T.C.

TRAKYA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ BİR KATYONİK GEMİNİ SURFAKTANT SENTEZİ VE YÜZEY ÖZELLİKLERİ

FATİH KÖSE

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Tez Danışmanı: Prof. Dr. HALİDE AKBAŞ

EDİRNE-2016

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü onayı

Prof. Murat YURTCAN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.

Prof. Dr. Mesut KAÇAN
Anabilim Dalı Başkanı

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

Prof. Dr. Halide AKBAŞ
Tez Danışmanı

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

Jüri Üyeleri	İmza
Prof. Dr. Halide AKBAŞ	
Doç. Dr. Murat ATEŞ	
Doç. Dr. Çiğdem BATIGÖÇ	

Tarih: 21/12/2016

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.

21/12/2016

Fatih Köse

Yüksek Lisans Tezi

YENİ BİR KATYONİK GEMİNİ SURFAKTANT SENTEZİ VE YÜZEY ÖZELLİKLERİ

T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

ÖZET

Gemini veya dimerik surfaktantlar bir spacer grupla bağlı yüklü veya yüksüz iki amfifilik molekülden ibarettir. Keza ticari (monomerik) surfaktantlar tek kuyruğa bağlı bir polar veya apolar baş gruba sahiptirler. Spacer'in kimyasal yapısı, uzunluğu ve yapısal bükülebilirliği değişebilir. Böylece geniş surfaktant sınıf elde edilir. Gemini surfaktantlar uygun ticari monomerik surfaktantlardan oldukça fazla yüzey aktifliğe, düşük kritik misel konsantrasyonu (KMK) ve çok düşük Krafft noktası değerlerine sahiptirler. Onların süper özelliklerinden dolayı yeni Gemini surfaktant sentezi zordur.

Bu çalışmada, hidroksil spacer gruplu yeni bir katyonik gemini surfaktant, N^1,N^3-diheksadesil-2-hidroksi-N^1,N^1,N^3,N^3-tetrametilpropan-1,3-diamonyumbromür (16-3OH-16) sentezlendi, saflaştırıldı ve karakterize edildi. Sentezlenen gemini surfaktantın Krafft noktası, kritik misel konsantrasyonu, iletkenlik, yüzey gerilimi, viskozite, agregasyon sayısı, yoğunluk ve görünür molar hacim gibi fiziksel özellikleri tayin edildi.

Konduktometrik, tensiyometrik, viskozimetrik ve spektrofotometrik metotlar kullanılarak sentezlenen gemini surfaktantın KMK değeri yaklaşık 1,8 x 10^{-4} M olarak bulundu. Ticari surfaktant olan CTAB için de aynı metotlar kullanıldı ve CTAB nin 9.25 x 10^{-4} M KMK değeri olarak bulundu. Gemini surfaktant ve CTAB'nin Spektrofotometre ile yapılan ölçümler sonrası misel agregasyon sayıları (N_{agg}) sırasıyla 38 ve 84 olarak bulundu. Ubbelohde viskozimetresi ile viskozite değerleri bulundu.

Yüzey gerilimi ölçümlerinden yararlanılarak maksimum yüzey alanı konsantrasyonu (Γ_{max}) , yüzey basınç KMK. (Π_{KMK}) ve adsorpsiyon standart Gibbs enerjisi (ΔG_{ad}°)hesaplandı.

Saf gemini surfaktant ve CTAB nin belli molar kesirlerinde karışımları hazırlandı ve bu karışımlara saf çözeltilere uygulanan metotlar kullanılarak fizikokimyasal ölçümler alındı. Sentezlenen Gemini surfaktantın, CTAB'nin ve ikili karışımların mikrobiyal ölçümleri TUTAGEM merkezinde yapıldı. Bazı karışımların bazı bakteriyel için anti bakteriyel özellik gösterdiği gözlendi.

