T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MOLEKÜLER YAPI VE SURFAKTANLARIN ÇÖZELTİ ÖZELLİKLERİ

Serbülent TÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Mehmet İŞCAN

EDİRNE-2015

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. Mehmet İŞCAN

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



Yrd. Doç. Dr. Sedat ŞENGÜL

Tarih: 07/01/2015

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.

07/01/2015

Serbülent TÜRK

Yüksek Lisans Tezi
Moleküler Yapı ve Surfaktanların Çözelti Özellikleri
T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Molekül yapılarında içerdikleri hidrofil ve hidrofob gruplar nedeniyle surfaktanlar gıda, boya, deterjan, ilaç ve kozmetik sanayide geniş ölçüde kullanılmıştır. Hidrofil ve hidrofob grupların verdiği çeşitlilik ise surfaktan çözeltilerinin fizikokimyasal özelliklerinde değişikliğe sebep olur. Surfaktan çözeltilerinde moleküllerin öz toplaşımı termodinamik bakımdan istemli olup molekül yapısına bağlıdır. Israelachvili v.d. tarafından tanımlanan moleküler paketleme parametresi ile çözeltide oluşan miselin şekli ve büyüklüğü hakkında bilgi edinilebilir.

Bu çalışmada, sodyum dodesil sülfat, dodesil trimetil amonyum bromür gibi surfaktanların sudaki çözeltilerinde öz toplaşım yolu ile oluşan miselin şekli ve büyüklüğü moleküler paketleme parametresi ile tayin edilmiştir. Surfaktan çözeltilerinin içsel viskozite, yoğunluk, kısmi spesifik hacim gibi hidrodinamik özelliklerinin ölçülen değerleri yardımıyla da sonuçlar doğrulanmaya çalışılmıştır. Buna göre incelenen surfaktanlardan sodyum dodesil sülfat çözeltisinde oluşan miselin hidrofob grupların iç tarafta, polar grupların da yüzeye yerleştiği oblat küresel bir şekle sahip olduğu, önemli ölçüde hidrate olduğu ve dinamik bir yapıda bulunduğu söylenebilir.

Yıl : 2015
Sayfa Sayısı : 78
Anahtar Kelimeler : Paketleme parametresi, İçsel viskozite, Yoğunluk, Sodyum dodesil sülfat

Master's Thesis
Molecular Structure and Solution Properties of Surfactants
Trakya University Institute of Natural Sciences
Chemistry Department

ABSTRACT

On account of the hydrofob and hydrophile groups containing in their molecular structure, surfactants have been extensively used in food, dye, detergent, perfume and cosmetic industries. The variety attributed to hydrofob and hidrophile groups causes the change of the physicochemical properties of the surfactant solutions. Molecular self-assembly in surfactant solutions occurs spontaneously and depends on the molecular structure of surfactants. By means of the molecular packing parameter described by Israelachvili et al., it can be possible to derive the information as to micelle shape and size.

In this study the size and shape of micelle formed by the self assembly in the surfactant solutions such as sodium dodecyl sulfate, dodecyl trimethyl ammonium bromide has been determined by the molecular packing parameter. By means of the hydrodynamic properties such as intrinsic viscosity, density and partial specific volume obtained by experimentally, the results have been confirmed. Based on this, it can be said that sodium dodecyl sulfate micelles formed in the solution by self assembly have the oblate spherical shape, and the hydrofob groups have been located in the highly hydrate interior of dynamic micelle structure.

Year : 2015
Number of Pages : 78
Keywords : Packing parameter, Intrinsic viscosity, Density, Sodium dodecyl sulfate

SİMGELER DİZİNİ

Kısaltmalar	**Açıklama**
μ_{mic}^{0}	Miselin standart kimyasal potansiyeli
X_w	Suyun mol kesri
μ_w^0	Standart kimyasal potansiyel
X_{mic}	Miseldeki çözünenin mol kesri
f_w	Suyun aktivite katsayısı
$X_{mic,m}$	m amfifil içeren miselin mol kesri
$\bar{m}_w$	Ortalama ağırlıkça agregasyon sayısı
$[A_m]$	Mol kesri birimi cinsinden konsantrasyon
m	Misel agregasyon sayısı
$\mu_{mic,m}^{0}$	m amfifil içeren miselin standart kimyasal potansiyeli
$\bar{m}_n$	Sayıca ortalama agregasyon sayısı
$\bar{m}_z$	z ağırlıkça ortalama agregasyon sayısı
$[\eta]$	İçsel viskozite
m'	Misel amfifilindeki hidrokarbon zinciri sayısı
n_c'	Hidrofobik kısımda ki hidrokarbon zincirinin karbon atom sayısı
l_{max}	Hidrokarbon zincirinin maksimum uzunluğu
S/m	Amfifil başına düşen yüzey alan
S	Misel yüzey alanı

a_0 , a	Küçük yarı eksen
b_0 , b	Büyük yarı eksen
v_s/al_s	Paketleme parametresi
l_s	Surfaktan kuyruk uzunluğu
v_s	Tek bir amififilin kuyruk hacmi
a	Amfifil başına düşen yüzey alan
$\mathrm{V_g}$	g amfifilden oluşmuş miselin hacmi
$\mathrm{A_g}$	g amfifilden oluşmuş miselin yüzey alanı
P	Paketleme parametresi
E , e	Dış merkezlik
R_{eq}	Eşdeğer yarıçap
r	Yarıçap uzunluğu
SDS	Sodyum dodesil sülfat
Å	Angström birimi
d	Yoğunluk
t	Süre
η	Viskozite
l_s	Hidrokarbon zincir uzunluğu
OK	Oblat küresel
K	Küresel
DTAB	Dodesil trimetil amonyum bromür
CMC, KMK	Kritik misel konsantrasyonu

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans eğitimim boyunca yardım ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Mehmet İŞCAN ‘a ve hayatım boyunca sevgi ve destekleri ile hep yanımda olan Aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET……..…….…….....i

ABSTRACT……..……...…...…….....ii

SİMGELER DİZİNİ……..……iii

TEŞEKKÜR……v

İÇİNDEKİLER……...……....vi

ŞEKİLLER DİZİNİ……..…….……..…...ix

TABLOLAR DİZİNİ……..……...……..…xiii

1. GİRİŞ……..……...……...……..…….....1

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI……..4

2.1. Kritik Misel Konsantrasyonu.....….....…….…...6

2.2. Miselin Büyüklüğü ve Büyüklük Dağılımı.....7

2.2.1. Misel Büyüklüğünün Dağılımı……..……..8

2.3. Miselin Şekli……..……...…….....……...9

2.3.1. Küresel Miseller.....….....11

2.4. Moleküler Paketleme Modeli……11

2.4.1. Tanford Serbest Enerji Modelinden Denge Alanının Bulunması..13

2.4.2. Moleküler Paketleme Modelinden Çıkarılan Sonuçlar…….....15

2.5. Surfaktanların Miselleşme Teorisi…….....……..…16

2.5.1 Miselleşme Serbest Enerjisine Katkılar……..16

2.5.2 Surfaktanın Hidrokarbon Zincirinin Taşınımı……16

2.6. Misel Şekillerinin Geometrik Parametreleri…..……...17

2.6.1. Küre…….……...17

2.6.2. Oblate Küresel……..……18

2.6.3. Prolate Küresel……..……19

3. MATERYAL ve METOD……...20

3.1. MATERYAL...……..…….....20

3.1.1. Kimyasal Maddeler…….……..……20

3.1.2. Kullanılan Cihazlar…….....21

3.2. METOD.....22

3.2.1. Teorik Olarak Surfaktanların Oluşturdukları Misel Şekillerinin Bulunması……22

3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması…….....23

3.2.3. Viskozite Ölçülmesi.…….....23

3.2.4. Yoğunluk Ölçülmesi……..…….....24

3.2.5. Çözeltilerin Bağıl ve Spesifik Viskozite Değerlerinin Bulunması……..……..24

3.2.6. Çözeltilerin Kritik Misel Konsantrasyon (KMK) Değerlerinin Tayini 25

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR…….……...26

4.1.Sonuçlar…….26

4.1.1. Sodyum Dodesil Sülfat (SDS): $NaC_{12}H_{25}SO_4$ ……...26

4.1.2. Sodyum Desil Sülfat: $NaC_{10}H_{21}SO_4$ ……..…….....……....31

4.1.3. Desil Trimetil Amonyum Bromür: $C_{10}H_{21}(CH_3)_3NBr$...……..35

4.1.4. Dodesil Trimetil Amonyum Bromür: $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$.....38

4.1.5. n-Dodesil Octaetilen Glikol Monoeter: $C_{18}E_8$, $C_{28}H_{58}O_9$….....41

4.1.6. SDS ’nin 25℃ ‘deki Kritik Misel Konsantrasyonu ve Viskozite Paramerelerinin Tayini…….47

4.1.7. DTAB ’ün 25℃ ‘deki CMC ve Viskozite Paramerelerinin Tayini……...54

4.1.8. 0.10 M NaCl Çözeltisindeki SDS ’nin 25℃ ’deki Viskozite Parametrelerinin Tayini……61

4.2.Tartışma…….68

KAYNAKLAR……...71

ÖZGEÇMİŞ…….78

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Kürenin yarıçapının şekilsel gösterimi……..…….17

Şekil 2.2. Oblat küreselde a, b ve c yarı eksen uzunluklarının gösterimi……...18

Şekil 2.3. Prolate küreselin farklı açılardan 3 boyutlu gösterimi……..……..19

Şekil 4.1. SDS ‘nin yapısal gösterimi……...……...……26

Şekil 4.2. Sodyum desil sülfatın yapısal gösterimi……...……...31

Şekil 4.3. Desil trimetil amonyum bromürün yapısal gösterimi……..……...…35

Şekil 4.4. Dodesil trimetil amonyum bromür ‘ün yapısal gösterimi……..……38

Şekil 4.5. n-Dodesil octaetilen glikol monoeter’in yapısal gösterimi……..…….41

Şekil 4.6. SDS ‘nin 25℃ ‘de relative (bağıl) viskozitesinin konsantrasyon ile değişim grafiği……...48

Şekil 4.7. SDS çözeltilerinin 25℃’deki farklı konsantrasyonlarına karşılık yoğunluk değerleri grafiği……..……49

Şekil 4.8. SDS ‘nin 25℃ ‘de viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi grafiği..…..…49

Şekil 4.9. SDS ‘nin 25℃ ’de $C - CMC$ konsantrasyonlarına karşılık $\frac{\eta_{rel}^{-1}}{C-CMC}$ değişimi grafiği……...…50

Şekil 4.10. SDS ‘nin 25℃ ’de $C - CMC$ konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri grafiği……..……....51

Şekil 4.11. SDS ‘nin 25℃ ’de $C - CMC$ konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri ve bulunan içsel viskozite değeri grafiği……..52

Şekil 4.12. DTAB ‘ün 25 ℃ ‘de relative (bağıl) viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi grafiği…….……...55

Şekil 4.13. DTAB çözeltilerinin 25℃’deki farklı konsantrasyonlarına karşılık yoğunluk değerleri grafiği …..….....……...56

Şekil 4.14. DTAB ‘ün 25℃ ‘de viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi grafiği……56

Şekil 4.15. DTAB ‘ün 25℃’de $C - CMC$ konsantrasyonlarına karşılık $\frac{\eta_{rel}{}^{-1}}{C-CMC}$ değişimi grafiği……...57

Şekil 4.16. DTAB ‘ün 25℃ ’de $C - CMC$ konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri grafiği…...……...……...59

Şekil 4.17. DTAB ‘ün 25℃ ’de $C - CMC$ konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri ve bulunan içsel viskozite değeri grafiği.……..……...59

Şekil 4.18. 0.10 M NaCl ’de SDS çözeltilerinin 25℃’deki farklı konsantrasyonlarına karşılık yoğunluk değerleri grafiği.……...……...62

Şekil 4.19. 0.10 M NaCl ‘de SDS ‘nin 25 ℃ ‘de viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi grafiği.……...…….……63

Şekil 4.20. 25 ℃ ‘de 0.10 M NaCl ‘de SDS ‘nin relative (bağıl) viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi grafiği.……...63

Şekil 4.21. 25℃ ’de 0.10 M NaCl ’de SDS ‘nin $C - cmc$ konsantrasyonlarına karşılık $\frac{\eta_{rel}{}^{-1}}{C-CMC}$ değişimi grafiği……...64

Şekil 4.22. 25℃ ’de 0.10 M NaCl’deki SDS ‘nin $C - CMC$ konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri grafiği.……66

Şekil 4.23 25℃ ’de 0.10 M NaCl ’de SDS ‘nin $C - CMC$ konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri ve bulunan içsel viskozite değeri grafiği……..……67

Şekil 4.24. 0.10 M NaCl ’de SDS çözeltilerinin 25℃’deki farklı konsantrasyonlarına karşılık yoğunluk değerleri ve bulunan eğim ($\bar{v}$, kısmi spesifik hacim) değeri grafiği...67

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 4.1. İncelenen Farklı Surfaktanların Yüzey Alanı Ve Şekil Verileri İle Bulunan Şekillerin Paketleme Parametresi Verileri……...46

Tablo 4.2. 25℃ 'de farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerinin bulunan *t, d,* η, $\eta_{bağ}$, $C - CMC$, η_{spe} parametre değerleri……51

Tablo 4.3. 25 ℃ 'de farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerinin bulunan bağıl viskozite, $\ln\eta_{rel}$ ve η_{inh} parametre değerleri……..……53

Tablo 4.4. 25℃ 'de faklı konsantrasyonlardaki DTAB çözeltilerinin bulunan *t, d,* η, $\eta_{bağ}$, $C - CMC$, η_{spe} parametre değerleri……58

Tablo 4.5. 25℃ 'de farklı konsantrasyonlardaki DTAB çözeltilerinin bulunan bağıl viskozite, $\ln\eta_{rel}$ ve η_{inh} parametre değerleri……..……60

Tablo 4.6. 25 ℃ 'de 0.10 *M* NaCl 'de bulunan farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerinin bulunan *t, d,* η, $\eta_{bağ}$, $C - CMC$, η_{spe} parametre değerleri…….65

Tablo 4.7. 25℃ ‘de 0.10 M NaCl ‘deki farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerinin bulunan $\ln \eta_{rel}$, İnert viskozite değerleri……..……..66

Tablo 4.8. 25℃ ‘de 0.10 M NaCl ‘deki SDS ‘nin bulunan $[\eta]$, p_w, $\bar{v}$, W parametre değerleri ……..68

BÖLÜM-1-

GİRİŞ

Çözelti içerisinde surfaktan moleküllerinin öz toplaşımı ilk olarak Tanford [1] ve Israelachivli v.d. [2] tarafından incelenmiştir. Tanford öz toplaşım konusunda serbest enerji değişimini tanımlamıştır. Bu serbest enerji ifadesinden yararlanarak sulu çözeltide surfaktan moleküllerinin neden kendiliğinden toplanarak miseli oluşturduğu, belli bir büyüklüğe ulaştığı ve belli bir şekli aldığı açıklanabilir. Israelachvili, Mitchell ve Ninham [2] denge halindeki miselin büyüklüğü ve şeklinin genel termodinamik ilkelerin uygulanması sonucunda önerilen moleküler paketleme değişkeninden çıkarılabileceğini ileri sürmüşlerdir. Moleküler paketleme değişkeni v_s/al_s şeklinde tanımlanmıştır [2,3]. Burada, v surfaktanın hidrofilik kısmının hacmini, a misel yüzeyinde molekül başına düşen alanı, l ise hidrofil grubunun açılmış uzunluğunu gösterir. Surfaktanın hidrofilik baş grubu moleküler paketleme değişkeninin belirlenmesinde önemli rol oynar. Çünkü, verilen bir surfaktan için v_s/l_s oranı sabit alınabilir. Ancak, Nagarajan [4] surfaktanın hidrofobik kuyruk kısmının da miselin büyüklüğü ve şeklinin belirlenmesinde önem taşıdığına işaret etmiştir.

Sulu çözeltide öz toplaşım yoluyla oluşan miselin yapısı hidrofobik maddeler için çözünürleştirme kapasitesi, vizkozite, yüzey gerilim gibi surfaktanların çözelti özelliklerini etkilediğinden dolayı deneysel ve kuramsal olarak geniş ölçüde incelenmiştir [5-10].

Robson ve Dennis [5] iyonik olmayan surfaktan olan Triton X-100 miselinin şeklinin geometrik olarak oblat küresel olduğunu belirlemiştir. Miseldeki surfaktan moleküllerinin hidrofobik kısımları tarafından işgal edilen hacim ile oblat kürenin hacmi arasındaki farktan misel tarafından habsedilen su miktarını 5400 su molekülü olarak hesaplamışlardır. Bu konuda Tanford'un da birçok surfaktan için termodinamik uygulamalar nedeniyle prolat küresel misel yerine oblat küresel misel şeklinin daha tercih edilir olduğunu belirttiği bilinmektedir [1].

Carale v.d. [11] sulu çözeltide iyonik olmayan surfaktanların miselleşmesi üzerine tuz etkisini inceleyerek tuzların surfaktanın hidrofobik alkil zincirinden çok hidrofilik kısmı üzerinde etkili olduğunu göstermiştir. Polioksi etilen glikol eter tipi iyonik olmayan surfaktanların kritik misel konsantrasyonu ve yüzey gerilimlerinin tuz etkisi ile düştüğü görülmüştür. İyonik olmayan surfaktanların diğer çözelti özelliklerinin de tuz etkisi ile değiştiği miselleşme serbest enerjisinin incelenmesi sonucunda anlaşılmıştır.

Nagarajan [4] misel şeklinin ve büyüklüğünün belirlenmesinde surfaktanın hidrofobik zincir kısmının etkisiz olduğu hususu üzerinde durarak surfaktanın öz toplaşımı ve moleküler paketleme parametresini incelemiştir. Misel şeklinin ve büyüklüğünün belirlendiği dengede surfaktanın hidrofobik hidrokarbon zincirinin de etkili olduğu ileri sürülmüştür. Hidrofobik hidrokarbon zincirinin rolü özellikle surfaktan molekülü başına misel yüzeyinde düşen yüzey alanının hesaplanmasında dikkate alınmalıdır. Buna dayanarak, Tanford serbest enerji ifadesinde bu etkide göz önünde bulundurularak düzenleme yapılmıştır.

Lukanov ve Firoazabadi [12] tarafından iyonik surfaktanların öz toplaşımı üzerine spesifik iyon etkileşimini incelenerek iyonik surfaktanlarda miselleşme için moleküler bir model önerilmiştir. Bu modelde karşıt iyonların, Poisson-Boltzman denklemine göre, misel yüzeyinde dağıldığı kabul edilmiştir. Su, surfaktan ve elektrolitten oluşan çok bileşenli sistemde termodinamik değişkenler olarak su, surfaktan ve elektrolitin her birinin mol kesri ile sıcaklık ve basınç alınmıştır. Surfaktan öz toplaşımı ile oluşan miselin monodispers olduğu varsayılarak küresel ve elips şeklindeki miselin büyüklük dağılımı tanımlanmıştır. Karşıt iyonların bir kısmının misel yüzeyinde adsorplanarak ara yüzey serbest enerjisini düşürdüğü bu nedenle de baş grup

karşıt iyon karışma entropisine katkı yaptığı ileri sürülmüştür [13]. Sodyum dodesil sülfatın sulu çözeltisinde öz toplaşımla oluşan miselin agregasyon sayısı, kritik misel konsantrasyonu gibi moleküler yapı değişkenlerinin tahmin edilen değerleri ile deneysel değerlerin karşılaştırılması yapılarak bu varsayımların doğrulaması yapılmıştır [14].

Surfaktan çözeltilerinde öz toplaşım yoluyla oluşan miselin şekli ve büyüklüğü hidrofobik maddelerin çözünürleştirilmesi, vizkozite, yüzey gerilim gibi çözelti özelliklerini değiştirerek surfaktan çözeltilerinin performansını etkiler. Bu nedenle, istenilen şekil ve büyüklükteki miseli oluşturmak için surfaktan molekülünün seçimi önem taşımaktadır. Bunun için, termodinamiğin genel ilkeleri ve moleküler paketlenme özelliklerinin birlikte incelenmesi sonucunda önerilmiş bulunan moleküler paketleme değişkeninin çözeltideki agregatın şekli ve büyüklüğünün nasıl denge halinde bulunduğu hakkında öngörüde bulunma imkanı sağladığı gösterilmiştir [2,3]. Bu çalışmada, moleküler paketleme değişkeninin hesaplanacak verilerinden iyonik ve iyonik olmayan surfaktanların sudaki çözeltilerinde öz toplaşımla oluşan miselin şekli ve büyüklüğü konusunda bilgi edinilecek ve bu bilgilerin vizkosite ve yoğunluk ölçme gibi deneysel yöntemlerle doğruluğu araştırılacaktır.

