Agatonovic-Kustrin, N.M. Davies, I.G. Tucker; ***Effect of alcohols and diol on the phase behavior of quaternany systems***, Int. J. Pham. 158,57-68 (1997)

[52]. M.S. Hou, D.O. Shah. ***Effect of the molecular structure of the interface and continuous phase on solubilization of water in water/oil microemulsions***, Laugmuir 3; 1086-1096 (1987)

[53]. A. Dogra, A.K. Rakshit, ***Phase behavior and percolation studies on microemulsion system water/SDS+Myrjhj/Cyclohexone in the presence of various alcohols as cosurfactants***, J.Phys. Chem. B 108, 10053-10061 (2004)

[54]. U. Ollson, H. Wennerstrom, ***Globular and bicontinuous phases of nonionic surfactant***, Adv. Colloid Interface Sci. 49,113-146 (1994)

[55]. N. Gart, A.Aserin, S.Ezrail, E.Wachtel, ***Water Solubilization and Chain Length Compatibility in Nonionic Microemulsions*** J. Colloid Interface Sci. 169, 428-436 (1995)

[56]. F. Liu, R.Zhanh, Z. Wong ***Formulation of Conjugateol Lionic Acid Microemulsion Using Mixed Nonionic Surfactants*** J. Dispersion Sci. Technol., 31: 715-721 (2010)

ÖZGEÇMİŞ

4 Mart 1988 tarihinde Edirne'de doğdum. İlköğretimimi Kurtuluş İlköğretim Okulunda lise eğitimimi Edirne Lisesinde tamamladım. 2006 senesinde Edirne Lisesinden mezun olduktan sonra 2007 yılında Lisans eğitimime Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde başladım. 2012 senesinde Lisans eğitimimi tamamladıktan sonra aynı sene Eylül döneminde Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans eğitimi almaya başladım.