Yıl : 2016
Sayfa Sayısı : 113
Anahtar Kelimeler : Katyonik Gemini Surfaktant, konduktometrik yöntem, viskozimetrik yöntem, spektrofotometrik yöntem, agregasyon sayısı, Antimikrobiyal çalışmalar

Master Thesis

SYNTHESIS AND SURFACE PROPERTIES OF A NOVEL CATIONIC GEMİNİ SURFACTANT

T.U. Institute of Science and Technology

Department of Chemistry

ABSTRACT

The Gemini or dimeric surfactants are composed of two amphiphilic molecules, charged or uncharged, connected by a spacer group. Likewise, commercial (monomeric) surfactants have a polar or apolar head group attached to a single tail. The chemical structure, length and structural bendability of the spacer can be varied, resulting in a broader surfactant class. Gemini surfactants have considerably higher surfactant, lower critical micelle concentration (CMC) and very low Krafft point values than suitable commercial monomeric surfactants. Due to their superb properties, the nowel Gemini surfactant synthesis is difficult.

In this work, the novel cationic Gemini surfactant, N^1,N^3-dihexadecyl-2-hydroxyl -N^1,N^1,N^3,N^3-tetramethylpropane-1,3-diammoniumbromide (16-3OH-16) with a hydroxyl spacer group was synthesized, purified and characterized. Physical properties such as Krafft point, critical micelle concentration, conductivity, surface tension, and viscosity, the number of aggregations, density and visible molar volume of the synthesized Gemini surfactant were determined.

The CMC values of the Gemini surfactant synthesized using conductometric, tensiometric, viscosimetric and spectrophotometric methods were found to be about 2 x 10^{-4} M. The same methods were used for CTAB (the commercial surfactant) and the value of CMC was found to be 9.25 x 10^{-4} M. The number of mycelial aggregates (N_{agg}) after measurement with spectrophotometer for Gemini surfactant and CTAB were found to be 38 and 84, respectively. Viscosity values were found with Ubbelohde viscometer. The maximum surface area concentration (Γ_{max}), surface pressure at CMC(Π_{CMC}) and adsorption standard Gibbs energy(ΔG°_{ad}) were calculated using the surface tension measurements.

Mixtures of pure Gemini surfactant and certain fractions of CTAB were prepared and physico-chemical measurements were taken using these pure solutions. Microbial assays of the synthesized Gemini surfactant, CTAB and binary mixtures were

performed at the TUTAGEM center. It has been observed that some blends show antibacterial properties for some bacteria.

Year : 2016

The maximum surface area concentration (Γmax), surface pressure CMC (Π_{CMC}) and standard Gibbs energy of adsorption were calculated by using surface tension measurements.

The Number of Pages : 113

Keywords : Cationic Gemini surfactant, , conductometric method, , viscosity method, the spectrophotometric method, aggregation number, antimicrobial studies.

TEŞEKKÜR

Tezimin hazırlanmasında birikim, bilimsel bilgi ve deneyimleriyle çalışmam boyunca bana önderlik eden danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halide AKBAŞ 'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bölüm hocalarımız Sayın Yrd. Doç. Dr. Mesut BOZ başta olmak üzere Doç. Dr. Çiğdem BATIGÖÇ'e teşekkür ederim.

Tezim süresince manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen aileme ve nişanlım Hatice Top'a ayrıca tezimin hazırlanmasında değerli katkılarda bulunan arkadaşım Sinem Kasapoğlu' na teşekkür ederim.

Tezimin bazı ölçümlerinde bana yardımcı olan TUTAGEM kurumunun çalışanlarına teşekkür ederim.

Fatih Köse

Bu tez TÜBAP-2015/195 no'lu proje ile desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

ÖZET i
ABSTRACT iii
TEŞEKKÜR v
İÇİNDEKİLER vi
ŞEKİLLER DİZİNİ x
TABLOLAR DİZİNİ xii
1. GİRİŞ 1
2. KURAMSAL TEMELLER 4
2.1. Surfaktantlar 4
2.2. Surfaktantların Sınıflandırılması 5
2.2.1. Doğal Surfaktantlar 5
2.2.2. Sentetik Surfaktantlar 5
2.3. Surfaktantların Fonksiyonel Özellikleri 9
2.3.1. Islatma 10
2.3.2. Köpük Verme 10
2.3.3. Temizleme 10
2.3.4. Misel Oluşturma 11
2.4. Kritik Misel Konsantrasyonu 13
2.5. Kraft sıcaklığı 14
2.6. Agregasyon sayısı 15
2.7. Yüzey Aktivitesi 16
2.8. Karışık Misel Oluşumu ve Etkileşimi 18
2.9. Floresans Spektrofotometresi ile KMK bulunması 20
2.10. Surfaktant Sistemlerinin Viskoziteleri 21