BÖLÜM-2-

KAYNAK ARAŞTIRMASI

Amfifilik moleküller suda çözündüğü zaman kendi aralarında etkileşerek öz toplaşım yolu ile miseli oluşturur. C. Tanford tarafından miselin tanımı şu şekilde yapılmıştır: Amfifilik moleküllerden ya da iyonlarından istemli ve tersinir bir şekilde oluşan, suda çözünebilen agregatlara misel denir [1]. Amfifilin hidrofobik kısmı hidrokarbon zincirinden oluştuğunda miselin iç tarafına; suda çözünürlüğü sağlayan hidrofilik polar gruplar ise yerleşir. Miseller küresel, elipsoid ya da silindirik olabilir. İki paralel amfifilik molekül tabakasından oluşan iki tabakalı şekiller de ortaya çıkabilir.

Misel içerisindeki hidrokarbonun ideal çözelti oluşturduğu düşünülerek diğer çözünürleştirme olaylarında olduğu gibi miselin iç bölgesine geçen maddenin standart transfer serbest enerjisi elde edilir;

$$\mu_{mic}^{0} - \mu_{W}^{0} = RTln(X_w/X_{mic}) \quad (2.1)$$

Burada; μ_{mic}^{0} miselin standart kimyasal potansiyeli; X_w suyun mol kesri ; μ_{W}^{0} standart kimyasal potansiyel; X_{mic} miseldeki çözünenin mol kesridir.

Misel oluşumu için tanımlanan termodinamik parametreleri deneysel verilerle ilişkilendirebilmek için miselin ayrı bir faz oluşturduğu varsayılır. Bu halde Gibbs'in fazlar kuralı uygulanır ve verilen bir sıcaklık ve basınçta serbest amfifiller ve misel birbiriyle denge halindedir. Buna dayanarak aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$\mu_{mic}^{0} - \mu_{w}^{0} = RTln\, X_w + \; RTlnf_w \tag{2.2}$$

Burada f_w suyun aktivite katsayısıdır.

Hill yaklaşımına göre misel büyüklüğüne bakmaksızın çözeltideki bütün miseller çözeltinin bir bileşeni olarak düşünülür [15] .

O halde misellerin molü başına serbest enerji $RTln$ (miselin mol kesri) alacaktır. Eğer misel ortalama olarak $\bar{m}$ amfifil molekülü içerirse 1 mol amfifil için şu denklem yazılabilir;

$$\mu_{mic} = \mu_{\text{mic}}^{0} + \frac{RT}{\bar{m}} ln \frac{X_{mic}}{\bar{m}} \tag{2.3}$$

Denge halinde μ_{mic} çözeltideki serbest amfifilin kimyasal potansiyeline eşit olmalıdır. Buna dayanarak 2.3 denklemi yerine aşağıdaki eşitlik yazılır:

$$\mu_{mic}^{0} - \mu_{w}^{0} = RTlnX_w + RTlnf_w - \frac{RT}{\bar{m}}\; ln \frac{X_{mic}}{\bar{m}} \tag{2.4}$$

Diğer bir yaklaşıma göre[1] , misel agregatları farklı büyüklüklerde düşünülür ve her bir büyüklük kendi standart kimyasal potansiyeli ile karakterize edilir; $\mu_{mic,m}^{0}$.

Denge halinde μ_{mic} bütün farklı büyüklükteki miseller için aynı olacağından 2.4 eşitliği yerine 2.5 eşitliği yazılabilir:

$$\mu_{mic,m}^{0} - \mu_{w}^{0} = RTlnX_w + RTlnf_w - (RT/m)ln\big(X_{mic,m}/m\big) \tag{2.5}$$

Burada $\mu_{mic,m}^{0}$ m amfifil içeren miselin standart kimyasal potansiyeli; $X_{mic,m}$ m amfifil içeren miselin mol kesrini gösterir.

Üçüncü yaklaşımda ise misel oluşumu için denge sabiti 2.6 eşitliği ile Debye tarafından önerildiği gibi ifade edilebilir [16]:

$$K_m = X_{mic,m}/X_w^m f_w^m \tag{2.6}$$

Bu yaklaşımda $m\big(\mu_{mic,m}^{0} - \mu_{W}^{0}\big)$ $RTlnK_m$'ye eşit olması suretiyle özdeş bir yaklaşıma dönüştürülür.

2.1 Kritik Misel Konsantrasyonu

Genellikle CMC olarak kısaltılan bu geçiş konsantrasyonuna kritik misel konsantrasyonu denilir. Bu konsantrasyon ampirik grafik yöntemiyle tayin edilir.

Misel ve serbest amfifilleri birbirlerinden ayıran herhangi bir fiziksel özellik ile toplam konsantrasyon arasında bir grafik çizildiği zaman eğimdeki değişme CMC olarak alınır. Misel oluşumunun önemli bir özelliği miselle denge halinde bulunan serbest amfifil konsantrasyonunun misel konsantrasyonu ile yavaşça değişmesidir. Bu yüzden tanımlanan koşullar altında X_w yaklaşık olarak CMC 'ye eşittir.

X_w 'nin 0,01-1,0 aralığında X_w grafikten tayin edilen CMC değerine eşit olarak ($X_w = cmc$) alınabilir. Buna dayanarak 2.2 denklemi aşağıdaki şekli alır:

$$\mu_{mic}^0 - \mu_w^0 = RT\ ln\ cmc + RT\ lnf_w \tag{2.7}$$

Bu eşitlikten de görüleceği gibi $\overline{m}_{ort}$ arttıkça misel oluşumu hakkındaki faz ayrılması yaklaşımının daha iyi bir yol olduğu sonucu çıkar[17,18].

CMC ile ilgili olarak yapılan deneysel çalışmalara dayanarak miselleşmede kimyasal potansiyel değişimi ile amfifilin hidrokarbon sayısı arasında aşağıdaki bağıntı bulunmuştur (1).

$$\mu_{mic}^0 - \mu_w^0 = 2931 - 732n_c \tag{2.8}$$

Burada n_c hidrokarbon zincirindeki karbon atom sayısıdır.

2.2. Miselin Büyüklüğü ve Büyüklük Dağılımı

Miselin molekül ağırlığı makro moleküller için kullanılan yöntemlerle ölçülür. Mevcut verilerin büyük bir kısmı ışık saçılma yönteminin kullanılmasıyla elde edilmiştir. Ve hemen hemen sonuçların büyük bir kısmı da tek hidrokarbon zincirli amfifillerle oluşturulan misellere aittir. İlk bakışta miselin molekül ağırlığının düzensiz olduğu ve amfifil moleküllerinin özelliklerinden çıkarılamayacağı yönündedir.

Çeşitli amonyum tuzlarından elde edilen amfifillerin ağırlıkça ortalama agregasyon sayılarının iyonik baş gruptaki CH_3 gruplarından ve Cl^- ve Br^- karşıt iyonlarının değişmesinden etkilendiği görülmüştür. Yani ağırlıkça ortalama agregasyon sayısı amfifilin hidrokarbon zincir uzunluğuna bağlıdır. Misel büyüklüğü zincir uzunluğu ile artmasına rağmen farklı amfifil sistemlerinde farklı derecelerde artmaya yol açmıştır[19].

Farklı büyüklükteki misel oluşumuna ilişkin aşağıda tanımlamalar deney sonuçlarından çıkarılmıştır.

1. Ortalama ağırlıkça agregasyon sayısı 100 ($\bar{m}_w \sim 100$) civarında olan küçük miseller ve ortalama agregasyon sayısı 100'ün üstünde olan büyük miseller şeklinde büyüklük bakımından bir sınıflandırma yapılabilir. Tek hidrokarbon zincirli tüm amfifiller her iki tip miseli de oluşturabilir. Büyüklükçe artışın önemli olmadığı sistemlerin birçoğunda; seyreltik çözelti halinde birçok sistemde miselin büyüklüğü belli bir dereceyi aşmaz. Yüksek amfifil konsantrasyonlarında daha büyük misellere geçildiği X ışın saçılma yöntemiyle gösterilmiştir [20,21].

2.Amfifil baş grupları arasındaki itme kuvvetlerinin büyüklüğü misel büyüklüğünü ve küçük miselden büyük misele geçiş için gerekli koşulları önemli ölçüde etkiler [22,23].

3.Hidrokarbon zincir uzunluğundaki artış misel büyüklüğünü arttırır. Misel oluşumundaki etkili olan elektrostatik çekim kuvvetlerindeki bir artış miselin belli bir büyüklükte kalması için gerekli olan itme kuvvetlerindeki artışla dengelenir.

4.Toplam amfifil konsantrasyonundaki artış her zaman için daha büyük misellerin oluşumuna yol açar.

2.2.1. Misel Büyüklüğünün Dağılımı

Işık saçılma ve osmotik basınç yöntemleriyle yapılan ölçmeler karşılaştırıldığında ağırlıkça ve sayıca ortalama molekül ağırlıklarını yaklaşık olarak eşit olduğu bulunmuştur [18,24,25]. Mol kesri birimi cinsinden konsantrasyonu $[A_m]$ ve misel agregasyon sayısı m alınarak

$$X_{mic,m} = m[A_m] \tag{2.9}$$

$$X_{mic} = \sum m\,[A_m] \tag{2.10}$$

yazılabilir. Burada $X_{mic,m}$ m amfifil içeren miselin mol kesri; m agregasyon sayısıdır.

Bu eşitliklerle bağlı olarak 2.5 denklemi aşağıdaki şekilde yeniden yazılabilir.

$$RTln[A_m] = -m\left(\mu^0_{mic,m} - \mu^0_w\right) + mRT\ lnX_w\ f_w \tag{2.11}$$

Burada X_w mol kesri biriminden çözücünün konsantrasyonu; μ^0_W birim ölçekteki standart kimyasal potansiyel; $\mu^0_{mic,m}$ m amfifil içeren miselin standart kimyasal potansiyeli; f_w suyun aktivite katsayısı, m agregasyon sayısıdır.

Tanımından dolayı $\mu^0_{mic,m}$ amfifil konsantrasyonuna bağlı olmadığından $[A_m]$ 'nin konsantrasyona göre türevi oldukça basit bir ifade verir.

$$d[A_m]/dX_w = m[A_m]/X_w \tag{2.12}$$

Bu denklem çeşitli moleküler büyüklük ortalamalarının tanımı ile ilişkilendirilebilir.

$$\overline{m}_n = \sum m\,[A_m]/\sum[A_m] \tag{2.13}$$

$$\overline{m}_w = \sum m^2\,[A_m]/\sum m\,[A_m] \tag{2.14}$$

$$\overline{m}_z = \sum m^3\,[A_m]/\sum m^2\,[A_m] \tag{2.15}$$

$\overline{m}_n$ (sayıca ortalama agregasyon sayısı)

$\overline{m}_w$ (ağırlıkça ortalama agregayson sayısı)

$\bar{m}_z$ (z ağırlıkça ortalama agregasyon sayısı)

2.3. Miselin Şekli

Miselin sürtünme özellikleri küresel proteinlerin sürtünme özelliklerine benzerdir. Örneğin; 25°C'de 0,1M−0,2M NaCl çözeltisindeki dodesil sülfat misellerin içsel viskozitelerinin belirlenmesi sonucunda $[\eta] = 3.3 \pm 0.1$ cc/g (η; içsel viskozite) olarak bulunmuştur [26,27,28].

Daha önce tanımlanan büyük miseller ise farklı davranış gösterirler. Örneğin; $C_{12}H_{25}NH_3^+Cl^-$ 0.03 M NaCl ($\bar{m}_w = 900$)'da $[\eta] = 45$cc/g bulunmuştur [22]. Diğer taraftan iyonik olmayan oksietilen glikol mono eterlerde, $R-(OCH_2CH_2)_n-OH$ de $R=C_{16}H_{33}$ halinde 25°C'de $[\eta] = 105$cc/g bulunmuştur [29] .

Bu şekilde elde edilen hidrodinamik veriler diğer fiziksel ölçmelerle de desteklenir. Örneğin; $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_7OH$ misel molekül ağırlığı üzerine toplam amfifil konsantrasyonunun etkisi ışık saçılma yöntemiyle incelendiği zaman konsantrasyon arttıkça miselin kompakt halinde daha geniş misellere bir geçiş yaptığı görülür [29] .

Stigter dodesil amonyum klorür misellerinin $\bar{m}_w$, ağırlıkça ortalama agregasyon sayısındaki, değişmenin fonksiyonu olarak içsel viskozitenin ayrıntılı bir analizini yapmıştır. Çıkarılan sonuca göre miseller çubuk şeklindedir ancak; bu çubuklar son derece değişken özelliklere sahip olurlar. Bu değişkenlik misellerin entropisini arttırır[30].

X ışın difraksiyonu düzenli yapıların araştırılması için temel araçlardan biridir. Bu yöntemle çözeltilerdeki iri parçacıklar hakkında da sınırlı bilgi elde edilebilir. Sulu çözeltilerdeki uygulamalar sonucunda amfifil konsantrasyonunun artması ile küçük küresel misellerin çubuk şeklindeki misellere geçiş yaptığı sonucu çıkarılmıştır [20,21].

Misel şekli ve büyüklüğü arasındaki bağıntıya ilişkin gözlemler ile hidrofilik bağ grubuna bağlı bir hidrokarbon veya iki hidrokarbon zincirli grupların etkisi geometrik

bilgilere dayalı olarak açıklanabilir [31,32]. Bu uygulama için aşağıdaki varsayımlar yapılmıştır.

(1) Misel hidrokarbon zincirinin hemen hemen tümünden oluşan bir hidrofobik merkez içerir. Hidrokarbon zincirinin ucunda yer alan CH_3 grupları her zaman miselin içerisinde bulunan bu hidrofobik kısımda yer alır. Miselin bu kısmının fiziksel özellikleri sıvı haldeki hidrokarbon damlalarınınkine benzer. Buna dayanarak miselin iç kısmını oluşturan bu bölgenin hacmi hesaplanabilir. m' , hidrokarbon zinciri içeren misel için V hidrokarbon çekirdeğinin hacmi

$$V = (27.4 + 26.9\, n'_C)m' \tag{2.16}$$

şeklinde verilir [1]. Denklemdeki sayısal parametreler Husson ve Luzzati (1964) 'nin hacimsel ölçümlerine dayanmaktadır. Burada n'_C hidrofobik kısımda yer alan hidrokarbon zincirinin karbon atomlarının sayısını gösterir ve daha önce ifade edildiği gibi zincirdeki toplam karbon atom sayısı olan n_C den daha küçüktür.

(2) Miselin merkezinde herhangi bir boşluk bulunmadığından bir boyuttaki uzunluk hidrokarbon zincirinin mümkün olan maksimum uzunluğu ile sınırlıdır. Bu uzunluk hidrokarbon zinciriC-O)nin birbirini takip eden karbon atomları arasındaki 2.53 Å olan uzaklığından elde edilir. Buna zincirin ucunda yer alan metil grubunun van der Waals yarıçapı 2.1 Å ve hidrofobik kısmın içerisinde yer almayan ilk atomun bağ uzaklığının yarısı olan yaklaşık olarak 0.6 Å ilave edilir.

Böylece n'_C ile zincir için maksimum uzunluk Å cinsinden;

$$l_{max} = 1.5 + 1.265 n'_C \tag{2.17}$$

olarak bulunur [1].

(3) Amfifil baş grubu başına yüzey alan (S/m) misel oluşumunu termodinamiğini açıklamada kritik bir parametredir. Misel oluşumundaki zıt kuvvetler ilkesi bu parametrenin en uygun bir değere ulaşmasını sağlar. Baş gruplar arasındaki itme S/m 'yi arttıracak yönde olacaktır.

2.3.1. Küresel Miseller

Küresel bir miselin hidrofobik kısmının yarıçapı $l_{\max}$ 'ın büyüklüğünü geçmez. Misel başına hidrokarbon zincirinin maksimum sayısı n'_C sayısı ile tayin edilir. Misel oluşumunda yer alan hidrokarbon zincirlerinin sayılarının artması miselin şeklinde bir bozulmaya yol açar. En yakın olasılıkla misel küreselden elips şekline dönüştür. Bir elipsin küçük yarı ekseni b_0, l_{max} 'ı geçemez. Ancak büyük yarı eksen a_0 için sınır mevcut değildir [23,33].

2.4. Moleküler Paketleme Modeli

Moleküler paketleme parametresi v_s/al_s ile tarif edilir. Burada l_s ve v_s surfaktan kuyruğunun uzunluğu ve hacmidir. a ise agregatı oluşturan surfaktan molekülü başına agregatın hidrofobik çekirdeğinin yüzey alanıdır. Bu şekilde tanımlanan moleküler paketleme parametresi miselleşmeyi basit bir şekilde tanımlamaya yarar [1,31,34,35,36].

Eğer g surfaktan molekülünden oluşmuş çekirdek yarıçapı R_s ile gösterilen küresel bir misel göz önüne alınacak olursa çekirdeğin hacmi $V_g = gv_s = 4\pi R_s^3/3$; çekirdeğin yüzey alanı $A_g = ga = 4\pi R_s^2$ şeklinde yazılabilir. Bu basit geometrik bağıntılardan $R_s = 3v_s/a$ bağıntısı bulunur.

Eğer miselin çekirdeği herhangi bir boşluk bırakmadan surfaktan kuyruklarıyla doldurulursa o zaman R_s yarıçapı kuyruğun açılmış uzaklığı l_s 'den daha büyük olamaz. R_s ifadesinde bu kısıtlamayı getirecek olursak küresel miseller için $0 \leq v_s/al_s \leq 1/3$ bağıntısı bulunur.

Benzer şekilde g surfaktan molekülünden oluşmuş silindirik ya da çift tabakalı agregatlar için V_g hacmi ile A_g yüzey alanı geometrik bağıntı olarak bulunabilir. Bu geometrik bağıntılar agregatın en azından bir boyutunun l_s 'den daha büyük olamayacağı kısıtlamasıyla birlikte kullanılarak moleküler paketleme parametreleri ve agregat şekilleri arasındaki aşağıdaki bağıntıya ulaşılabilir [36].

Küresel için; $0 \leq v_s/al_s \leq 1/3$

Silindirik için; $1/3 \leq v_s/al_s \leq 1/2$

Çift tabaka için; $1/2 \leq v_s/al_s \leq 1$

Onun için eğer moleküler paketleme parametresi bilinirse denge halindeki miselin büyüklüğü ve şekli kolaylıkla çıkartılabilir.

Surfaktanlar için v_s/l_s oranı kuyruk uzunluğuna bağlı olmadan sabit bir değer olarak alınabilir [1] ve tek kuyruk içeren surfaktan için 21Å^2 'ye; çift kuyruklu için de 42 Å^2 'ye eşittir. Bundan dolayı paketleme parametresi v_s/al_s surfaktanın özelliğini yansıtan a alanı ile değişir. Molekül başına alan a; minimum serbest enerjinin elde edildiği denge halinden elde edilen termodinamik bir büyüklüktür. Surfaktan baş grubunun geometrik şekli ve büyüklüğüne bağlı basit bir değişken değildir.

Surfaktan agregatlarının geometrik yapılarına ilişkin tanımlar aşağıda verilmiştir[37].

1. Küresel miseller için (yarıçap $\mathrm{R_s} < l_s$):

$$\mathrm{V_g} = \frac{4\pi \mathrm{R_s^3}}{3} = \mathrm{g}v_\mathrm{s}$$

$$\mathrm{A_g} = 4\pi \mathrm{R_s^3} = \mathrm{g}\,a$$

$$\mathrm{A_{g\delta}} = 4\pi(\mathrm{R_s} + \delta)^2 = \mathrm{g}a_\delta$$

$$P = \frac{V_g}{A_g R_s} = \frac{v_s}{aR_s} = \frac{1}{3}$$

2. Elips şeklindeki miseller için (küçük yarı eksen $R_s = l_s$, büyük yarı eksen $b \leq 3l_s$, dış merkezlilik E):

$$\mathrm{V_g} = \frac{4\pi \mathrm{R_s^2 b}}{3} = \mathrm{g}v_\mathrm{s}$$

$$\mathrm{A_g} = 2\pi \mathrm{R_s^2}\left[1 + \frac{\sin^{-1}\mathrm{E}}{\mathrm{E}(1-\mathrm{E}^2)^{1/2}}\right] = \mathrm{g}a, \qquad E = \left[1 - \left(\frac{R_s}{b}\right)^2\right]^{1/2}$$

$$\mathrm{A_{g\delta}} = 2\pi(\mathrm{R_s} + \delta)^2\left[1 + \frac{\sin^{-1}\mathrm{E_g}}{\mathrm{E_\delta}(1-\mathrm{E_\delta}^2)^{1/2}}\right] = \mathrm{g}a_\delta, \quad E_\delta = \left[1 - \left(\frac{R_s+\delta}{b+\delta}\right)^2\right]^{1/2}$$

$P = \frac{V_g}{A_g R_s} = \frac{v_s}{a R_s}$, $\frac{1}{3} \leq \mathrm{P} \leq 0.406$, $\mathrm{R_{eq}} = \left(\frac{3\mathrm{V_g}}{4\pi}\right)^{1/3}$; ($\mathrm{R_{eq}}$ eşdeğer yarıçap)

3. Çubuk şeklindeki misellerin silindirik parçası için; (yarıçap $\mathrm{R_c} \leq l_s$, uzunluk $\mathrm{L_c}$):

$$\mathrm{V_g} = \pi \mathrm{R_c^2 L_c} = \mathrm{g}v_\mathrm{s}$$

$$\mathrm{A_g} = 2\pi \mathrm{R_c L_c} = \mathrm{g}a, \quad \mathrm{A_{g\delta}} = 2\pi(\mathrm{R_c} + \delta)\mathrm{L_c} = \mathrm{g}a_\delta$$

$$P = \frac{V_\mathrm{g}}{\mathrm{A_g R_c}} = \frac{v_s}{a R_c} = \frac{1}{2}$$

4. Çubuk şeklindeki misellerin baş kısımları için; (baş kısım yarıçapı $\mathrm{R_s} \leq l_\mathrm{s}$, silindir yarıçapı $\mathrm{R_c} \leq l_\mathrm{s}$):

$$H = R_s \left[1 - \left\{1 - (R_c/{R_s}^2\right\}^{1/2}\right]$$

$$\mathrm{V_g} = \left[\frac{8\pi \mathrm{R_s^3}}{3} - \frac{2\pi}{3}\mathrm{H^2}(3\mathrm{R_s} - H)\right] = \mathrm{g v_s}$$

$$\mathrm{A_g} = [8\pi \mathrm{R_s^2} - 4\pi \mathrm{R_s} H] = \mathrm{g}a$$

$$\mathrm{A_{g\delta}} = [8\pi(\mathrm{R_s} + \delta)^2 - 4\pi(\mathrm{R_s} + \delta)(H + \delta)] = \mathrm{g}a_\delta$$

$$P = \frac{V_g}{A_g R_s} = \frac{v_s}{a R_s}$$

2.4.1. Tanford Serbest Enerji Modelinden Denge Alanının Bulunması

Bu modelde; bir surfaktan molekülünün sudaki sonsuz seyreltik halinden agregasyon sayısı g olan bir agregata transferine ilişkin standart serbest enerji değişmesinin üzerine üç katkı söz konusudur [1,37].

$$\left(\Delta \mu_\mathrm{g}^0\right) = \left(\Delta \mu_\mathrm{g}^0\right)_{\text{transfer}} + \left(\Delta \mu_\mathrm{g}^0\right)_{\text{ara yüzey}} + \left(\Delta \mu_\mathrm{g}^0\right)_{\text{baş}} \tag{2.18}$$

Birinci terim; $\left(\Delta\mu_g^0\right)_{\text{transfer}}$ kuyruğun transferinden ortaya çıkan negatif serbest enerji katkısıdır. Transfer serbest enerji katkısı surfaktan kuyruğunun yapısına bağlıdır; agregatın büyüklüğü ve şekline bağlı değildir. İkinci terim ara yüzey serbest enerji değişimi olup pozitif katkıya sahiptir. Çünkü, surfaktanın kuyruk kısmının tamamının sudan uzaklaşmaması agregat çekirdeğinin yüzeyinde hala bir temasın bulunması bu pozitif katkıya sebep olur. Bu serbest enerjinin büyüklüğü; σ birim alan başına serbest enerji ile a agregat çekirdeğinin molekülü başına düşen yüzeyin çarpımı şeklinde gösterilir.

$$\left(\Delta\mu_g^0\right)_{\text{ara yüzey}} = \sigma.a \tag{2.19}$$

Üçüncü standart serbest enerji terimi baş gruplardan kaynaklanan; serbest enerjiye pozitif katkı yapan; agregat yüzeyinde toplanan baş gruplar arasındaki karşılıklı itme etkileşimini gösteren bir katkıdır.

Bu tanımlara dayanarak Tanford tarafından yapılan standart serbest enerji değişimi;

$$\left(\Delta\mu_g^0\right) = \left(\Delta\mu_g^0\right)_{\text{transfer}} + \sigma.a + \alpha/a \tag{2.20}$$

burada α baş gruplar arasındaki itme değişkenidir.

Surfaktan çözeltisinde oluşan agregatlara termodinamik anlamında ayrı bir faz olarak bakılacak olursa denge şartı standart serbest enerji değişmesinde minimuma yani $\left(\Delta\mu_g^0\right)$ 'a karşılık gelir. Serbest enerjiyi minimum halde tutmak ya agregasyon sayısı g ya da molekül başına düşen alan, a, bakımından gerçekleştirilir. Çünkü her iki büyüklükte geometrik bağıntılarla birbirine bağlıdır. Bu şekilde agregat molekülleri başına düşen denge alanı aşağıdaki bağıntıyla bulunur;

$$\frac{\partial}{\partial a}\left(\Delta\mu_g^0\right) = 0 \Rightarrow \sigma - \frac{\alpha}{a^2} = 0 \Rightarrow a = \left(\frac{\alpha}{\sigma}\right)^{1/2} \tag{2.21}$$

Ayrı faz yaklaşımında kritik misel konsantrasyonu aşağıdaki bağıntılardan elde edilebilir;

$$\ln X_{CMC} = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right) = \left(\frac{\Delta\mu_g^0}{kT}\right)_{\text{Transfer}} + \left(\frac{\sigma}{kT}\right)a + \left(\frac{\sigma}{kT}\right)\frac{1}{a} \tag{2.22}$$

Burada a bundan bir önceki denklemdeki dengeye karşı gelen bir büyüklük olarak alandır. Yani a alanı dengeye karşılık gelir.

2.4.2. Moleküler Paketleme Modelinden Çıkarılan Sonuçlar

1. Baş grup olarak etilen oksit birimleri içeren iyonik olmayan surfaktanlarda eğer baş gruplardaki etilen oksit birimlerinin sayısı artarsa α 'nın da büyüklük olarak artacağı da beklenebilir. Bu yüzden etilen oksit birimi küçük olduğu zaman surfaktana α değeri küçüktür; α ve a arasındaki bağıntıdan (denklem 2.20 'den) a da küçüktür. Bu takdirde paketleme parametresi v_s/al_s daha büyüktür ve surfaktan çözeltisinde çift tabakalı agregat lamiler oluşur. Etilen oksit birimlerinin sayısının daha büyük olması halinde α ve a artacağından v_s/al_s oranı azalır. Surfaktan çözeltisinde silindirik miselin oluşması beklenir. Etilen oksit birimlerinin sayısı daha da artacak olursa a 'nın değeri daha da büyük olacağından v_s/al_s oranı küresel misellerin oluşmasını sağlayacak ölçüde küçüktür.

2. İyonik olmayan ve iyonik surfaktanlar karşılaştırılırsa; baş grup etkileşim parametresi α 'nın iyonik olmayanlar için iyoniklerden daha küçük olacağı görülecektir. Çünkü; iyonik surfaktanlarda iyonik etkileşim de ortaya çıkar. Bu nedenle a daha küçüktür. v_s/al_s(paketleme parametresi) iyoniklere göre iyonik olmayanlar için daha büyük olacaktır.

3. Verilen bir surfaktan molekülü için baş gruplar arasındaki itme çözelti koşullarını değiştirmek suretiyle azaltılabilir. Örneğin; iyonik surfaktan çözeltisine tuz ilave etmek iyonik etkileşimi düşürür; etilen oksit baş gruplu iyonik olmayan bir surfaktan molekülü için sıcaklığın yükselmesi sterik itmeyi düşürür. Bu halde α azaldığından a 'da azalacak ve buradan da v_s/al_s parametresinin arttığı görülecektir. Öyleyse, baş gruplar arasındaki etkileşimi kontrol eden çözelti koşullarını değiştirmek suretiyle küresel misellerden çubuk şeklindeki misele bir geçiş mümkün olabilir.

4. Tek kuyruklu ve çift kuyruklu surfaktan molekülleri karşılaştırılacak olursa aynı denge alanı için (a sabit) çift kuyruklu molekülün paketleme parametresinin tek kuyruklu molekülünkinden daha büyük ve onun iki katına sahip olduğu görülecektir. Bu

yüzden çift kuyruklu moleküller çift tabakalı ve bir tabakalı miseller oluşturmak üzere öz-toplanırken tek kuyruklu moleküller küresel ya da elips şeklinde miseller oluşabilir.

2.5. Surfaktanların Miselleşme Teorisi

2.5.1. Miselleşme Serbest Enerjisine Katkılar

Tanford modeline göre tanımlanan [1] standart serbest enerji değişimi; $\Delta\mu_g^0$ termodinamik ve moleküler bilgilere dayanarak bileşenlerine ayrılabilir [38,39,40]. Bunların birincisi; surfaktanın hidrofobik hidrokarbon zincir kısmıdır. Hidrokarbon bir sıvı gibi hareket ederek suyla temas etiği ortamdan agregat çekirdeğine transfer olur. İkinci olarak, agregat çekirdeği içindeki surfaktanın hidrofobik kuyruk kısmı polar baş grupların agregat-su ara yüzeyinde kalması gerektiğinden paketlenmeye zorlanır. Üçüncü olarak, agregatın oluşumu hidrofobik çekirdek kısmı ve su arasında bir ara yüzeyin oluşumunu gerektirir. Dördüncü aşamada; surfaktan baş grupları aralarında sterik etkileşime yol açarak agregat yüzeyine konumlandırılır. Son aşamada ise; baş gruplar iyonik ya da zwitter iyonikse agregat yüzeyindeki baş gruplar arasında elektrostatik etkileşim ortaya çıkar.

2.5.2. Surfaktanın Hidrokarbon Zincirinin Taşınımı

Surfaktan hidrokarbon zincirinin transfer serbest enerjisi hidrokarbonların sudaki çözünürlüğüne ilişkin deneysel verilerden bulunur [41,42]. Buna dayanarak bir alifatik hidrokarbon zincirindeki metilen ve metil grupları için taşıma serbest enerjisi sıcaklığın fonksiyonu olarak aşağıdaki denklemlerde verilmiştir [40].

CH_2 için;

$$\frac{(\Delta\mu_g^0)_{tr}}{kT} = 5.85\ln T + \frac{896}{T} - 36.15 - 0.0056T \qquad (2.23)$$

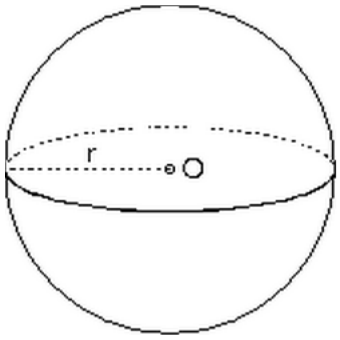
CH_3 için;

$$\frac{(\Delta\mu_g^0)_{tr}}{kT} = 3.38\ln T + \frac{4064}{T} - 44.13 + 0.02595T \quad (2.24)$$

İki hidrokarbon zincirinden oluşan surfaktan için transfer serbest enerjisi; molleküller arası etkileşimlerden dolayı iki bağımsız tek zincirli hidrokarbon zincirine dayalı olarak hesaplanan transfer serbest enerjisinden daha küçük olacaktır.

2.6. Misel Şekillerinin Geometrik Parametreleri

2.6.1. Küre



Şekil 2.1. Kürenin yarıçapının şekilsel gösterimi

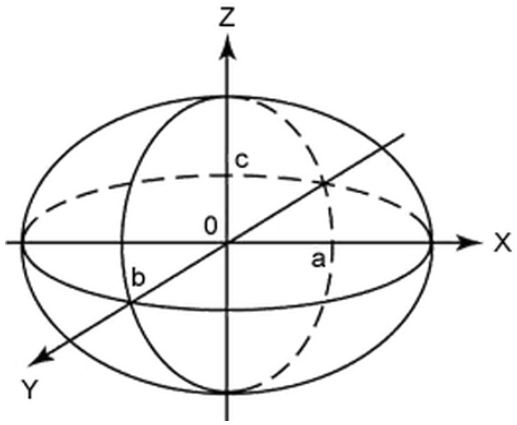
Hacim;

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \qquad (r\text{; yarıçap uzunluğu}) \quad (2.25)$$

Yüzey alanı;

$$S = 4\pi r^2 \quad (2.26)$$

2.6.2. Oblat Küresel



Şekil 2.2. Oblat küreselde a, b ve c yarı eksen uzunluklarının gösterimi

Oblat küresel yarı eksen uzunlukları arasındaki bağıntı; $a = b > c$ şeklindedir.

Dış merkezlik;

$$e = \sqrt{\frac{a^2-c^2}{c^2}} \tag{2.27}$$

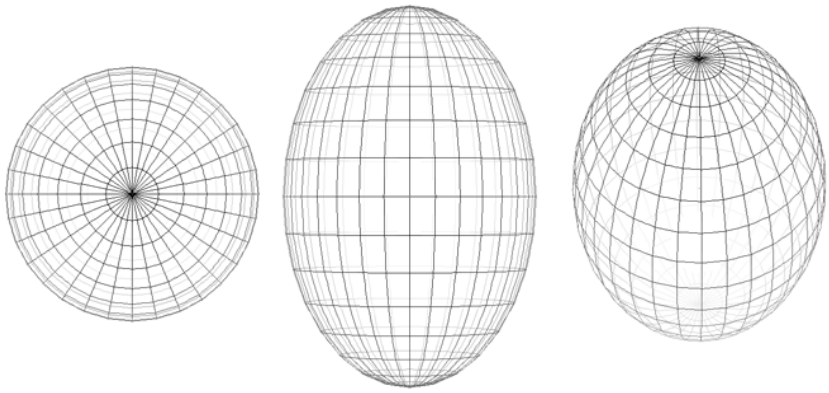
Yüzey alanı;

$$S = 2\pi a^2 + \pi \frac{c^2}{e} ln \frac{1+e}{1-e} \qquad [43] \tag{2.28}$$

Hacim;

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c \tag{2.29}$$

2.6.3. Prolate Küresel



Şekil 2.3 Prolate küreselin farklı açılardan 3 boyutlu gösterimi

Prolate küreselde yarı eksen uzunlukları arasındaki bağıntı; $a = b < c$ şeklindedir.

Dış merkezlik;

$$e = \sqrt{\frac{c^2 - a^2}{c^2}} \tag{2.30}$$

Yüzey alanı;

$$S = 2\pi a^2 + 2\pi \frac{ac}{e} \sin^{-1} e \qquad [43] \tag{2.31}$$

Hacim;

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 \mathrm{c} \tag{2.32}$$

BÖLÜM-3-

MATERYAL ve METOD

3.1 MATERYAL

3.1.1. Kimyasal Maddeler

a)Anyonik Surfaktanlar

- Sodyum dodesil sülfat (SDS) [$NaC_{12}H_{25}SO_4$] (Fluka AG)
- Sodyum desil sülfat [$NaC_{10}H_{21}SO_4$]

b)Katyonik Surfaktanlar

- Desil trimetil amonyum bromür [$C_{10}H_{21}(CH_3)_3NBr$]
- Dodesil Trimetil Amonyum Bromür [$C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$]

c)Noniyonik Surfaktanlar

- n-Dodesil Octaetilen Glikol Monoeter [$C_{18}E_8$, $C_{28}H_{58}O_9$]

d) Bidestile Su:

Laboratuvarda bulunan iki damıtmalı su cihazı ile elde ettiğimiz su kullanılarak çözeltiler bununla hazırlanmıştır. İletkenlik: 0.53 μS cm^{-1}, 25℃ .

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

a) Bidestile Su Cihazı

Laboratuvarda bulunan GFL-2102 (2L/saat) markalı iki damıtmalı su arıtma cihazı kullanıldı.

b) Analitik Terazi

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

c) Çalkalamalı Su Banyosu

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

d) Etüv

Elektro.mag M4050P marka 0-300 ℃ aralığında çalışan etüv kullanıldı. Kullanılan cam malzemeler yıkanıp temizlendikten sonra saf sudan geçirilerek etüvde kurutulmaya bırakıldı.

e) Oswald Viskozimetresi

Oswald viskozimetresi kullanarak hazırlanmış olan eşit hacimdeki çözeltilerin akış süresi ölçüldü. 25℃ 'de saf suyun akış süresi vizkozimetre ile 8.75 saniye olarak ölçüldü.

f) Yoğunluk Ölçüm Cihazı

DMA 4500 marka 10^{-5} cP duyarlılığında olan yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak çalışılan sıcaklık ayarlandıktan sonra hazırlanan çözeltilerin yoğunluğu ölçüldü.

g) Kronometre

Hitrax marka 0,01 saniye duyarlılığında kronometre kullanılarak her bir çözeltinin akış süreleri oda sıcaklığında en az üç defa ölçüldü.

3.2. METOD

3.2.1. Teorik Olarak Surfaktanların Oluşturdukları Misel Şekillerinin Bulunması

İncelenen her bir surfaktan molekülünün molekül ağırlıkları her bir atomun literatürdeki değerleri kullanılarak bulundu. Her bir surfaktan molekülünün agregasyon sayılarının literatürdeki verileri ele alındı. Atomlar arasındaki bağ uzunluklarının değerleri kullanılarak her bir surfaktanın hidrofobik kısmının açılmış zincir uzunlukları Å cinsinden bulundu. Her bir surfaktanın hidrofobik kısımının hacmi hidrofobik kısmı oluşturan bileşiklerin literatürdeki hacimleri kullanılarak cc/mol cinsinden hesaplandı. Tek bir miselin hacmi Avogadro sayısı kullanılarak cc cinsinden bulundu. Bu hacim hesaplamalarda uygun birimler olması için Å cinsinden yazıldı. Tek bir amfifil başına

düşen hacim miseli oluşturan amfifillerin sayısı yani agregasyon sayısı kullanılarak $Å^3$ cinsinden bulundu.

Her bir surfaktan için hidrokarbon zincir uzunluğu Å cinsinden ve tek bir amfifil başına düşen alan $Å^3$ cinsinden bulunduktan sonra miselin şeklinin tayini için varsayımlar yapıldı. Bu varsayımlarda miselin şeklinin varsayılan şekil olduğu kabul edilerek hesaplamalar yapıldı. Yapılan hesaplamalarda her bir surfaktan için varsayılan şekillerin literatürdeki yüzey ve hacim formülleri kullanıldı. Varsayımlar sonucunda her bir surfaktan ve her bir varsayım için miselin şeklinin belirlenmesinde kullanılan *P* paketlenme parametresi kullanıldı. Her bir surfaktan, her bir varsayım ve her bir şekil için ulaşılan *P* paketlenme parametrelerinin varsayımların yapıldığı şekillere ait paketlenme parametresi aralığında olup olmadığı incelenerek incelenen surfaktan çözeltisinde oluşan miselin şekli belirlendi.

3.2.2. Çözeltilerin Hazırlanması

Saf surfaktan çözeltilerinin belirli konsantrasyonlarına karşılık gelen fiziksel değerleri ile çizilen grafiklerden, her bir surfaktan için KMK değeri bulundu. Bulunan bu değerlere göre her surfaktanın bu konsantrasyon değeri dikkate alınarak belli bir molaritede stok çözeltiler hazırlandı. Daha sonra belli bir derişim aralığında seyreltildi. Çözeltiler hazırlanırken bidestile su kullanıldı.

3.2.3. Vizkosite Ölçülmesi

Akış süresi, Oswald viskozimetresi ile tayin edildi. Viskozimetrenin kullanılmasından önce destile su ile yıkanıp temizledikten sonra kulllanıldı. Akış süresi ölçümlerine başlanmadan önce deneylerde kullanılan bidestile suyun akış süresi deneylerin yapıldığı 25 ℃ ‘de ölçüldü ve yaklaşık olarak 8.75 saniye bulundu. Her çözelti eşit hacimlerde alınarak akış süreleri tayin edildi. Her bir çözeltinin ölçümünden sonra Oswald viskozimetresi saf su ile temizlendikten sonra etüvde kurutuldu. Su banyosunda 25℃ ‘ye getirilen çözeltilerin her biri için en az üç defa tekrarlanarak yapıldı.