3. MATERYAL ve METOD 22
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 23
3.1.1. Gemini Surfaktantların Sentezi 23
3.2. Kullanılan Cihazlar 24
3.2.1. Floresans Spektrofotometresi 24
3.2.2. Konduktometre (İletkenlik Ölçüm Cihazı) 24
3.2.3. Viskozimetre 25
3.2.4. Isıtıcı ve Manyetik Karıştırıcı 25
3.2.5. Densitometre 25
3.2.6. Çalkalamalı Su Banyosu 25
3.2.7. Etüv 26
3.2.8. Hassas Terazi 26
3.2.9. Bidestile Su Cihazı 26
3.2.10. Yüzey Gerilimi Ölçüm Cihazı 27
3.3. Kullanılan Metotlar 27
3.3.1. Konduktometre ile Krafft Sıcaklığı Tayini 27
3.3.2. Konduktometre ile İletkenlik Tayini 27
3.3.3. Spektrofotometre ile KMK ve Agregasyon Sayısı Tayini 27
3.3.4. Ubbelohde ile Viskozite Tayini 28
3.3.5. Densitometre ile Yoğunluk Tayini 30
3.3.6. Tensiyometre ile Yüzey Gerilimi Tayini 30
3.3.7. Karışık Surfaktantların Hazırlanışı ve KMK Değerlerinin Bulunuşu 31
3.3.8. Görünür Molar Hacim Hesaplamaları 31
3.3.9. Antimikrobiyal Çalışmalar 31

4. DENEYSEL KISIM 33
4.1. 16-3OH-16'nın Krafft Sıcaklığının Bulunması 34

4.2. 16-3OH-16'nın Konduktometrik Yöntem ile Farklı sıcaklıklardaki KMK Değerlerinin Bulunması 34

4.3. CTAB 'nin Konduktometrik Yöntem ile Farklı sıcaklıklardaki KMK Değerlerinin Bulunması 38

4.4. 16-3OH-16'nın Spektrofotometrik Yöntem ile KMK değerinin bulunması 41

4.5. 16-3OH-16'nın ve CTAB'nin Densitometrik Yöntem ile Yoğunluğunun Bulunması 42

4.6. 16-3OH-16'nın ve CTAB'nin Görünür Hacim Hesaplamaları 44

4.7. 16-3OH-16'nın ve CTAB'nin Yüzey Gerilimi Ölçümleriyle KMK Değerlerinin Bulunması 46

4.8. 16-3OH-16'nın ve CTAB'nin Spektrofotometrik Yöntem ile Agregasyon Sayısı Tayini 49

4.9.4.9. 16-3OH-16'nın ve CTAB'nin Viskozimetrik Yöntem ile KMK Değeri Hesaplanması 51

4.10. Karışımların Hazırlanması 60

4.10.1. Karışımların Konduktometre ile İletkenlikleri Bulunması 61

4.10.2. Karışımların Densitometrik Yöntem ile Yoğunlukları Bulunması 72

4.10.3. Karışımların Yoğunluklarından Görünür Molar Hacimlerin Hesaplanması ... 77

4.10.4. Karışımların Yüzey Gerilimi Ölçümleriyle KMK Değerlerinin Bulunması .. 83

4.10.5. Karışımların Agregasyon Sayısı Hesaplanması 92

4.10.6 Karışımların Bağıl Viskozite Değerlerinden KMK Hesaplanması 95

4.10.7 Antimikrobiyal Ölçümler 100

5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 105

KAYNAKLAR 110

ÖZGEÇMİŞ 113

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.1. Surfaktant molekülünün yapısı 4
Şekil 2.2.2.1.Katyonik surfaktant örneği 6
Şekil 2.2.2.2.1 Anyonik surfaktant örneği 6
Şekil 2.2.2.3.1. Amfoterik surfaktant örneği 7
Şekil 2.2.2.4.1 Noniyonik surfaktant örneği 7
Şekil 2.2.2.5.1 Gemini surfaktant örneği 8
Şekil 2.2.2.5.2 Gemini surfaktant örneğinin oluşması 9
Şekil 2.3.1.1 Yüzey gerilimi ve temas açısı 10
Şekil 2.3.3. Kirin yüzeyden temizlenmesi 10
Şekil 2.3.4.1 Misel oluşumu 11
Şekil 2.3.4.2 Laminar misellerin şematik görünümü 12
Şekil 2.3.4.3 KMK civarındaki küresel misellerin şematik görünümü 12
Şekil 2.4.1. KMK aktivite grafiği 14
Şekil 2.7.1. Yüzey gerilimi. 16
Şekil 3.1.1.1 CTAB molekülünün çizimi 22
Şekil 3.1.1.2. Katyonik Gemini surfaktant sentezi şeması 23
Şekil 3.1.1.3. Katyonik Gemini surfaktant 24
Şekil 3.3.4.1. Ubbelohde Viskozitesi düzeneği 29
Şekil 4.1.1. 16-3OH-16'nın Krafft sıcaklığı bulunması 34
Şekil 4.2.1. 16-3OH-16'nın sıcaklık-iletkenlik grafiği 36
Şekil 4.2.2. 16-3OH-16'nın sıcaklık-iletkenlik grafiği 36
Şekil 4.3.1. CTAB sıcaklık-iletkenlik grafiği 38
Şekil 4.4.1. 16-30H-16'nın konsantrasyona karşı I_1/I_3 değerleri 40
Şekil 4.7.1. 16-30H-16'nın Log[C] karşı yüzey gerilim değerleri 45

Şekil 4.7.2. CTAB'nin Log[C] karşı yüzey gerilimi değerleri 46

Şekil 4.8.1. 16-30H-16'nın [Q]' ya karşı In (I_o/I) grafiği……..…..... 48

Şekil 4.8.2. CTAB'nin [Q]' ya karşı In (I_o/I) grafiği 50

Şekil 4.9.1. 16-30H-16'nın 40 ^oC de bağıl viskozite grafiği..... 52

Şekil 4.9.2. 16-30H-16'nın 45 ^oC de bağıl viskozite grafiği..... 52

Şekil 4.9.3. 16-30H-16'nın 50 ^oC e bağıl viskozite grafiği..... 53

Şekil 4.9.4. 16-30H-16'nın 55 ^oC de bağıl viskozite grafiği..... 53

Şekil 4.9.5. 16-30H-16'nın 60 ^oC de bağıl viskozite grafiği..... 54

Şekil 4.9.6. CTAB'nin 40 ^oC de bağıl viskozite grafiği..... 56

Şekil 4.9.7 CTAB 'nin 45 ^oC de bağıl viskozite grafiği..... 56

Şekil 4.9.8. CTAB'nin 50 ^oC de bağıl viskozite grafiği..... 57

Şekil 4.10.1.1 Mol kesri 0.2/0.8 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerlerinden çizilen konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği 61

Şekil 4.10.1.2 Mol kesri 0.4/0.6 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerlerinden çizilen konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği 64

Şekil 4.10.1.3 Mol kesri 0.5/0.5 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerlerinden çizilen konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği 66

Şekil 4.10.1.4 Mol kesri 0.6/0.4 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerlerinden çizilen konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği 68

Şekil 4.10.1.5 Mol kesri 0.8/0.2 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerlerinden çizilen konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği 70

Şekil 4.10.4.1. 0.2/0.8 karışımın farklı sıcaklıklarda Log[C] ye karşılık çizilen yüzey gerilim değerleri 84

Şekil 4.10.4.2. 0.4/0.6 karışımın farklı sıcaklıklarda Log[C] ye karşılık çizilen yüzey gerilim değerleri 85

Şekil 4.10.4.3. 0.5/0.5 karışımın farklı sıcaklıklarda Log[C] ye karşılık çizilen yüzey gerilim değerleri 86

Şekil 4.10.4.4. 0.6/0.4 karışımın farklı sıcaklıklarda Log[C] ye karşılık çizilen yüzey gerilim değerleri 87