3.2.4. Yoğunluk Ölçülmesi

Yoğunluk, DMA 4500 marka yoğunluk ölçüm cihazı kullanılarak yapıldı. Cihaz kullanılmadan önce saf su ile temizlendi. Cihaz ölçümlerin yapıldığı 25℃'ye ayarlandı. Su banyosunda 25℃ 'ye getirilmiş olan çözeltilerin her biri ölçüldükten sonra cihazın ölçüm haznesi saf su ile temizlendi ve ölçüm haznesi kurutuldu.

Yoğunluk değerleri g/cm^3 cinsinden ölçülmüştür. Çözeltileri hazırlamak için kullandığımız bidestile suyun yoğunluğu 0,99714 g/cm^3 olarak ölçüldü.

3.2.5. Çözeltilerin Bağıl ve Spesifik Viskozite Değerlerinin Bulunması

Hazırlanan her bir surfaktan çözeltisinin 25℃'de ortalama akış süreleri ve yoğunlukları bulunduktan sonra destile suyun viskozitesi referans olarak alındı. Referans olarak alınan destile suyun viskozite değeri kullanılarak hazırlanan her bir çözeltinin bulunan ortalama akış süreleri ile yoğunlukları kullanılarak aşağıdaki eşitliklerle bağıl ve spesifik viskozite değerleri bulundu [48].

$$\frac{\eta_{_1}}{\eta_{_{ref}}} = \frac{d_1.t_2}{d_{ref}.t_{ref}} \tag{3.1}$$

$$\eta_{_{bağıl}} = \frac{\eta}{\eta_{_{ref}}} \tag{3.2}$$

$$\eta_{_{sp}} = \eta_{_{ref}} - 1 = \frac{\eta - \eta_{_{ref}}}{\eta_{_{ref}}} \tag{3.3}$$

3.2.6. Çözeltilerin Kritik Misel Konsantrasyon (KMK) Değerinin Tayini

Anyonik ve katyonik surfaktan çözeltilerinin 25 ℃ 'de kritik misel konsantrasyonu viskozite yöntemi kullanılarak tayin edildi. Değişik konsantrasyonlarda hazırlanan surfaktan çözeltileri, bidestile su kullanılarak stok çözeltinin seyreltilmesiyle elde edildi. Konsantrasyona karşı çizilen spesifik viskozite grafiğinden elde edilen kırılma noktalarından surfaktanın kritik misel konsantrasyonu değerleri bulundu. Elde edilen sonuçların literatürle uyumlu olduğu görüldü.

BÖLÜM-4-

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. SONUÇLAR

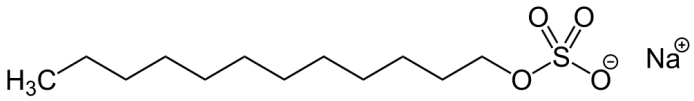
4.1.1. Sodyum Dodesil Sülfat (SDS): $NaC_{12}H_{25}SO_4$

Çözücü: Su; Miselin Molekül Ağırlığı: 20500 [31]

SDS' ın molekül ağırlığı:288

Agregasyon sayısı; $g = \frac{20500}{288}$

$= 71$



Şekil 4.1 SDS 'nin yapısal gösterimi

C-C uzunluğu 1.27 Å; CH_3 zincir uzunluğu 2.0 Å; (C-O)/2 0.71 Å [44]

Hidrokarbon zincir uzunluğu; $l_s = (1.27)11 + 2.0 + 0.71$

=16.68 Å

CH_2'in molekül hacmi; $V_{CH_2} = 16.21$ cc/mol

CH_3'in molekül hacmi; $V_{CH_3} = 32.63$ cc/mol

Miselin 1 molünün hidrokarbonlarının hacmi $= [(16.21)11 + 32.63]71$

$= 14976.64$cc/mol

Tek bir miselin hacmi $= \frac{14976.64cc/mol}{(6.02)10^{23}}$

$= (2487.8)10^{-23}$cc

$= 24878$ Å^3 (1cc$= 10^{24}$ Å^3)

Tek bir amfifil başına düşen hacim; $v_s = \frac{24878Å^3}{71}$

$= 350$ Å^3

4.1.1.1. Küresel Misel

2.25 denklemi kullanılarak R_s hesaplanmıştır.

$V = \frac{4}{3}\pi R_s^3$ ($R_s =$ Küre miselin yarıçapı)

$V = 24878Å^3 = \frac{4}{3}\pi(R_s)^3$

$= (4.19)(R_s)^3$

$R_s = 18.11Å$

$R_s \leq l_s$ olmalıdır. $18.11Å \geq 16.68Å$

2.26 denklemi kullanılarak yüzey alanı hesaplanmıştır.

$S = 4\pi R_s^2$

$= 4(3.14)(18.11)^2$

$= 4119.33$ Å^2

Tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan yani a değeri hesaplanmıştır.

$$a = \frac{4119.33\text{Å}^2}{71}$$

$$= 58.01\text{Å}^2$$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{v_s}{al_s}$$

$$= \frac{350\text{Å}^3}{(58.01\text{Å}^2)(16.68\text{Å})}$$

$$= 0.362$$

4.1.1.2. Prolate Küresel Misel

2.32 denklemi kullanılarak uzun eksen uzunluğu hesaplanmıştır.

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c$$

$$V = 24878\text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(16.68\text{Å})^2 c \; ; \quad (a = l_s = 16.68\text{Å})$$

$$c = 21.34\text{Å}$$

2.30 denklemi kullanılarak dış merkezlik hesaplanmıştır.

$$e = \sqrt{\frac{c^2 - a^2}{c^2}}$$

$$= 0.6238$$

2.31 denklemi kullanılarak miselin hidrokarbon kısmının yüzey alanı hesaplanmıştır.

$$S = 2\pi a^2 + 2\pi \frac{ac}{e} \sin^{-1} e$$

$$= 133366.4\text{Å}^2$$

Her bir polar grup başına düşen yüzey alan a hesaplanmıştır.

$$a = \frac{133366.4\text{Å}^2}{71}$$

$$= 1878.4\ \text{Å}^2$$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{v_s}{a l_s}$$

$$= \frac{350\text{Å}^3}{(1878.4\text{Å}^2)(16.68\text{Å})}$$

$$= 0.01$$

4.1.1.3. Oblate Küresel Misel

2.29 denklemi kullanılarak uzun eksen uzunluğu hesaplanmıştır.

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c$$

$$V = 24878\text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(16.68\text{Å})a^2; \quad (c = l_s = 16.68\text{Å})$$

$$a = 18.86\text{Å}$$

2.27 denklemi kullanılarak dış merkezlik hesaplanmıştır.

$$e = \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{a^2}}$$

$$= 0.4667$$

2.28 denklemi kullanılarak miselin hidrokarbon kısmının yüzey alanı hesaplanmıştır.

$$S = 2\pi a^2 + \pi \frac{c^2}{e} ln \frac{1+e}{1-e}$$

$$= 4129.7\text{Å}^2$$

Tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan yani a değeri hesaplanmıştır.

$$a = \frac{4129.7\text{Å}^2}{71}$$

$$= 58.2\text{Å}^2$$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{v_s}{a l_s}$$

$$= \frac{350\text{Å}^3}{(58.2\text{Å}^2)(16.68\text{Å})}$$

$$= 0.36$$

$$1/3 \leq P \leq 1/2$$

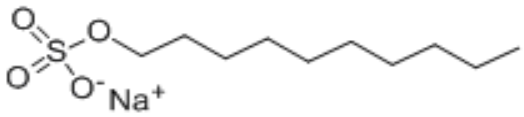
4.1.2. Sodyum Desil Sülfat: $NaC_{10}H_{21}SO_4$

Çözücü: Su; Miselin Molekül Ağırlığı: 13000 [31]

Sodyum desil sülfatın molekül ağırlığı= 260

Agregasyon Sayısı; $g = \frac{13000}{260}$

$= 50$



Şekil 4.2. Sodyum desil sülfatın yapısal gösterimi

C-C uzunluğu 1.27Å; CH_3 zincir uzunluğu 2.0Å; (C-O)/2, 0.71 Å [44]

Hidrokarbon zincir uzunluğu; $l_s = (1.27)9 + 2.0 + 0.71$

$= 14.14Å$

CH_2'in molekül hacmi; $V_{CH_2} = 16.21$ cc/mol

CH_3'in molekül hacmi; $V_{CH_3} = 32.63$ cc/mol

Miselin 1 molünün hidrokarbonlarının hacmi= $[(16.21)9 + 32.63]50$

$= 8926$cc/mol

Tek bir miselin hacmi= $\frac{8926cc/mol}{(6.02)10^{23}}$

$= (1482.7)10^{-23}cc$

$= 14827Å^3$ (1cc= 10^{24} $Å^3$)

Tek bir amfifil başına düşen hacim; $v_s = \frac{14827\text{Å}^3}{50}$

$= 297\ \text{Å}^3$

4.1.2.1. Küresel Misel

2.25 denklemi kullanılarak R_s hesaplanmıştır.

$V = \frac{4}{3}\pi R_s^3$ (R_s =Küre miselin yarıçap uzunluğu)

$V = 14827\text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(R_s)^3$

$= (4.19)(R_s)^3$

$R_s = 15.24\ \text{Å}$

$R_s \leq l_s$ olmalıdır.

2.26 denklemi kullanılarak yüzey alanı hesaplanmıştır.

$S = 4\pi R_s^2$

$= 4(3.14)(15.24)^2$

$= 291\ 7.16\text{Å}^2$

Tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan yani a değeri hesaplanmıştır.

$a = \frac{2917.16\text{Å}^2}{50}$

$= 58.34\text{Å}^2$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{v_s}{a l_s}$$

$$= \frac{297\text{Å}^3}{(58.34\text{Å}^2)(14.14\text{Å})}$$

$$= 0.36$$

4.1.2.2. Prolate Küresel Misel

2.32 denklemi kullanılarak uzun eksen uzunluğu hesaplanmıştır.

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c$$

$$V = 14827\text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(14.14\text{Å})^2 c \qquad (a = l_s = 14.14\text{Å})$$

$$c = 17.70\text{Å}$$

2.30 denklemi kullanılarak dış merkezlik hesaplanmıştır.

$$e = \sqrt{\frac{c^2 - a^2}{c^2}}$$

$$= 0.6015$$

2.31 denklemi kullanılarak miselin hidrokarbon kısmının yüzey alanı hesaplanmıştır.

$$S = 2\pi a^2 + 2\pi \frac{ac}{e} \sin^{-1} e$$

$$= 3870.6\ \text{Å}^2$$

Her bir polar grup başına düşen yüzey alan a hesaplanmıştır.

$$a = \frac{3870.6\text{Å}^2}{50}$$

$$= 77.4\text{Å}^2$$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{v_s}{a l_s}$$

$$= \frac{297\text{Å}^3}{(77.4\text{Å}^2)(14.14\text{Å})}$$

$$= 0.27$$

4.1.2.3. Oblate Küresel Misel

2.29 denklemi kullanılarak uzun eksen uzunluğu hesaplanmıştır.

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c$$

$$V = 14827\ \text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(14.14\text{Å})a^2 \quad (c = l_s = 14.14\ \text{Å})$$

$$a = 15.82\ \text{Å}$$

2.27 denklemi kullanılarak dış merkezlik hesaplanmıştır.

$$e = \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{a^2}}$$

$$= 0.4485$$

2.28 denklemi kullanılarak miselin hidrokarbon kısmının yüzey alanı hesaplanmıştır.

$$S = 2\pi a^2 + \pi \frac{c^2}{e} ln \frac{1+e}{1-e}$$

$$= 2924.9\text{Å}^2$$

Tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan yani a değeri hesaplanmıştır.

$$a = \frac{2924.9\text{Å}^2}{50}$$

$$= 58.5\ \text{Å}^2$$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{v_s}{al_s}$$

$$= \frac{297\text{Å}^3}{(58.5\text{Å}^2)(14.14\text{Å})}$$

$$= 0.36$$

$$1/3 \leq P \leq 1/2$$

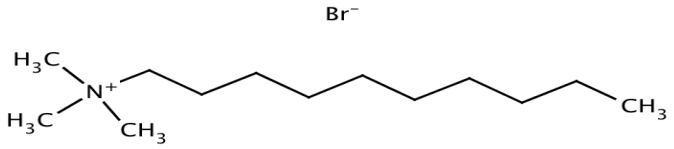
4.1.3. Desil Trimetil Amonyum Bromür: $C_{10}H_{21}(CH_3)_3NBr$

Çözücü: Su; Miselin Molekül Ağırlığı: 10200 [31]

Desil trimetil amonyum bromürün molekül ağırlığı= 280

Agregasyon sayısı; $g = \frac{10200}{280}$

$$= 36.4$$



Şekil 4.3. Desil trimetil amonyum bromürün yapısal gösterimi

C-C uzunluğu 1.27 Å; CH_3 zincir uzunluğu 2.0 Å; (C-$N(CH_3)_3$)/3 0.49Å [44]

Hidrokarbon zincir uzunluğu; $l_s = (1.27)9 + 2.0 + 0.49$

$= 13.92$ Å

CH_2'in molekül hacmi; $V_{CH_2} = 16.21$ cc/mol

CH_3'in molekül hacmi; $V_{CH_3} = 32.63$ cc/mol

Miselin 1 molünün hidrokarbonlarının hacmi= $[(16.21)9 + 32.63](36.4)$

$= 6498$cc/mol

Tek bir miselin hacmi $= \frac{6498cc/mol}{(6.02)10^{23}}$

$= (1079.4)10^{-23}$cc

$= 10794$Å^3 (1cc= 10^{24} Å^3)

Tek bir amfifil başına düşen hacim; $v_s = \frac{10794Å^3}{36.4}$

$= 296.5$Å^3

4.1.3.1. Prolate Küresel Misel

2.32 denklemi kullanılarak uzun eksen uzunluğu hesaplanmıştır.

$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c$

$V = 10794Å^3 = \frac{4}{3}\pi(13.92)^2 c \qquad (a = l_s = 13.92Å)$

$c = 13.3Å$

Prolate spheroidte yarı eksen uzunluklarının $a = b < c$ olması gerekir.

4.1.3.2. Oblate Küresel Misel

2.29 denklemi kullanılarak uzun eksen uzunluğu hesaplanmıştır.

$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c$

$V = 10794\text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(13.92\text{Å})a^2 \qquad (c = l_s = 13.92\text{Å})$

$a = 13.60\ \text{Å}$

Oblate küreselde yarı eksen uzunluklarının $a = b > c$ olması gerekir.

4.1.3.3. Küresel Misel

2.25 denklemi kullanılarak R_s hesaplanmıştır.

$V = \frac{4}{3}\pi R_s^3$ (R_s = Küre miselin yarıçap uzunluğu)

$V = 10794\text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(R_s)^3$

$= (4.19)(R_s)^3$

$R_s = 13.71\text{Å}$ ($R_s \leq l_s$ oranını sağlar)

2.26 denklemi kullanılarak miselin hidrokarbon kısmının yüzey alanı hesaplanmıştır.

$S = 4\pi(R_s)^2$

$= 2362\text{Å}^2$

Tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan yani a değeri hesaplanmıştır.

$a = \frac{2362\text{Å}^2}{36.4}$

$= 64.9\text{Å}^2$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{v_s}{a l_s}$$

$$= \frac{296.5\text{Å}^3}{(64.9\text{Å}^2)(13.92\text{Å})}$$

$$= 0.328$$

$$0 \leq P \leq 1/3$$

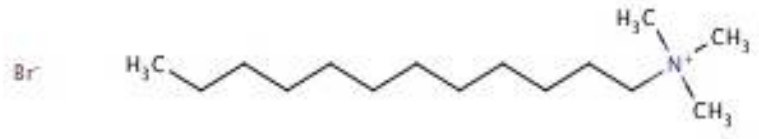
4.1.4. Dodesil Trimetil Amonyum Bromür: $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$

Çözücü: Su; Miselin Molekül Ağırlığı: 15500 [31]

Dodesil trimetil amonyum bromürün molekül ağırlığı:350

Agregasyon sayısı; $g = \frac{15500}{308}$

$$= 50.3$$



Şekil 4.4. Dodesil trimetil amonyum bromür 'ün yapısal gösterimi

C-C uzunluğu 1.27 Å; CH_3 zincir uzunluğu 2.0 Å; (C-$N(CH_3)_3$)/3 0.49Å [44]

Hidrokarbon zincir uzunluğu; $l_s = (1.27)11 + 2.0 + 0.49$

$$= 16.46\text{Å}$$

CH_2'in molekül hacmi; $V_{CH_2} = 16.21$ cc/mol

CH_3'in molekül hacmi; $V_{CH_3} = 32.63$ cc/mol

Miselin 1 molünün hidrokarbonlarının hacmi $= [(16.21)11 + 32.63](50.3)$

$= 10610$ cc/mol

Tek bir miselin hacmi $= \frac{10610 cc/mol}{(6.02)10^{23}}$

$= (1762.5)10^{-23}$ cc

$= 17625$ Å^3 (1cc$= 10^{24}$Å^3)

Tek bir amfifil başına düşen hacim; $v_s = \frac{17625Å^3}{50.3}$

$= 350.4Å^3$

4.1.4.1. Prolate Küresel Misel

2.32 denklemi kullanılarak uzun eksen uzunluğu hesaplanmıştır.

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c$$

$V = 17625Å^3 = \frac{4}{3}\pi(16.46Å)^2 c$ $(a = l_s = 16.46Å)$

Prolate spheroidte yarı eksen uzunlukları $a = b < c$ olması gerekir.

4.1.4.2. Oblate Küresel Misel

2.29 denklemi kullanılarak uzun eksen uzunluğu hesaplanmıştır.

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c$$

$V = 17625Å^3 = \frac{4}{3}\pi(16.46Å)a^2$ $(c = l_s = 16.46$ Å$)$

$a = 15.97$ Å

Oblate küreselde yarı eksen uzunluklarının $a = b > c$ olması gerekir.

4.1.4.3. Küresel Misel

2.25 denklemi kullanılarak R_s hesaplanmıştır.

$V = \frac{4}{3}\pi R_s^3$ (R_s =Küre miselin yarıçap uzunluğu)

$V = 17625\text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(R_s)^3$

$= (4.19)(R_s)^3$

$R_s = 16.14$ Å ($R_s \leq l_s$ şartını sağlar)

2.26 denklemi kullanılarak yüzey alanı hesaplanmıştır.

$S = 4\pi(R_s)^2$

$= 3274\ \text{Å}^2$

Tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan yani a değeri hesaplanmıştır.

$a = \frac{3274\text{Å}^2}{50.3}$

$= 60.1\ \text{Å}^2$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$P = \frac{v_s}{al_s}$

$= \frac{350.4\text{Å}^3}{(65.1\text{Å}^2)(16.46\text{Å})}$

$= 0.327$

$0 \leq P \leq 1/3$

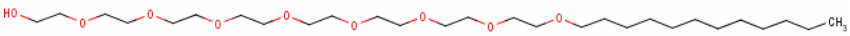
4.1.5. *n*-Dodesil Octaetilen Glikol Monoeter: $C_{18}E_8$, $C_{28}H_{58}O_9$

Çözücü: 0.1 M NaCl; Miselin Molekül Ağırlığı: 65000 [45]

n-Dodesil Octaetilen Glikol Monoeter'in molekül ağırlığı:538.75

Agregasyon sayısı; $g = \frac{65000}{538.75}$

$= 120$



Şekil 4.5. *n*-Dodesil Octaetilen Glikol Monoeter'in yapısal gösterimi

C-C uzunluğu 1.27 Å; CH_3 zincir uzunluğu 2.0 Å; (C-O)/2 1.71 Å [46]

Hidrokarbon zincir uzunluğu; $l_s = (1.27)11 + 2.0 + 0.71$

$= 16.68$ Å

CH_2'in molekül hacmi; $V_{CH_2} = 16.21$ cc/mol

CH_3'in molekül hacmi; $V_{CH_3} = 32.63$ cc/mol

Miselin 1 molünün hidrokarbonlarının hacmi= $[(16.21)11 + 32.63]120$

=25313 cc/mol

Tek bir miselin hacmi= $\frac{25313 cc/mol}{(6.02)10^{23}}$

$= (4204.8).10^{-23}$ cc

$$= 42048\ \text{Å}^3 \quad (1\text{cc}= 10^{24}\ \text{Å}^3)$$

Tek bir amfifil başına düşen hacim; $v_s = \frac{42048\text{Å}^3}{120}$

$$= 350.4\ \text{Å}^3$$

4.1.5.1. Küresel Misel

2.25 denklemi kullanılarak R_s hesaplanmıştır.

$V = \frac{4}{3}\pi R_s^3$ (R_s =Küre miselin yarıçapı)

$V = 42048\text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(R_s)^3$

$= (4.19)(R_s)^3$

$R_s = 21.57$ Å

$R_s \leq l_s$ olmalıdır. 21.57Å≥16.68Å

2.26 denklemi kullanılarak yüzey alanı hesaplanmıştır.

$S = 4\pi R_s^2$

$= 4(3.14)(21.57)^2$

$= 5843.73\ \text{Å}^2$

Tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alanı yani a değeri hesaplanmıştır.

$a = \frac{5843.73\text{Å}^2}{120}$

$= 48.70\ \text{Å}^2$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{v_s}{a l_s}$$

$$= \frac{350.4\text{Å}^3}{(48.70\text{Å}^2)(16.68\text{Å})}$$

$$= 0.43$$

4.1.5.2. Prolate Küresel Misel

2.32 denklemi kullanılarak uzun eksen uzunluğu hesaplanmıştır.

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c$$

$$V = 42048\text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(16.68)^2 c \; ; \qquad (a = l_s = 16.68\text{Å})$$

$$c = 36.07 \text{ Å}$$

2.30 denklemi kullanılarak dış merkezlik hesaplanmıştır.

$$e = \sqrt{\frac{c^2 - a^2}{c^2}}$$

$$= 0.8867$$

2.31 denklemi kullanılarak miselin hidrokarbon kısmının yüzey alanı hesaplanmıştır.

$$S = 2\pi a^2 + 2\pi \frac{ac}{e} \sin^{-1} e$$

$$= 268039.7 \text{ Å}^2$$

Her bir polar grup başına düşen yüzey alan a hesaplanmıştır.

$$a = \frac{268039.7\text{Å}^2}{120}$$

$$= 2233.7\text{Å}^2$$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{v_s}{a l_s}$$

$$= \frac{350.4\text{Å}^3}{(2233.7\text{Å}^2)(16.68\text{Å})}$$

$$= 0.009$$

4.1.5.3. Oblate Küresel Misel

2.29 denklemi kullanılarak uzun eksen uzunluğu hesaplanmıştır.

$$V = \frac{4}{3}\pi a^2 c$$

$$V = 24878\text{Å}^3 = \frac{4}{3}\pi(16.68\text{Å})a^2; \quad (c = l_s = 16.68\text{Å})$$

$$a = 24.53\ \text{Å}$$

2.27 denklemi kullanılarak dış merkezlik hesaplanmıştır.

$$e = \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{a^2}}$$

$$= 0.7332$$

2.28 denklemi kullanılarak miselin hidrokarbon kısmının yüzey alanı hesaplanmıştır.

$$S = 2\pi a^2 + \pi \frac{c^2}{e} ln \frac{1+e}{1-e}$$

$$= 6011.4\ \text{Å}^2$$

Tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan yani a değeri hesaplanmıştır.

$$a = \frac{6011.4\text{Å}^2}{120}$$

$$= 50.1\ \text{Å}^2$$

P paketlenme parametresi tek bir amfifilin hacmi v_s; tek bir hidrokarbon polar grup başına düşen yüzey alan a ve hidrokarbon zincir uzunluğu l_s kullanılarak hesaplanmıştır.

$$P = \frac{v_s}{al_s}$$

$$= \frac{350.4\text{Å}^3}{(50.1\text{Å}^2)(16.68\text{Å})}$$

$$= 0.42$$

$$1/3 \leq P \leq 1/2$$

Tablo 4.1. İncelenen Farklı Surfaktanların Yüzey Alanı Ve Şekil Verileri İle Bulunan Şekillerin Paketleme Parametresi Verileri

Surfaktan	**Misel molekül ağırlığı** (gram)	**Agre-gasyon sayısı** (g)	**Hidrokar-bon zincir uzunluğu** l_s,(Å)	**Miselin bir molünün hidrokarbon hacmi** (cc/mol)	**Tek bir miselin hacmi** ($Å^3$)	**Tek bir amfifil başına düşen hacim** v_s, ($Å^3$)	**Büyük yarı eksen** (Å)	**Küçük yarı eksen** (Å)	**Misel yüzey alanı** ($Å^2$)	**Alan/ polar grup** a, ($Å^2$)	**Paketleme parametre-si (P) ve misel şekli**
$NaC_{12}H_{25}SO_4$	20500	71	16.68	14976.64	24878	350	18.86	16.68	4129.7	58.2	0.36, OK
$NaC_{10}H_{21}SO_4$	13000	50	14.14	8926	14827	297	15.82	14.14	2924.9	58.5	0.36, OK
$C_{10}H_{21}(CH_3)_3NBr$	10200	36.4	13.92	6498	10794	296.5	13.71	13.71	2362	64.9	0.328, K
$C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$	15500	50.3	16.46	10610	17625	350.4	16.14	16.14	3274	60.1	0.327, K
$C_{18}E_8$, $C_{28}H_{58}O_9$	65000	120	16.68	25313	42048	350.4	24.53	16.68	6011.4	50.1	0.42, OK

4.1.6. SDS 'nin 25 ℃ 'deki Kritik Misel Konsantrasyonu ve Viskozite Parametrelerinin Tayini

Çalışmada SDS bidestile su ile stok çözelti olarak hazırlandı. Daha sonra belli aralıklarda bidestile su ile seyreltilerek 4.10^{-3}, 8.10^{-3}, 12.10^{-3}, 16.10^{-3}, 20.10^{-3}, 24.10^{-3}, 28.10^{-3} mol/L konsantrasyonlarında çözeltileri hazırlandı.

Çözeltileri hazırlamak için kullanılan bidestile sudan ve her bir çözeltiden eşit hacimlerde alınarak ortalama akış süreleri saniye cinsinden tayin edildi. Elde edilen akış sürelerine (t) **Tablo 4.2.**'de yer verildi.

Çözeltileri hazırlamak için kullanılan bidestile suyun ve her bir çözeltinin yoğunlukları gram/cm^3 cinsinden tayin edildi. Bidestile suyun bulunan akış süresi ile yoğunluğu kullanılarak ve viskozitesi referans alınarak her bir çözeltinin centipoise cinsinden viskoziteleri hesaplandı. Elde edilen yoğunluk (g) ve viskozite (η) değerlerine **Tablo 4.2.**'de yer verildi.

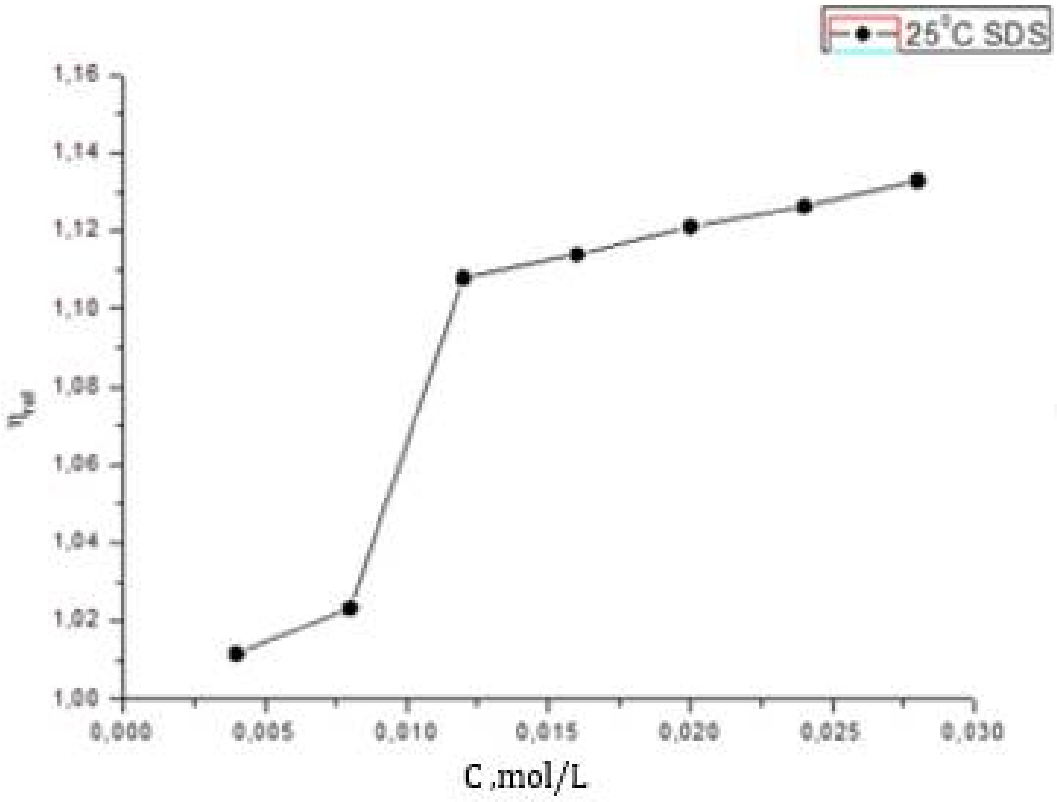
Her bir çözeltinin viskozitesi ve bidestile suyun viskozitesi kullanılarak hazırlanan çözeltilerin bağıl (relative) viskozitesleri, spesifik viskoziteleri ve misel konsantrasyonları $\mathrm{C}-\mathrm{CMC}$ hesaplandı. Elde edilen misel konsantrasyonu ($\mathrm{C}-\mathrm{CMC}$), bağıl viskozite ($\eta_{bağ}$) ve spesifik viskozite (η_{spe}) değererlerine **Tablo 4.2.** 'de yer verildi.

SDS 'nin CMC değerini tayin etmek için çözelti konsantrasyonu ile bu konsantrasyonlara karşılık gelen viskozite değerlerinin grafiği çizildi. Çizilen grafik **Şekil 4.8.** ile gösterildi. Çizilen bu grafikteki kırılma noktasına karşılık gelen çözelti konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu olarak bulundu.

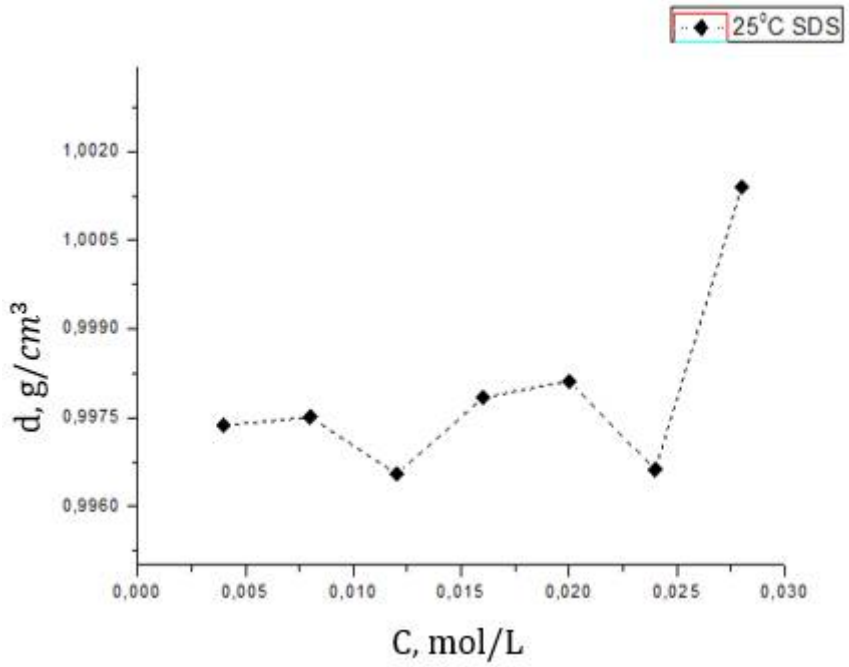
Huggins eşitliği [46] ile içsel viskozite tayini yapmak için her bir çözeltinin $\frac{\eta_{\mathrm{rel}}-1}{\mathrm{C}-\mathrm{CMC}}$ değerlerine karşılık gelen misel konsantrasyonlarının çizildiği grafik **Şekil 4.9.** 'da gösterildi.

Her bir çözelti konsantrasyonu gram/100 cm^3 cinsinden hesaplandıktan sonra inherent viskozite değerleri 100cm^3/gram cinsinden hesaplandı. Hesaplanan inherent viskozite değerlerine **Tablo 4.3.** 'de yer verildi.

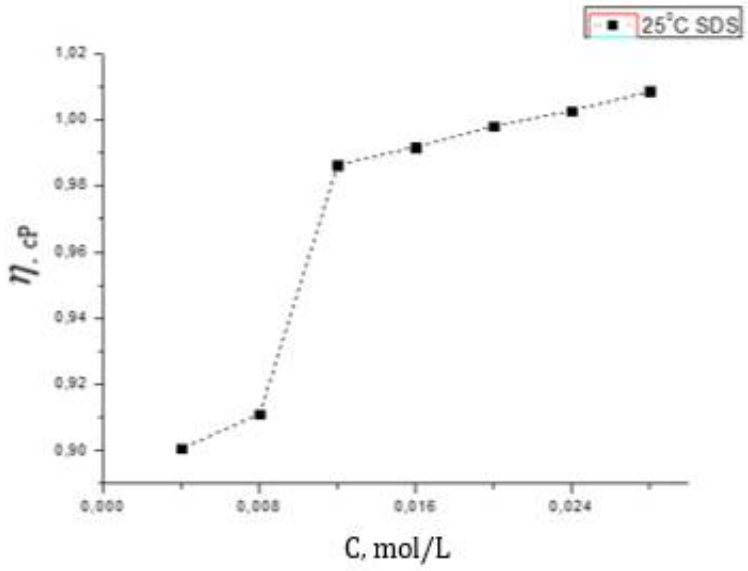
Kraemer eşitliği [47] ile içsel viskozite tayini yapmak için her bir çözeltinin η_{inh} değerlerine karşılık gelen misel konsantrasyonlarının çizildiği grafik **Şekil 4.10.** 'de gösterildi ve bulunan içsel viskozite değeri **Şekil 4.11**.'de gösterildi.



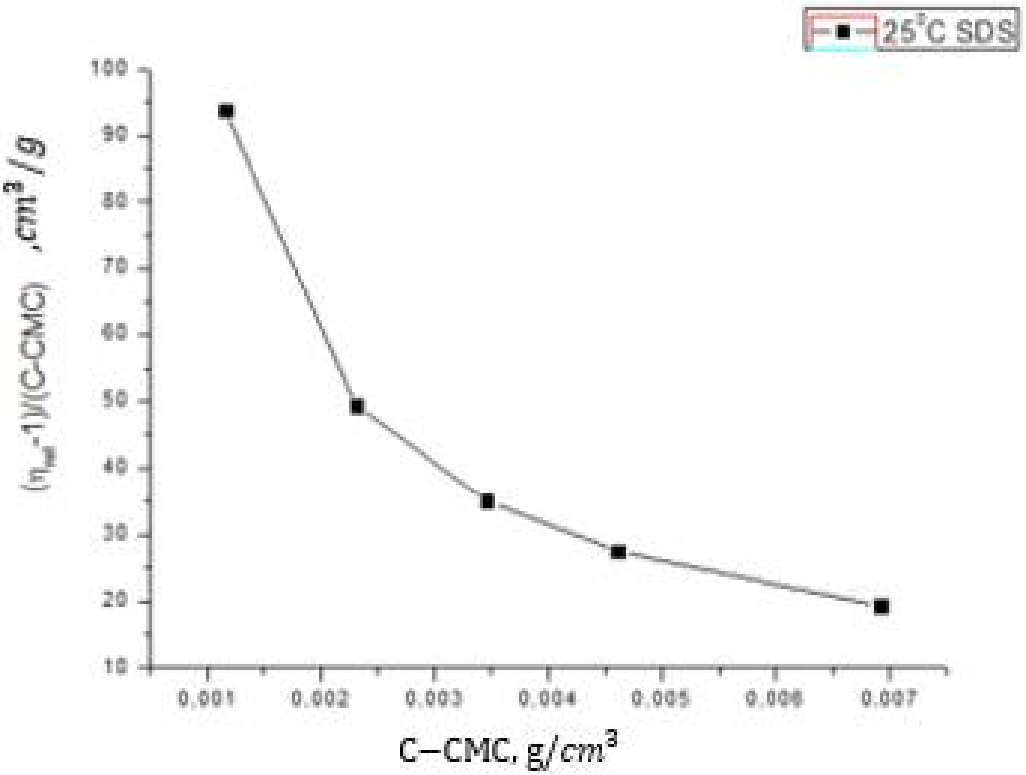
Şekil 4.6. SDS 'nin 25℃ 'de relative (bağıl) viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi



Şekil 4.7. SDS çözeltilerinin 25℃'deki farklı konsantrasyonlarına karşılık yoğunluk değerleri



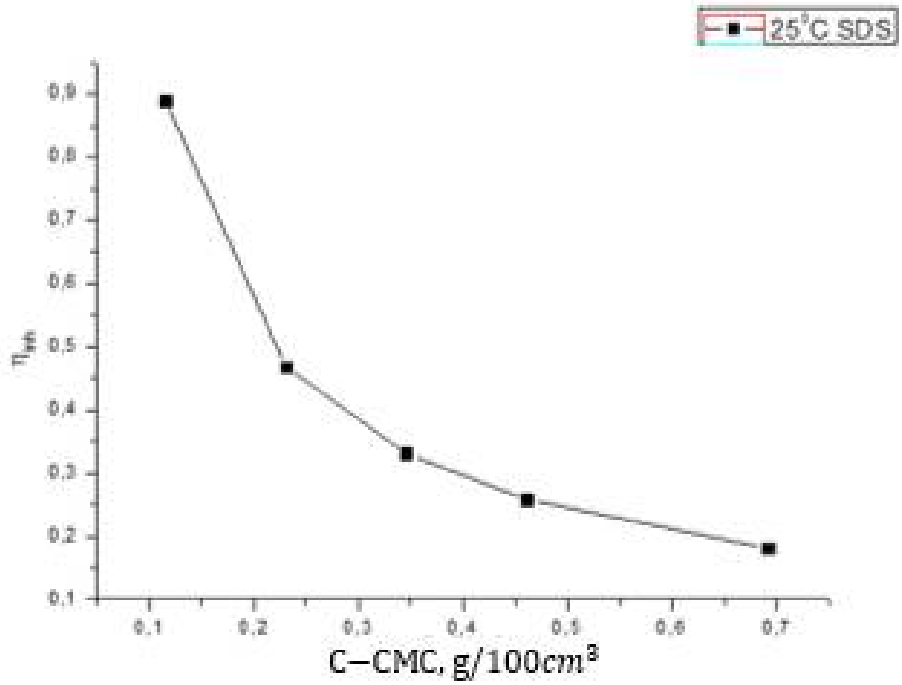
Şekil 4.8. SDS 'nin 25℃ 'de viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi



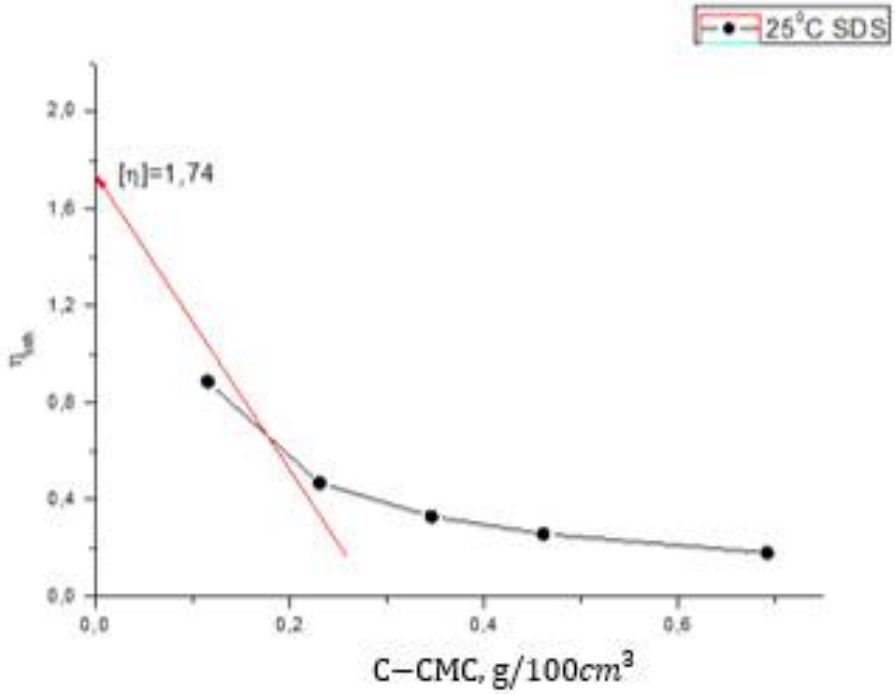
Şekil 4.9. SDS 'nin 25℃ 'de C − CMC konsantrasyonlarına karşılık $\frac{\eta_{\text{rel}}{}^{-1}}{\text{C}-\text{CMC}}$ değişimi