Şekil 4.10.4.5. 0.8/0.2 karışımın farklı sıcaklıklarda Log[C] ye karşılık çizilen yüzey gerilim değerleri 88

Şekil 4.10.4.6 Karışımın farklı sıcaklıklarda a_{KMK} ye karşılık çizilen sıcaklık grafiği ..89

Şekil 4.10.4.7.Karışımın farklı sıcaklıklarda lnX_{KMK} ye karşılık çizilen sıcaklık grafiği..90

Şekil 4.10.5.1. Karışımın 40 ^{o}C $\ln(I_o/I)$ karşılık çizilen Q değerleri 93

Şekil 4.10.5.2. Karışımın 40 ^{o}C Ksv ye karşılık çizilen Q değerleri 94

Şekil 4.10.6.1. 0.2/0.8 Karışımın farklı sıcaklık ve konsantrasyonda bağıl viskoziteleri95

Şekil 4.10.6.2. 0.4/0.6 Karışımın farklı sıcaklık ve konsantrasyonda bağıl viskoziteleri 97

Şekil 4.10.6.3. 0.5/0.5 Karışımın farklı sıcaklık ve konsantrasyonda bağıl viskoziteleri98

Şekil 4.10.6.4. 0.6/0.4 Karışımın farklı sıcaklık ve konsantrasyonda bağıl viskoziteleri 99

Şekil 4.10.6.5. 0.8/0.2 Karışımın farklı sıcaklık ve konsantrasyonda bağıl viskoziteleri 100

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 2.7.1. Suyun yüzey geriliminin sıcaklıkla değişimi ……..……...17
Tablo 3.3.4.2 Saf suyun Mutlak Viskozite Değerleri..... 30
Tablo 4.1.1. 16-3OH-16 katyonik Gemini surfaktanttın sıcaklığa karşı iletkenlik değerleri..... 33
Tablo 4.2.1. 16-3OH-16'nın konsantrasyona karşı iletkenlik değerleri..... 35
Tablo 4.2.2. 16-3OH-16'nın konsantrasyona karşı iletkenlik değerleri..... 37
Tablo 4.3.1. CTAB'nin farklı sıcaklıklardaki konsantrasyona karşı iletkenlik değerleri..... 38
Tablo 4.3.2. CTAB farklı sıcaklıklarda KMK. α ve ΔG_M^o değerleri..... 39
Tablo 4.4.1. 16-3OH-16'nın spektrofotometre ile ölçülen değerleri.....40
Tablo 4.5.1. 16-3OH-16'nın artan konsantrasyonla yoğunluk değişim değerleri..... 42
Tablo 4.5.2. CTAB çözeltisinin artan konsantrasyonla yoğunluk değişim değerleri 43
Tablo 4.6.1. 16-3OH-16 artan konsantrasyonla değişen görünür molar hacim değerleri 44
Tablo 4.6.1. 16-3OH-16 artan konsantrasyonla değişen görünür molar hacim değerleri 44
Tablo 4.6.3. CTAB çözeltisinin artan konsantrasyonla değişen görünür molar hacim değerleri..... 45
Tablo 4.6.4. CTAB çözeltisinin KMK'da değişen görünür molar hacim değerleri..... 45
Tablo 4.7.1. 16-3OH-16'nın yüzey gerilimi değerleri 46
Tablo 4.7.2. 16-3OH-16'nın yüzey gerilimi ile bulunan KMK değerleri 47
Tablo 4.7.3. CTAB çözeltisinin bulunan yüzey gerilimi değerleri 48
Tablo 4.8.1. CTAB çözeltisinin yüzey gerilimi ile bulunan KMK değerleri..... 49
Tablo 4.8.2. CTAB'nin farklı konsantrasyonlarda I ve In(I_o/I) değerleri 50
Tablo 4.8.3. 16-3OH-16'nın ve CTAB'nin hesaplanan agregasyon değerleri..... 51
Tablo 4.9.1. 16-3OH-16'nın farklı sıcaklıklardaki ölçülen Efflux zamanları..... 52

Tablo 4.9.2. 16-3OH-16'nın farklı sıcaklıklardaki hesaplanan bağıl viskozite değerleri52