Tablo 4.2. 25℃ 'de farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerinin bulunan *t, d,* η*,* $\eta_{bağ}$, $C - CMC$, η_{spe} parametre değerleri

Çözelti Konsantrasyonu	**Ortalama Akış Süresi**	**Yoğunluk**	**Viskozite**	**Bağıl Viskozite**	**Çözeltilerdeki misel konsantrasyonları**	**Spesifik Viskozite**	$\frac{\eta_{bağ} - 1}{C - CMC}$
C (mol/L)	*t* (saniye)	*d* (g/$\mathbf{cm^3}$)	η (cP)	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\mathbf{C - CMC}$ (g/$\mathbf{cm^3}$)	$\eta_{bağ} - 1$	($\mathbf{cm^3/g}$)
0,004	8,85	0,99737	0,90068	1,01166	-	-	-
0,008	8,95	0,99751	0,91099	1,02324	-	-	-
0,012	9,70	0,99655	0,98638	1,10792	0,001152	0,10792	93,681
0,016	9,74	0,99784	0,99173	1,11393	0,002304	0,11393	49,449
0,020	9,80	0,99811	0,99811	1,12109	0,003456	0,12109	35,029
0,024	9,86	0,99662	1,00271	1,12626	0,004608	0,12626	27,400
0,028	9,90	1,0014	1,00857	1,13284	0,006912	0,13284	19,219



Şekil 4.10. SDS 'nin 25℃ 'de C – CMC konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri



Şekil 4.11. SDS 'nin 25℃ 'de C – CMC konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri ve bulunan içsel viskozite değeri

Tablo 4.3. 25 ℃ 'de farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerinin bulunan bağıl viskozite, $\ln\eta_{rel}$ ve η_{inh} parametre değerleri

Misel konsantrasyonu (g/100cm^3)	**Bağıl viskozite** $\frac{\eta}{\eta_0}$	**ln** η_{rel}	**İnert viskozite** $\frac{\ln\eta_{rel}}{C}$
0,1152	1,10792	0,10248	0,8869
0,2304	1,11393	0,10789	0,4683
0,3456	1,12109	0,1143	0,3307
0,4608	1,12626	0,1189	0,2580
0,6912	1,13284	0,1247	0,1804

4.1.7. DTAB 'ün 25 ℃ 'deki Kritik Misel Konsantrasyonunun ve Viskozite Parametrelerinin Tayini

Çalışmada DTAB bidestile su ile stok çözelti olarak hazırlandı. Daha sonra belli aralıklarda bidestile su ile seyreltilerek 125.10^{-4}, 150.10^{-4}, 175.10^{-4}, 200.10^{-4}, 225.10^{-4}, 250.10^{-4}, 275.10^{-4} mol/L konsantrasyonlarında çözeltileri hazırlandı.

Çözeltileri hazırlamak için kullanılan bidestile sudan ve her bir çözeltiden eşit hacimlerde alınarak ortalama akış süreleri saniye cinsinden tayin edildi. Elde edilen akış sürelerine (t) **Tablo 4.4.**'de yer verildi.

Çözeltileri hazırlamak için kullanılan bidestile suyun ve her bir çözeltinin yoğunlukları gram/cm^3 cinsinden tayin edildi. Bidestile suyun bulunan akış süresi ile yoğunluğu kullanılarak ve viskozitesi referans alınarak her bir çözeltinin centipoise cinsinden viskoziteleri hesaplandı. Elde edilen yoğunluk (g) ve viskozite (η) değerlerine **Tablo 4.4.**'de yer verildi.

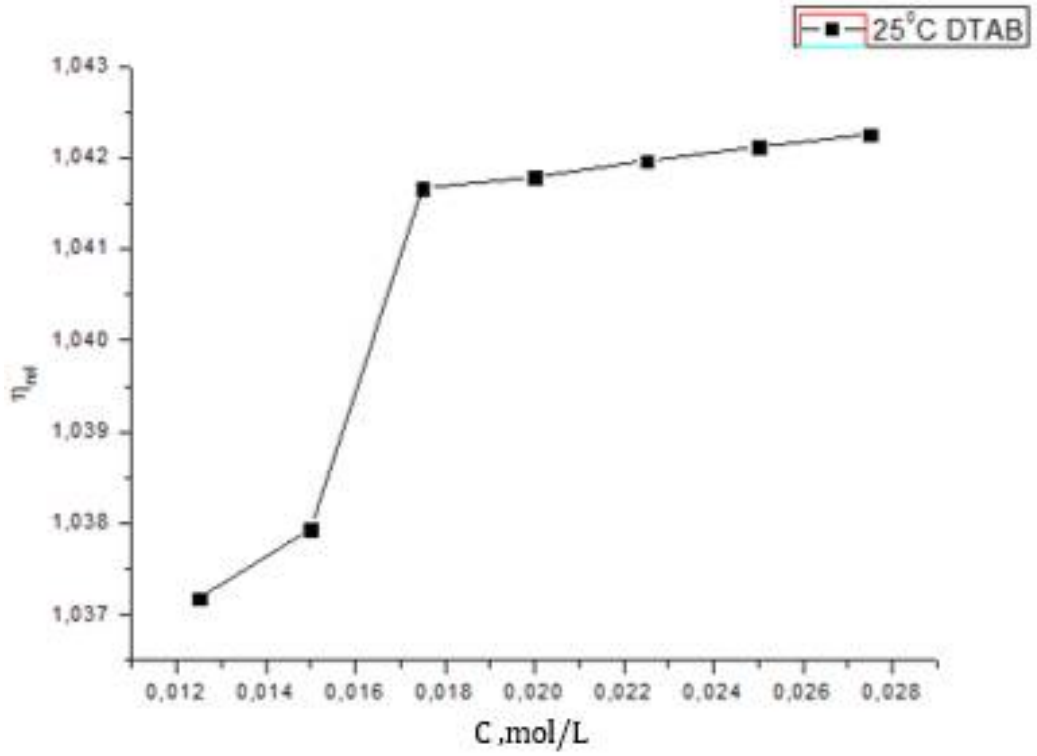
Her bir çözeltinin viskozitesi ve bidestile suyun viskozitesi kullanılarak hazırlanan çözeltilerin bağıl (relative) viskozitesleri, spesifik viskoziteleri ve misel konsantrasyonları $\mathrm{C}-\mathrm{CMC}$ hesaplandı. Elde edilen misel konsantrasyonu $(\mathrm{C}-\mathrm{CMC})$, bağıl viskozite ($\eta_{bağ}$) ve spesifik viskozite (η_{spe}) değererlerine **Tablo 4.4** 'de yer verildi.

SDS 'nin CMC değerini tayin etmek için çözelti konsantrasyonu ile bu konsantrasyonlara karşılık gelen viskozite değerlerinin grafiği çizildi. Çizilen grafik **Şekil 4.14.** ile gösterildi. Çizilen bu grafikteki kırılma noktasına karşılık gelen çözelti konsantrasyonu kritik misel konsantrasyonu olarak bulundu.

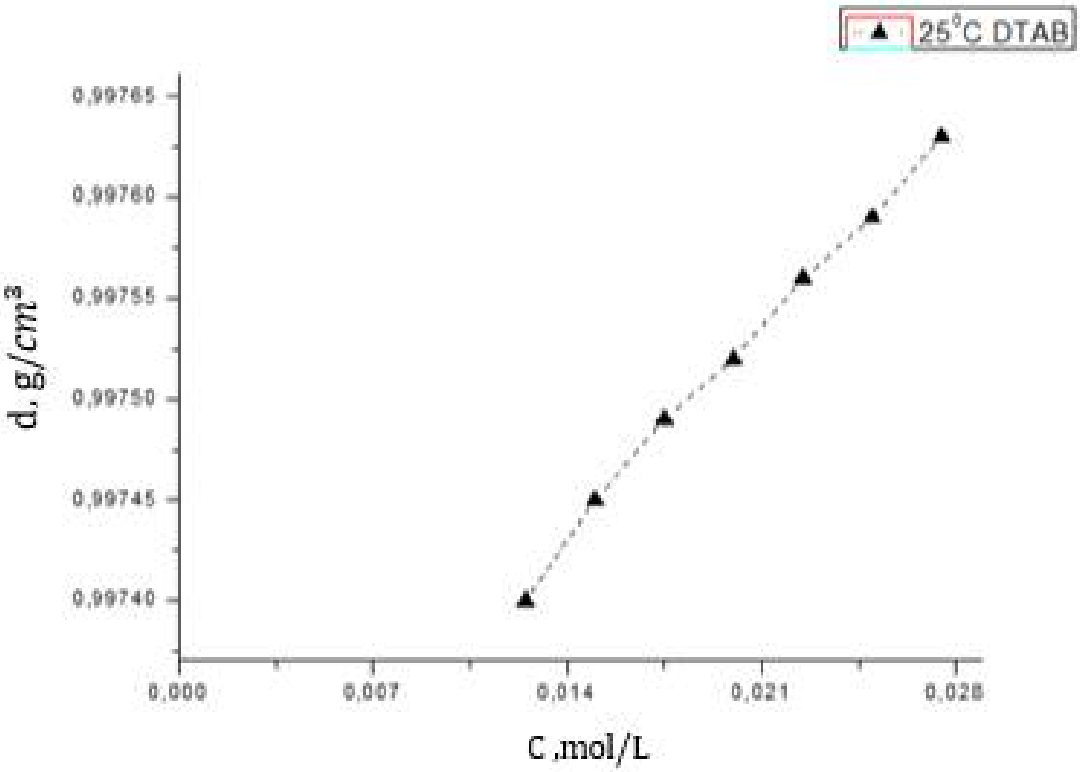
Huggins eşitliği[46] ile içsel viskozite tayini yapmak için her bir çözeltinin $\frac{\eta_{\mathrm{rel}}-1}{\mathrm{C}-\mathrm{CMC}}$ değerlerine karşılık gelen misel konsantrasyonlarının çizildiği grafik **Şekil 4.15.** 'te gösterildi.

Her bir çözelti konsantrasyonu gram/100 cm^3 cinsinden hesaplandıktan sonra inherent viskozite değerleri $100cm^3$/gram cinsinden hesaplandı. Hesaplanan inherent viskozite değerlerine **Tablo 4.5.** 'de yer verildi.

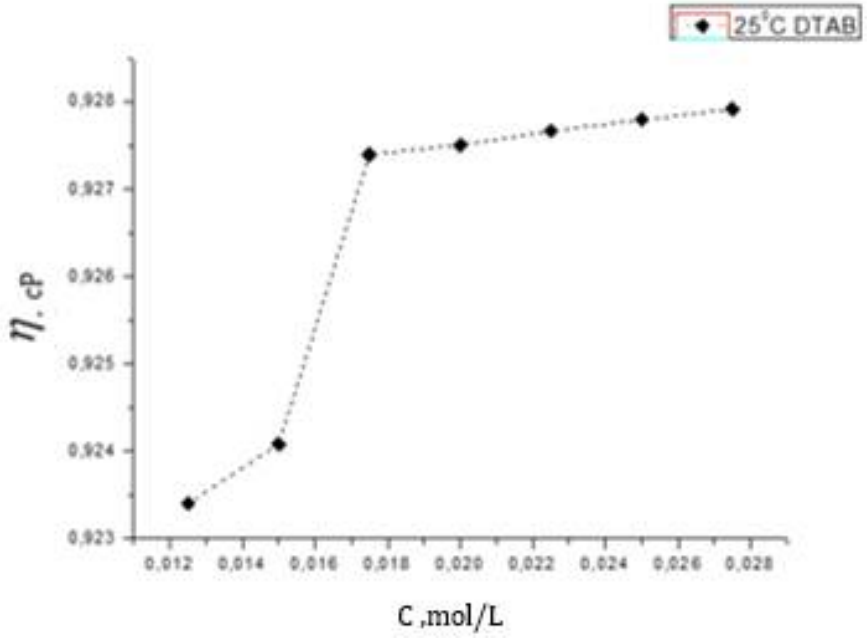
Kraemer eşitliği [47] ile içsel viskozite tayini yapmak için her bir çözeltinin η_{inh} değerlerine karşılık gelen misel konsantrasyonlarının çizildiği grafik **Şekil 4.16.** 'de gösterildi ve bulunan içsel viskozite değeri **Şekil 4.17**.'de gösterildi.



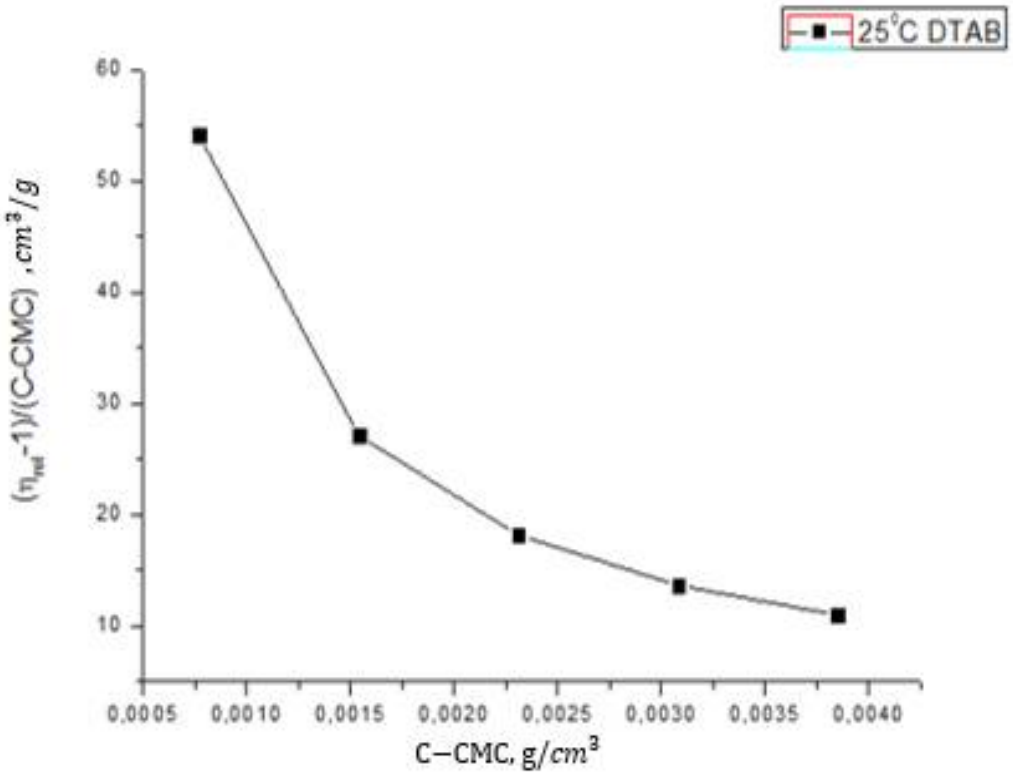
Şekil 4.12. DTAB 'ün 25 ℃ 'de relative (bağıl) viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi



Şekil 4.13. DTAB çözeltilerinin 25℃'deki farklı konsantrasyonlarına karşılık yoğunluk değerleri



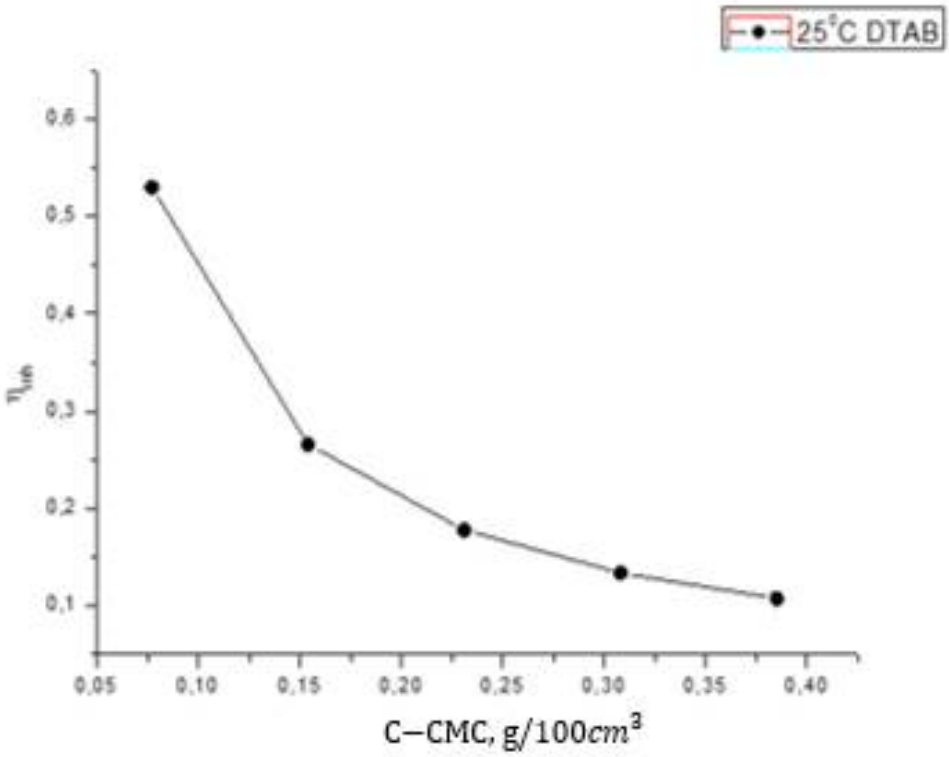
Şekil 4.14. DTAB 'ün 25℃ 'de viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi



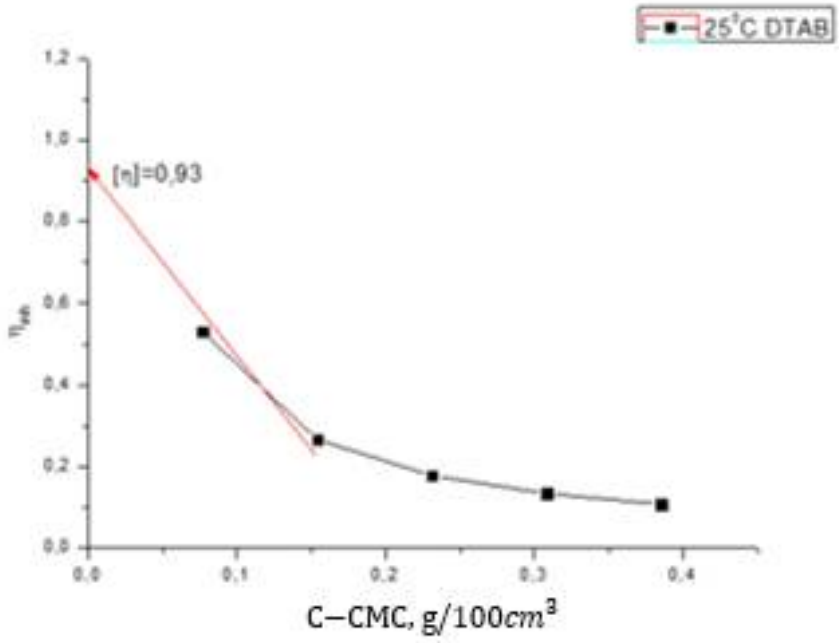
Şekil 4.15. DTAB 'ün 25℃'de $C - CMC$ konsantrasyonlarına karşılık $\frac{\eta_{rel}-1}{C-CMC}$ değişimi

Tablo 4.4. 25℃ 'de faklı konsantrasyonlardaki DTAB çözeltilerinin bulunan *t, d,* η, $\eta_{bağ}$, $C - CMC$, η_{spe} parametre değerleri

Çözelti Konsantrasyonu	**Ortalama Akış Süresi**	**Yoğunluk**	**Viskozite**	**Bağıl Viskozite**	**Çözeltilerdeki misel konsantrasyonları**	**Spesifik Viskozite**	$\frac{\eta_{rel} - 1}{C - CMC}$
C (mol/L)	*t* (saniye)	*d* (g/$\mathbf{cm^3}$)	η (cP)	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\mathbf{C - CMC}$ (g/$\mathbf{cm^3}$)	$\eta_{bağ} - 1$	($\mathbf{cm^3/g}$)
0,0125	448,15	0,99740	0,92340	1,03718	-	-	-
0,0150	448,46	0,99745	0,92408	1,03794	-	-	-
0,0175	450,05	0,99749	0,92740	1,04167	0,00077	0,04167	54,117
0,0200	450,09	0,99752	0,92751	1,04179	0,00154	0,04179	27,136
0,0225	450,15	0,99756	0,92767	1,04197	0,00231	0,04197	18,169
0,0250	450,20	0,99759	0,92780	1,04212	0,00308	0,04212	13,675
0,0275	450,24	0,99763	0,92792	1,04226	0,00385	0,04226	10,977



Şekil 4.16. DTAB 'ün 25℃ 'de C – CMC konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri



Şekil 4.17. DTAB 'ün 25℃ 'de C – CMC konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri ve bulunan içsel viskozite değeri

Tablo 4.5. 25℃ 'de farklı konsantrasyonlardaki DTAB çözeltilerinin bulunan bağıl viskozite, $\ln\eta_{rel}$ ve η_{inh} parametre değerleri

Misel konsantrasyonu (g/100cm^3)	**Bağıl viskozite** $\frac{\eta}{\eta_0}$	**ln** η_{rel}	**İnert viskozite** $\frac{\ln\eta_{rel}}{C}$
0,077	1,04167	0,0408	0,5299
0,154	1,04179	0,0409	0,2659
0,231	1,04197	0,0411	0,1779
0,308	1,04212	0,0413	0,1341
0,385	1,04226	0,0414	0,1075

4.1.8. 0.10 M NaCl Çözeltisindeki SDS 'nin 25℃ 'deki Viskozite Parametrelerinin Tayini

Çalışmada 50 ml NaCl stok çözelti olarak hazırlandı. Daha sonra belli aralıklarda bidestile su ile seyreltilerek 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 mol/L konsantrasyonlarında SDS çözeltileri 0.10 M NaCl çözeltilerinde hazırlandı.

Çözeltileri hazırlamak için kullanılan bidestile sudan ve her bir çözeltiden eşit hacimlerde alınarak ortalama akış süreleri saniye cinsinden tayin edildi. Elde edilen akış sürelerine (t) **Tablo 4.6.**'da yer verildi.

Çözeltileri hazırlamak için kullanılan bidestile suyun ve her bir çözeltinin yoğunlukları gram/cm^3 cinsinden tayin edildi. Bidestile suyun bulunan akış süresi ile yoğunluğu kullanılarak ve viskozitesi referans alınarak her bir çözeltinin centipoise cinsinden viskoziteleri hesaplandı. Elde edilen yoğunluk (g) ve viskozite (η) değerlerine **Tablo 4.6.**'da yer verildi.

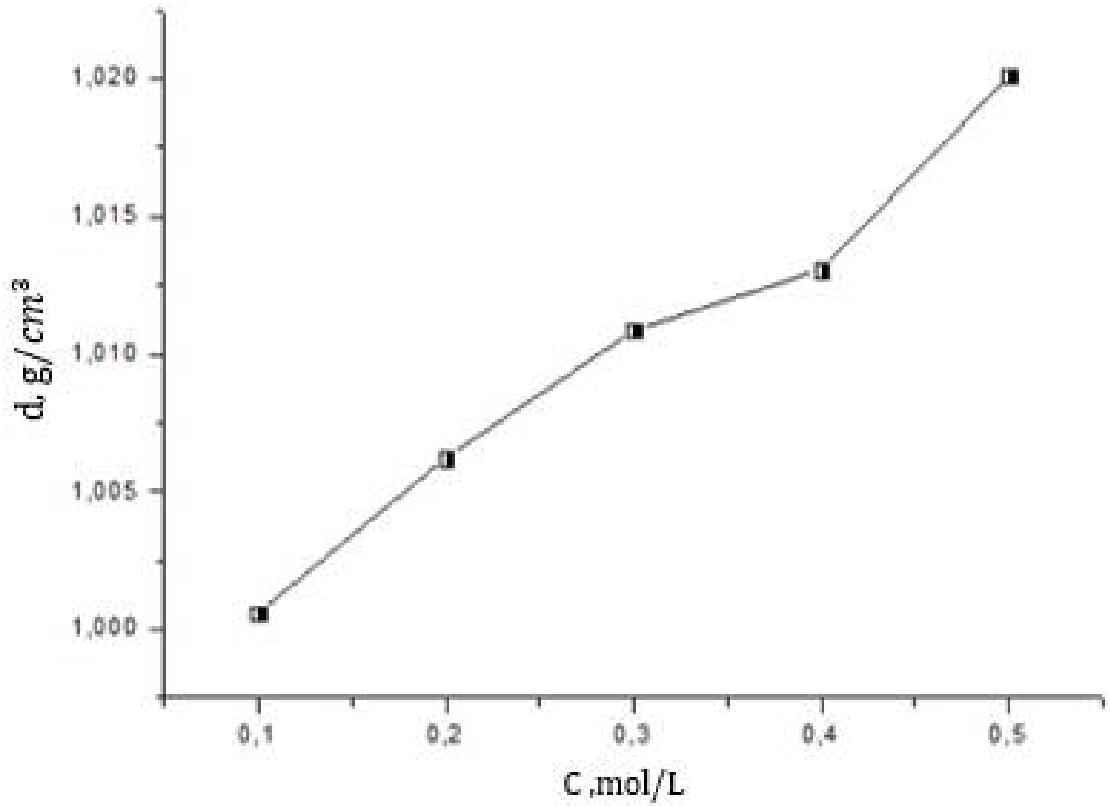
Her bir çözeltinin viskozitesi ve bidestile suyun viskozitesi kullanılarak hazırlanan çözeltilerin bağıl (relative) viskozitesleri, spesifik viskoziteleri ve misel konsantrasyonları $\mathrm{C}-\mathrm{CMC}$ hesaplandı. Elde edilen misel konsantrasyonu $(\mathrm{C}-\mathrm{CMC})$, bağıl viskozite ($\eta_{bağ}$) ve spesifik viskozite (η_{spe}) değererlerine **Tablo 5.6.** 'da yer verildi.

Huggins eşitliği[46] ile içsel viskozite tayini yapmak için her bir çözeltinin $\frac{\eta_{\mathrm{rel}}-1}{\mathrm{C}-\mathrm{CMC}}$ değerlerine karşılık gelen misel konsantrasyonlarının çizildiği grafik **Şekil 4.21.** 'de gösterildi.

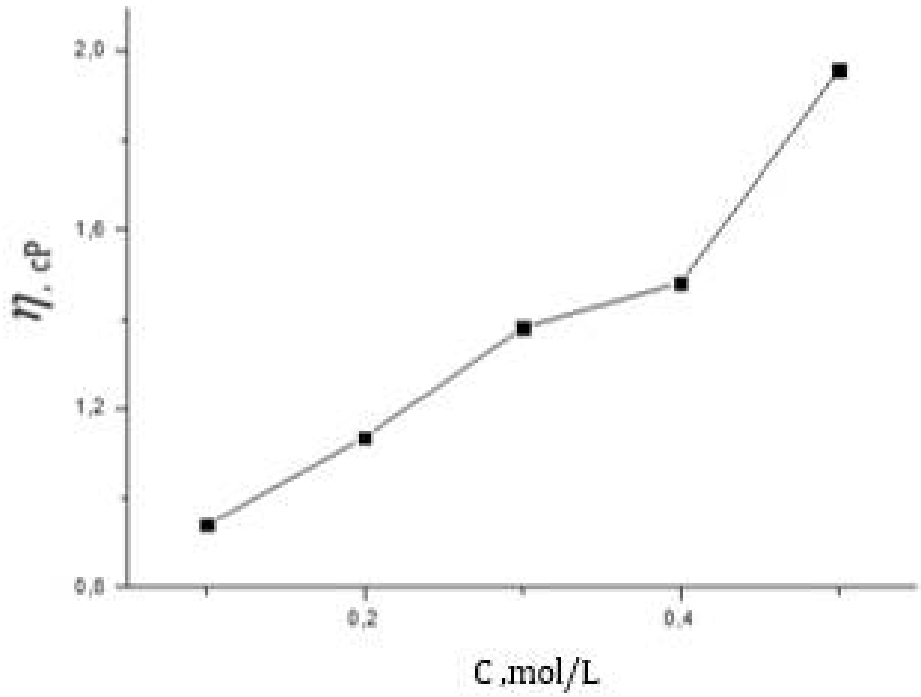
Her bir çözelti konsantrasyonu gram/100 cm^3 cinsinden hesaplandıktan sonra inherent viskozite değerleri 100 cm^3/gram cinsinden hesaplandı. Hesaplanan inherent viskozite değerlerine **Tablo 4.7.** 'de yer verildi.

Kraemer eşitliği [47] ile içsel viskozite tayini yapmak için her bir çözeltinin η_{inh} değerlerine karşılık gelen misel konsantrasyonlarının çizildiği grafik **Şekil 4.22.** 'te gösterildi ve bulunan içsel viskozite değeri **Şekil 4.23.**'de gösterildi.

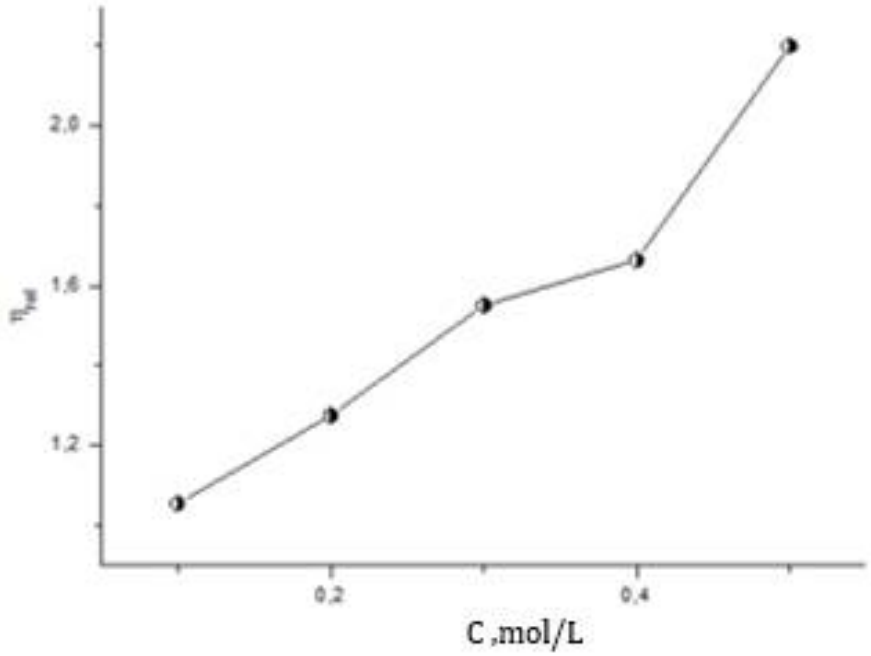
0.10 M NaCl çözeltisindeki SDS 'nin hidrotasyon suyu değerinin bulmak için her bir çözeltinin yoğunluğuna karşılık konsantrasyon değerlerinin grafiği çizildikten sonra bu grafikteki eğim değerinden kısmi spesifik hacim bulundu. Bu grafik ve bulunan kısmi spesifik hacim değeri **Şekil 4.24.** 'de gösterildi. İçsel viskozitesi daha önce bahsedilen şekilde bulunduktan sonra hidrotasyon suyu formülünde [49] kullanılarak hidrotasyon suyu değeri tayin edildi. Bulunan hidrotasyon suyu değeri **Tablo 4.8.**'de gösterildi.



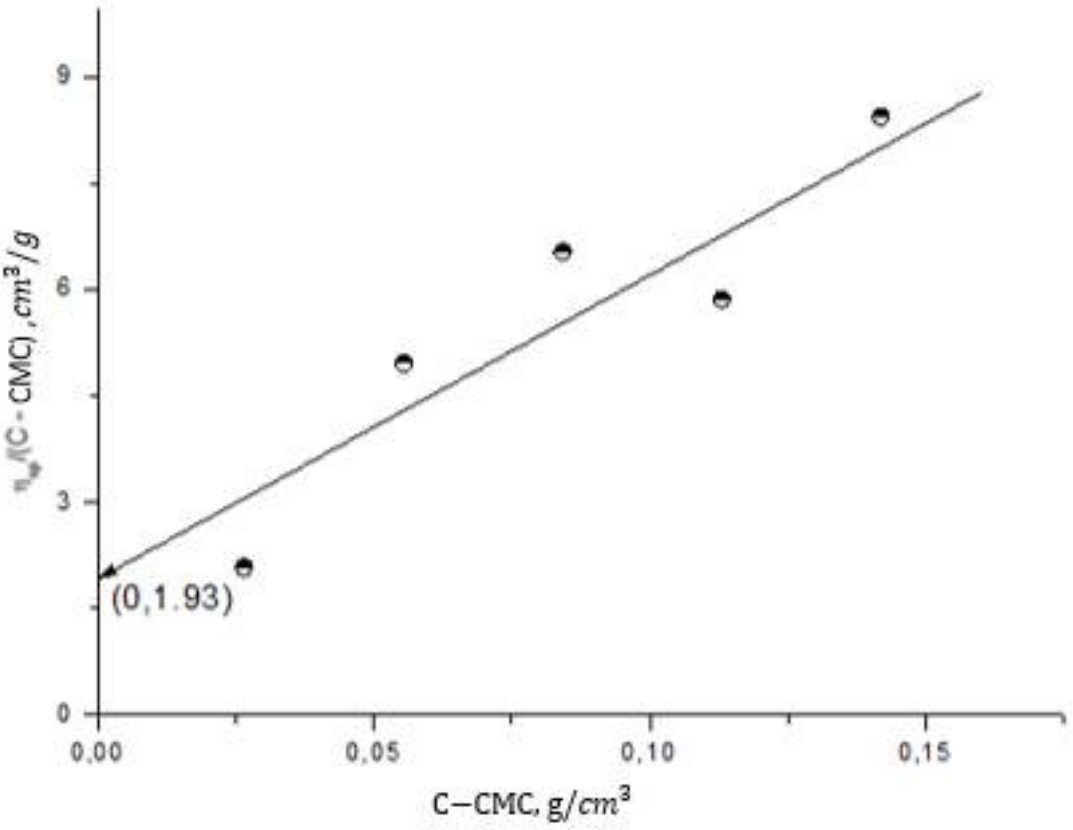
Şekil 4.18. 0.10 M NaCl 'de SDS çözeltilerinin 25°C'deki farklı konsantrasyonlarına karşılık yoğunluk değerleri



Şekil 4.19. 0.10 M NaCl 'de SDS 'nin 25℃ 'de viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi



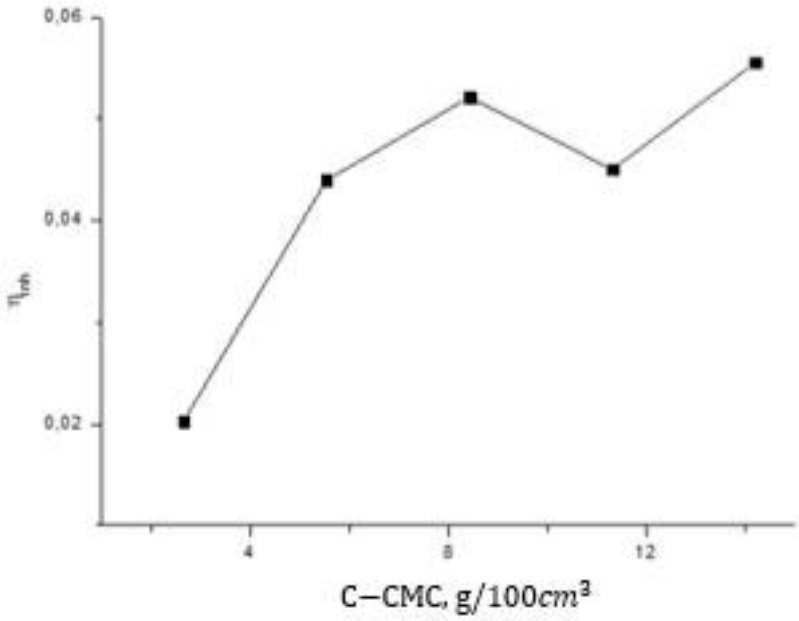
Şekil 4.20. 25℃ 'de 0.10 M NaCl 'de SDS 'nin relative (bağıl) viskozitesinin konsantrasyon ile değişimi



Şekil 4.21. 25℃ 'de 0.10 M NaCl 'de SDS 'nin C − CMC konsantrasyonlarına karşılık $\frac{\eta_{\text{rel}}{}^{-1}}{\text{C}-\text{CMC}}$ değişimi

Tablo 4.6. 25℃ 'de 0.10 M NaCl'de bulunan farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerinin bulunan *t, d,* η, $\eta_{bağ}$, $\mathrm{C-CMC}$, η_{spe} parametre değerleri

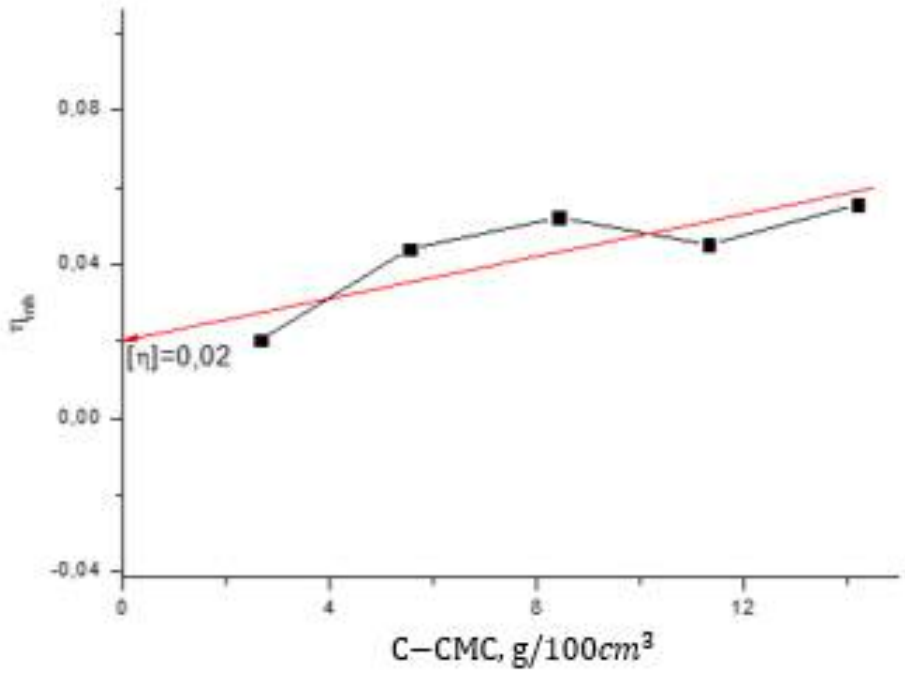
Çözelti Konsantrasyonu C (mol/L)	**Ortalama Akış Süresi** *t* (saniye)	**Yoğunluk** *d* (g/$\mathbf{cm^3}$)	**Viskozite** η (cP)	**Bağıl Viskozite** $\frac{\eta}{\eta_0}$	**Çözeltilerdeki misel konsantrasyonları** $\mathbf{C-CMC}$ (g/$\mathbf{cm^3}$)	**Spesifik Viskozite** $\eta_{bağ}-\mathbf{1}$	$\frac{\eta_{rel}-\mathbf{1}}{\mathbf{C-CMC}}$ ($\mathbf{cm^3/g}$)
0,1	454,50	1,00059	0,93948	1,05524	0,02635	0,05524	2,08217
0,2	546,20	1,00623	1,13539	1,27529	0,05537	0,27529	4,97183
0,3	661,28	1,01086	1,38093	1,55108	0,08420	0,55108	6,54489
0,4	707,77	1,01308	1,48126	1,66378	0,11304	0,66378	5,87208
0,5	928,86	1,02011	1,95756	2,19876	0,14188	0,19876	8,44911