Tablo 4.9.3. 16-3OH-16'nın farklı sıcaklıklardaki viskozite ölçümleriyle bulunan KMK değerleri..... 55

Tablo 4.9.4. CTAB farklı sıcaklıklardaki ölçülen Efflux zamanları..... 56

Tablo 4.9.5. CTAB'nin farklı sıcaklıklardaki hesaplanan bağıl viskozite değerleri..... 56

Tablo 4.9.6. CTAB molekülünün farklı sıcaklıklardaki viskozite ölçümleriyle bulunan KMK değerleri 58

Tablo 4.9.7. 16-3OH-16'nın 40 ^{o}C'de dört farklı yöntemle bulunan KMK değerleri 59

Tablo 4.10.1.1 Mol kesri 0.2/0.8 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerleri..... 60

Tablo 4.10.1.2 Mol kesri 0.2/0.8 olan karışımın KMK'sının sıcaklıkla değişimi 61

Tablo 4.10.1.3 Mol kesri 0.4/0.6 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerleri..... 62

Tablo 4.10.1.4 Mol kesri 0.4/0.6 olan karışımın KMK'sının sıcaklıkla değişimi 63

Tablo 4.10.1.5 Mol kesri 0.5/0.5 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerleri..... 64

Tablo 4.10.1.6 Mol kesri 0.5/0.5 olan karışımın KMK'sının sıcaklıkla değişimi 65

Tablo 4.10.1.7 Mol kesri 0.6/0.4 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerleri..... 66

Tablo 4.10.1.8 Mol kesri 0.6/0.4 olan karışımın KMK'sının sıcaklıkla değişimi 67

Tablo 4.10.1.9 Mol kesri 0.8/0.2 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerleri..... 68

Tablo 4.10.1.10 Mol kesri 0.8/0.2 olan karışımın KMK'sının sıcaklıkla değişimi 70

Tablo 4.10.1.11. Karışımların grafiklerden hesaplanan değerleri..... 71

Tablo 4.10.1.12. Karışımların ideal KMK , x_1, B ve B_{ort} değerleri 71

Tablo 4.10.2.1. 0.2/0.8 oranındaki karışım çözeltisinin konsantrasyon ve sıcaklıkla yoğunluk değişimi. 72

Tablo 4.10.2.2. 0.4/0.6 oranındaki karışım çözeltisinin konsantrasyon ve sıcaklıkla yoğunluk değişimi. 73

Tablo 4.10.2.3. 0.5/0.5 oranındaki karışım çözeltisinin konsantrasyon ve sıcaklıkla yoğunluk değişimi. 74

Tablo 4.10.2.4. 0.6/0.4 oranındaki karışım çözeltisinin konsantrasyon ve sıcaklıkla yoğunluk değişimi. 75

Tablo 4.10.2.5. 0.8/0.2 oranındaki karışım çözeltisinin konsantrasyon ve sıcaklıkla yoğunluk değişimi. 76

Tablo 4.10.3.1. 0.2/0.8 karışımın hesaplanan görünür molar hacim değerleri 77

Tablo 4.10.3.2. 0.4/0.6 karışımın hesaplanan görünür molar hacim değerleri 78

Tablo 4.10.3.3. 0.5/0.5 karışımın hesaplanan görünür molar hacim değerleri 79

Tablo 4.10.3.4. 0.6/0.4 karışımın hesaplanan görünür molar hacim değerleri 80

Tablo 4.10.3.5. 0.8/0.2 karışımın hesaplanan görünür molar hacim değerleri 81

Tablo 4.10.3.6. Tüm karışımın KMK değerlerindeki hesaplanan görünür molar hacim değerleri..... 82

Tablo 4.10.4.1. 0.2/0.8 karışımın farklı sıcaklık ve konsant. yüzey gerilimi değerleri .. 83

Tablo 4.10.4.2. 0.4/0.6 karışımın farklı sıcaklık ve konsant. yüzey gerilimi değerleri .. 84

Tablo 4.10.4.3. 0.5/0.5 karışımın farklı sıcaklık ve konsant. yüzey gerilimi değerleri .. 85

Tablo 4.10.4.4. 0.6/0.4 karışımın farklı sıcaklık ve konsant. yüzey gerilimi değerleri .. 86