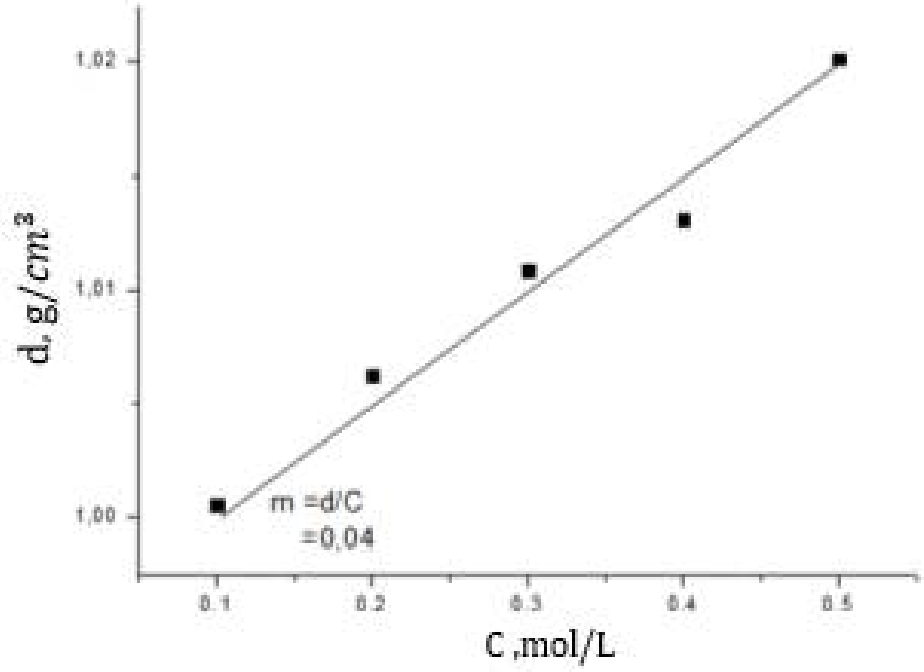
Şekil 4.22. 25℃ 'de 0.10 M NaCl'deki SDS 'nin C − CMC konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri

Tablo 4.7. 25℃ 'de 0.10 M NaCl 'deki farklı konsantrasyonlardaki SDS çözeltilerinin bulunan $\ln\eta_{rel}$, İnert viskozite değerleri

Misel konsantrasyonu (g/100cm^3)	**Bağıl viskozite** $\frac{\eta}{\eta_0}$	**$\ln\eta_{rel}$**	**İnert viskozite** $\frac{\ln\eta_{rel}}{C}$
2,653	1,05524	0,05379	0,02028
5,537	1,27529	0,24317	0,04397
8,42	1,55108	0,43895	0,05213
11,304	1,66378	0,50909	0,04503
14,188	2,19876	0,78789	0,05553



Şekil 4.23 25℃ 'de 0.10 M NaCl 'de SDS 'nin C − CMC konsantrasyonlarına karşılık inert viskozite değerleri ve bulunan içsel viskozite değeri



Şekil 4.24. 0.10 M NaCl 'de SDS çözeltilerinin 25℃'deki farklı konsantrasyonlarına karşılık yoğunluk değerleri ve bulunan eğim ($\bar{v}$, kısmi spesifik hacim) değeri

Tablo 4.8. 25℃ 'de 0.10 M NaCl 'deki SDS 'nin bulunan $[\eta]$, p_w, $\bar{v}$, W parametre değerleri

Surfaktan	Suyun yoğunluğu p_w	İçsel viskozite $[\eta]$	Kısmi spesifik hacim $\bar{v}$	Hidrotasyon suyu W
SDS	0,99714	1.93	0.04	76.93932

4.2. TARTIŞMA

Molekül yapılarında içerdikleri hidrofil ve hidrofob grupları nedeniyle surfaktanlar gıda, boya, deterjan, ilaç ve kozmetik sanayi gibi uygulama alanlarında kullanılan pek çok ürünün bileşiminde yer alırlar. Hidrokarbonlar, florokarbonlar, silikon ya da polimerler surfaktanın hidrofobik kısmında, iyonik ya da iyonik olmayan polar gruplar ise hidrofilik kısmında yer alabildiğinden yapısal olarak farklı pek çok surfaktan doğal ya da sentetik olarak elde edilmiştir. Yapısal farklılığa dayanan bu çeşitlilik surfaktanların sulu çözeltide sergiledikleri fizikokimyasal özelliklerinde değişikliklere yol açar. Bu nedenle, surfaktanların moleküler yapısının ve onların çözelti özelliklerinin ayrıntılı olarak in *c* elenmesi bir yandan surfaktan içeren süreçlerin açıklanmasına yardım ederken, diğer yandan da surfaktanların kullanılabileceği yeni alanların ortaya çıkarılmasına yardım eder.

Surfaktan çözeltilerinde moleküllerin öz toplaşımı termodinamik bakımdan istemli olup molekül yapısına bağlıdır. Israelachvili v.d. [2] tarafından tanımlanan moleküler paketleme değişkeni kavramı ile çözeltide oluşan miselin denge halindeki büyüklüğü ve şeklinin belirlenmesi mümkündür. Eğer moleküler paketleme değişkeni, P, $0 \leq P \leq 1/3$ aralığında ise çözeltide yalnızca küresel misel bulunur; eğer $1/3 \leq P \leq 1/2$ ise elips yada silindirik ve P değişkeninin değeri $1/2 \leq P \leq 1$ aralığında bulunursa miselin şekli çift tabakalı agregat halini alır. $NaC_{12}H_{25}SO_4$, $NaC_{10}H_{21}SO_4$, $C_{10}H_{21}(CH_3)_3NBr$, $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$, $C_{18}E_8$, gibi incelenen surfaktanların hesaplanan moleküler paketleme değişkenleri Tablo 4.1. 'de görülmektedir. Bu verilere dayanarak $C_{10}H_{21}(CH_3)_3NBr$ ve $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$ surfaktanlarının sulu çözeltide oluşan

misellerinin şeklinin küresel, $NaC_{12}H_{25}SO_4$, $NaC_{10}H_{21}SO_4$ ve $C_{18}E_8$ surfaktanlarının sulu çözeltilerinde öz toplaşım sonucunda oluşan miselin şeklinin ise oblat küresel olduğu söylenebilir.

Şekil 4.11 ve Şekil 4.17 'de görüldüğü gibi, sodyum dodesil sulfat, SDS, ve dodesil trimetil amonyum bromür, DTAB, anyonik ve katyonik surfaktanları için 25 ℃ 'de ölçülen içsel viskozite değerleri sırasıyle $|\eta|$= 1.74 cm^3/g ve $|\eta|$= 0.93 cm^3/g olarak elde edilmiştir. Bu sonuçlar iyonik gücün düşük olduğu ortamlarda surfaktan çözeltisinde oluşan miselin moleküler ağırlığının küçük olacağını ve dolayısı ile de miselin şeklinin küresel olacağını gösterir[1]. 0.3 M NaCl çözeltisinde $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ için $|\eta|$ = 4.5 cm^3/g iken daha düşük iyonik güce sahip olan ortamda bu değer $|\eta|$= 3.5 cm^3/g bulunmuştur [22]. Aynı şekilde, $C_{16}H_{33}(OCH_2CH_2)_7OH$ için de 25 ℃ 'de $|\eta|$= 105 cm^3/g iken 30 ℃ de $|\eta|$= 176 cm^3/g olmuştur [25].

Şekil 4.21 'de görüldüğü gibi, 25℃ 'de 0.1 M NaCl çözeltisinde SDS nin içsel vizkozite değeri $|\eta|$= 1.93 cm^3/g olarak elde edilmiştir. İyonik surfaktan çözeltilerinde oluşan miseller elektrik yükü taşıdıklarından ölçülen içsel vizkoziteye elektrovizkoz etki de dahildir [26]. 0.1 M NaCl çözeltisinde sodyum dodesil sülfatın elektrovizkoz etkisinin vizkozite yöntemi ile bulunan deneysel değeri ile misel moleküler ağırlığı, kritik misel konsantrasyonu ve elektroforetik mobilite gibi surfaktanın moleküler özelliklerinden hesaplanan değeri arasında uyumluluk olduğu görülmüştür. Ayrıca, 0.3 M NaCl gibi yüksek elektrolit konsantrasyonunda sodyum dodesil sulfat çözeltisinin saydam vizkoz bir hale geldiği de saptanmıştır. Vizkozitenin artması çözeltide oluşan miselin şeklinin küreselden elips şekline geçiş yapması ile açıklanabilir. 0.1 M NaBr içeren çözeltide setil trimetil amonyum bromür katyonik surfaktanının misellerinin şekil değişikliğine uğrayarak küreselden çubuk şekline geçtiği gösterilmiştir [28].

Surfaktanla ortak iyon içeren bir elekrolit ilave edildiğinde misel yüzeyinin elektrik yükü azalacağından daha çok polar surfaktan grubu bir araya gelerek miselin monomer sayısını ve dolayısıyle de misel moleküler ağırlığını artırır. NaCl-SDS sisteminde de surfaktan ve elektrolit ortak iyon olarak Na^+ içerdiğinden, Na^+ iyonu negatif yük taşıyan SDS misel yüzeyinde adsorplanır. Bu nedenle, misel yüzeyinin yük yoğunluğu azalacağından elektrostatik serbest enerji düşer. Bu da misel molekül

ağırlığının artmasına yol açar. Bu husus dodesil amin hidroklorür için ışık saçılma yöntemi ile bulunan misel molekül ağırlığındaki değişme ile gösterilmiştir [8].

İçsel vizkozite gibi miselin hidrodinamik özelliğinden yararlanarak, miselin şekli, büyüklüğü ve hidratasyonu hakkında sonuç çıkarılabilir [6]. Tablo 4.8. 'de görülen SDS misellerinin monomer başına içerdiği hidratasyon sayısı; yoğunluk ölçülmesinden bulunan miselin kısmi spesifik hacmi ve içsel vizkozite değerlerinden hesaplanmıştır [8]. SDS için 0.1 M NaCl çözeltisinde monomer başına düşen hidratasyon sayısı 78 olarak hesaplanmıştır. SDS çözeltisinin 0.2 M NaCl çözeltisinde miselin şeklinin küresel olduğu varsayılarak hesaplanan miseldeki her bir surfaktan molekülü için hidratasyon sayısı ise 12 olarak bulunmuştur [1]. Bu sonuçlardan SDS çözeltisinde öz toplaşım yolu ile oluşan miselin yüksek derecede hidratasyona uğradığı söylenebilir. İlave edilen elektrolit sonucunda ortamda bulunan Na^+ iyonlarının misel yüzeyindeki negatif yüklerle yaptığı elektrostatik etkileşim misel çözeltisinin elektrovizkoz etkisini de değiştirir. Bu etmenler sonucunda misel şeklinin ve büyüklüğünün ortam koşulları ile değişen dinamik bir yapıda bulunduğu ileri sürülebilir.

İncelenen surfaktanlardan sodyum dodesil sulfat için Tablo 4.1. 'de verilen moleküler paketleme parametresinin hesaplanan değerlerinden miselin şekli için çıkarılan sonuca göre miselin şeklinin oblat küresel olması gerektiği önerilmişti. Hidratasyon verilerinden ortaya çıkan sonuçlarla bu öneri karşılaştırıldığında sodyum dodesil sulfat çözeltisinde öz toplaşımla oluşan miselin hidrofobik grupların iç tarafta polar grupların da yüzeyde yerleştiği oblat küresel bir şekle sahip olduğu, şeklinin ve büyüklüğünün elektrolit ilavesi ile değiştiği, miselin önemli ölçüde hidrat olduğu ve dinamik bir yapıda bulunduğu söylenebilir.

KAYNAKLAR

[1] C. Tanford, ***The Hidropobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes***, Wiley, New York, 1973

[2] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, ***Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers***, J.Chem.Soc., Faraday Trans.2 72, 1525, 1976

[3] J. N. Israelachvili, ***Intermolecular and Surface Forces***, second ed., Academic Press, Waltham, MA,1992

[4] R. Nagarajan, ***Molecular Packing Parameter and Surfactant Self-Assembly: The Neglected Role of Surfactant Tail***, Langmuir 18, 31, 2002

[5] R. J. Robson and E.A.Dennis, ***The Size, Shape and Hydration of Nonionic Surfactant Micelles.Triton X-100***, J.Phys.Chem., 81, 1075, 1977

[6] W. L. Courchene, ***Micellar Properties from Hydrodynamic Data***, J. Phys. Chem. 68, 1870, 1964

[7] C. Tanford, y. Nozaki, J. A. Reynolds and S. Makino, ***Molecular Characterization of Proteins in Detergent Solutions***, Biochemistry, 13, 2369, 1974

[8] F. Tokiwa and K. Ohki, ***Micellar Properties of a Series of Sodium Dodecylpolyoxyethlene Sulfates from Hydrodynamic Data***, J. Phys. Chem., 71, 1343, 1967

[9] S. K. Gosh, P. K. Khatua and S. C. Bhattacharya, ***Aggregation of Non Ionic Surfactant Igepal in Aqueous Solution: Fluorescence and alaight Scattering Studies***, Int.J.Mol.Sci., 4, 562-571, 2003

[10] D. F. Evans and B. W. Ninham, ***Molecular Forces in the Self-Organization of Amphiphiles***, J. Phys. Chem., 90, 226, 1986

[11] T. R. Carale, Q. T. Pham and D.Blankschtein, ***Salt Effect on Intramicellar Interactions and Micellization of Nonionic Surfactants in Aqueous Solutions***, Langmuir 10, 109, 1994

[12] B. Lucanov and A. Firoozabadi, ***Specific Ion Effects on the Self-Assembly of Ionic Surfactants: A Molecular Thermodynamic Theory of Micellization with Dispersion Forces***, Langmuir 30, 6373, 2014.

[13] V. Sirinivasan and D. Blankschtein, ***Effect of Counterion Binding on Micellar Solution Behavior: 1.Molecular Thermodynamic Theory of Ionic Surfactants***, Langmuir 19, 9932, 2003

[14] V. Sirinivasan and D. Blankschtein, ***Efect of Counterion Binding on Micellar Solution Behavior: 2.Prediction of Miellar Solution Properties of Ionic Surfactant-Electrolyte Systems***, Langmuir 19, 9946, 2003

[15] Terrell L. Hill, ***Thermodynamics of Small Systems***, W. A. Benjamin, New York, 1964

[16] P. Debye, ***Light Scattering In Soap Solutions***, Ann. N. Y. Acad. Sci., 51, 575, 1949

[17] J. Swarbrick, and J. Daruwala, ***Thermodynamics of Micellization of Some Zwitterionic N-Alkyl Betaines***, J. Phys. Chem., 73, 2627, 1969

[18] J. Swarbrick, and J. Daruwala. ***Micellar Agregation Properties of Some Zwitterionic N-Alkyl Betaines***, J. Phys. Chem., 74, 1293, 1970

[19] E. W. Anacker, D. Richard, H. Eylar, ***Dependence of Micelle Agregation Number on Polar Head Structure. I. Light Scattering by Aqueus Solution of Decylammonium Salts and Related Surfactants,*** J. Phys. Chem., 75, 369, 1971

[20] F. Reiss-Husson, and V. Luzzati, ***The Structure of The Micellar Solution of Some Amphiphilic Compounds in Pure Water as Determined by Absolute Small-Angle X-Ray Scattering Techniques***, J. Phys. Chem., 68, 3504, 1964

[21] F. Reiss-Husson and V. Luzzati, ***Small-Angle X-Ray Scattering Study of The Structure of Soap and Detergent Micelles***, J. Colloid and Interface Sci., 21, 534, 1966

[22] L. M. Kushner, W. D. Hubbard, and R. A. Paker, ***Turbidity and Viscosity Measurements on Some Cationic Detergents In Water and In Sodium Chloride Solutions***, J. Res. Natl. Bur. Stand., 59, 113, 1957

[23] M. F. Emerson and A. Holtzer, ***On The Ionic Strength Dependence of Micelle Number. II***, J. Phys. Chem., 71, 1898, 1967

[24] R. R. Balmbra, J. S. Clunie, J. M. Corkill, and J. F. Goodman, ***Effect of Temperature on The Micelle Size of A Homogeneous Non-Ionic Detergent***, Trans. Faraday Soc., 58, 1661, 1962

[25] D. Attwood, P. H. Elwothy, and S. B. Kayne, ***Membrane Osmometry of Aqueous Micellar Solution of Pure Nonionic and Ionic Surfactants***, J. Phys. Chem., 74, 3529, 1970

[26] R. A. Parker and S. P. Wasik, ***On The Electroviscous Effect in Dilute Aqueous of Ionic Detergents***, J. Phys. Chem., 62, 967, 1958

[27] Mukerjee, P. ***The Hydration of Micelles of Association Colloidal Electrolytes***. *J. Colloid Sci.,* 19, 722-728, 1964

[28] T. Imea, R. Kamiya, S. Ikeda, ***Formation of Spherical and Rod-like Micelles of Cetyltrimethyl Ammonium Bromide in Aqueous NaBr Solutions***, J.Colloid and Interface Sci., 108, 215-225, 1985

[29] D. Attwood, ***Light-Scattering Study of The Effect of Temperature on The Micellar Size and Shape of A Nonionic Detergent In Aqueous Solution***, J. Phys. Chem., 72, 339, 1968

[30] D. Stigter, ***Intrinsic Viscosity and Flexibility of Rodlike Detergent Micelles***, J. Phys. Chem., 70, 1323, 1966

[31] H. V. Tartar, ***A Theory of The Structure of The Micelles of Normal Paraffin-Chain Salts in Aqueous Solution***, J. Phys. Chem., 59, 1195, 1955

[32] C. Tanford, ***Micelle Shape and Size***, J. Phys. Chem., 76, 3020, 1972

[33] K. J. Mysels and L. H. Princen, ***Light Scattering by Some Laurylsulfate Soluitons***, J. Phys. Chem., 63, 1696, 1959

[34] C. Tanford, ***Theory of Micelle Formation in Aqueous Solution***, J. Phys. Chem., 78, 2469, 1974

[35] C. Tanford, ***In Micellization, Solubilization And Microemulsions***, Plenum Press, New York, 1977

[36] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham, ***Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles Into Micelles and Bilayers***, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 72, 1525, 1976

[37] R. Nagarajan, ***Theory of Micelle Formation Quantitative Approach to Predicting Micellar Properties from Surfactant Molecular Structure***, Structure-Performance Relationships in Surfactants, CRC Press, Boca Raton, 2003

[38] R. Nagarajan and E. Ruckenstein, ***Critical Micelle Concentration: A Transition Point for Micellar Size Distribution: A Statistical Thermodynamical Approach***, J. Colloid Interface Sci., 60, 221, 1977

[39] R. Nagarajan and E. Ruckenstein, ***Aggregation of Amphiphiles As Micelles or Vesicles in Aqueous Media***, J. Colloid Interface Sci., 71, 580, 1979

[40] R. Nagarajan and E. Ruckenstein, Langmuir, ***Theory of Surfactant Self-Assembly: A Predictive Molecular Thermodynamic Approach***, 7, 2934, 1991

[41] M. H. Abraham, ***Thermodynamics of Solution of Homologous Series of Solutes In Water***, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 80, 153, 1984

[42] M. H. Abraham and E. Matteoli, ***The Temperature Variation of The Hydrophobic Effect***, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 84, 1985, 1988

[43] William H. Beyer, ***CRC Standart Mathematical Tables***, CRC Press, Boca Raton, 1987

[44] L. Pauling, ***The Nature of the Chemical Bond***, Cornell University Press, N.Y., 1945

[45] C. Tanford, Y. Nozaki and M. F. Rohde, ***Size and Shape of Micelles Formed in Aqueous Solution by n-Alkyl Polyoxyethylene Ethers***, The Journal of Physical Chemistry, 81, 1977

[46] Huggins M.L., ***Physical Chemistriy of High Polymers***, Wiley, New-York, 1958

[47] Kamide K. and Dobashi T., ***Physical Chemistriy of Polymer Solutions***, Elsevier, NewYork, 2000

[48] E.A. Guggenhiem, J. E. Mayer, F.C. Tompkins, ***The International Encylopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics***, Pergomean Press, 1965

[49] Fumikatsu Tokiwa and Kenji Ohki, ***Micellar Properties of a Series of Sodium Dodecylpolyoxethylene***, The Journal of Physical Chemistry, 71, 1343, 1967

ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında Edirne'de doğdum. İlk öğrenimimi Edirne Gazi İlköğretim Okulunda, orta öğrenimimi Edirne Mimar Sinan İlköğretim Okulunda, lise öğrenimimi Edirne İlhami Ertem Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesinde tamamladım ve aynı yıl başladığım Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya bölümü lisans eğitimimi 2008-2012 yılları arasında, Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Matematik bölümü lisans eğitimimi (Çift Anadal Programı) 2010-2013 yılları arasında tamamladım. 2012-2013 Eğitim Öğretim yılının ikinci döneminde Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi Fizikokimya Anabilim Dalında yüksek lisans eğitimine başladım.