Tablo 4.10.4.5. 0.8/0.2 karışımın farklı sıcaklık ve konsant. yüzey gerilimi değerleri .. 87

Tablo 4.10.4.6. Karışımların yüzey gerilim değerleri ile çizilen grafiklerinden elde edilen veriler ile hesaplanan KMK değerleri ve hesaplanan bazı değerleri 91

Tablo 4.10.5.1.Karışımların 40 ^{o}C ölçülen I değerleri 92

Tablo 4.10.5.2.Karışımların 40 ^{o}C de In(I_o/I) değerleri 93

Tablo 4.10.5.3. Karışımların 40 ^{o}C de hesaplanan agregasyon, K_{sv} ve D değerleri 94

Tablo 4.10.6.1. 0.2/0.8 karışımın konsantrasyona karşı 40^{o}C de bağıl viskozite değerleri 94

Tablo 4.10.6.2. 0.4/0.6 karışımın konsantrasyona karşı 40^{o}C de bağıl viskozite değerleri 97

Tablo 4.10.6.3. 0.5/0.5 karışımın konsantrasyona karşı 40^{o}C de bağıl viskozite değerleri97

Tablo 4.10.6.4. 0.6/0.4 karışımın konsantrasyona karşı 40^{o}C de bağıl viskozite değerleri98

Tablo 4.10.6.5. 0.8/0.2 karışımın konsantrasyona karşı 40^{o}C de bağıl viskozite değerleri99

Tablo 4.10.6.6 Karışımların 40 ^{o}C de bağıl viskozite grafiklerinden bulunan KMK değerleri..... 100

Tablo 4.11.1. Escherichia coli ATCC (Gram-negative) için yüzde canlılık ölçümü.... 100

Tablo 4.11.2. Listeria spp. (Gram-positive) için yüzde canlılık ölçümü 101

Tablo 4.11.3. Bacillus spp.(Gram-positive) için yüzde canlılık ölçümü 101

Tablo 4.11.4. Staphylococcus aureus (Gram-positive) için yüzde canlılık ölçümü..... 102

Tablo 4.11.5. Salmonella spp. (Gram-negative) için yüzde canlılık ölçümü..... 102

Tablo 4.11.6. Candida albicans (Fungi) için yüzde canlılık ölçümü 103

Tablo EK TABLO 1..... 109

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Surfaktantlar diğer bir isimlendirme olarak yüzey aktif maddeler, endüstriyel anlamda çok fazla üretim alanına ve yaşamımızda çok önemli bir yere sahip olan maddelerdir. Bu maddeler amfifilik yapıdalardır. Amfifilik yapı aynı molekülde bir hidrofilik (suyu seven) baş grup ve bir hidrofobik (suyu sevmeyen) kuyruk bulunduran maddelerdir. Son zamanlarda surfaktantların yeni değişik bir türü olan gemini surfaktant molekülleri ile çalışılmaktadır. Bunlar ise iki hidrofilik baş grup ve yine iki hidrofobik kuyruk içeren ve bunları birbirine bağlayan bir spacer (bağlayıcı grup) tarafından oluşmuş olan yapılardır. Yüzey aktif maddeler özellikle sulu çözeltilerinde misel oluşturmalarından dolayı yıllardır endüstride kullanılmaktadırlar. Misel sulu çözeltilerde belli bir sıcaklıkta maddelerin kümeleşmesi olayına verilen isimdir. Bu özelliklerinden dolayı temizlik maddelerinde çok daha fazla olmak üzere daha birçok alanda bu maddelerden yararlanılmaktadır. Bu alanlardan örnekler vermek gerekirse ziraat, tekstil, eczacılık, tıp, kozmetik, kağıt, metal gibi alanlarda geniş bir kullanım alanı mevcuttur.

Surfaktantları incelediğimizde genellikle fiziksel özelliklerine bakılır. Bu fiziksel özellikleri Kritik Misel Konsantrasyonu (KMK), Krafft sıcaklığı (T_k), yüzey gerilimi, agregasyon sayısı (N_{agg}) başta olmak üzere viskozite, görünür hacim ve mikrobiyal özellikleri de endüstriyel olarak önemli konuların ve çalışmaların arasında bulunmaktadır. Ayrıca misel oluşturmaları, ıslatmaları, köpük vermeleri, emisyon oluşturmaları yayılma ve dağılmaları da bu surfaktant moleküllerinin diğer önemli aktiviteleri olarak söylenebilir.

Kritik misel konsantrasyonu (KMK) surfaktantların incelenmesi gereken en temel özelliklerinden biridir. Surfaktant molekülleri belli bir konsantrasyon da misel oluşturmaya başlar ve bu noktada çözeltinin fiziksel özellikleri belli bir değişiklik gösterir. Bu noktaya kritik misel konsantrasyonu denir. Ayrıca maddenin diğer önemli bir fiziksel özelliği olan Krafft sıcaklığı ise iyonik surfaktantların çözünürlüklerinin arttığı ve miselleşmenin hızla arttığı nokta olarak tanımlanabilir. Bu iki özellik

surfaktantları incelerken ilk olarak incelememiz gereken değerlerdir. Bu fiziksel özellikler incelendikten sonra diğer fiziksel özelliklere bakılır. Miseller genellikle büyüklük ve şekil açısından sürekli değişen hareketli sistemlerdir [1,2]. Bu sistemlere monomer denir. Monomerlerin sayısı 10 ile 100 arasında değişebilir. Monomerlerin oluşturduğu bu değişik sayıdaki yapılar agregasyon sayısı olarak adlandırılır. Fiziksel olarak bu yapıların sayısını hesaplayabiliriz.

Surfaktanların kritik misel konsantrasyonları genellikle Krafft sıcaklığına eşdeğerdir. Krafft sıcaklığı yapıya bağlanan hidrokarbon zincirinin sayısına bağlı olarak değişik özellikler göstermektedir. Eğer surfaktantta uzun zincirli yapı varsa Krafft sıcaklığı artmaktadır. Bağlayıcı grup ise Krafft sıcaklığını genellikle etkilememektedir. Eğer iyonik bir surfaktant veya gemini surfaktant (m<12 hidrofobik grup) ile çalışmalar yapılıyorsa bu surfaktantların Krafft sıcaklığı düşüktür. Sıcaklığın düşük olması bize daha soğuk sularda çalışmamıza olanak sağlar. Gemini surfaktantlar monomerik surfaktantlara göre daha düşük KMK değeri verirler. Ayrıca gemini surfaktantta zincir uzunluğu artınca KMK değeri daha fazla düşer. Gemini surfaktantların daha düşük KMK değerine sahip olması ve Krafft sıcaklığının düşük olması monomerik yapıdaki surfaktantlardan daha iyi özellikler göstermesini sağlar. Bilim insanları için gemini surfaktantlar daha fazla üzerinde durdukları ve ilgilendikleri yapılar olmuşlardır.

Surfaktantlar çalışmalarda genellikle tek başlarına değil, surfaktant karışımı şeklinde kullanılmaktadırlar. Bu sistemlerin KMK ve Krafft sıcaklığı saf surfaktanta göre farklı özellikler göstermektedirler [5,6]. Daha düşük Krafft sıcaklığına ve daha düşük KMK değerine sahip olabilirler. Bu özelliklerden dolayı uygulamalarda karışımlar halinde kullanılırlar. Bu alanda çok fazla sayıda örnek vardır. Bunlar katyonik-katyonik, anyonik-anyonik, noniyonik-iyonik surfaktant karışık sistemleridir.

Bazı surfaktant karışım çözeltilerinde ise ikinci bir surfaktantın ilavesi farklı etkiler göstermektedir. Bu etkiler ise karışımın daha yüksek Krafft ve daha yüksek KMK değeri göstermesidir. Bu yapılarda ters bir etki görülmektedir. Bunun gibi genellikle iki farklı etki karşımıza çıkmaktadır. Yapıya bağlı olarak "synergizm" ve "antagonizm" görülebilir. Aynı zamanda surfaktanta ilave edilen katkılar Krafft sıcaklığını da etkilemektedir.

Bu çalışmamızda yeni bir hidroksil spacerlı katyonik Gemini surfaktant, N^1,N^3-diheksadesil-2-hidroksi-N^1,N^1,N^3,N^3-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür (16-3OH

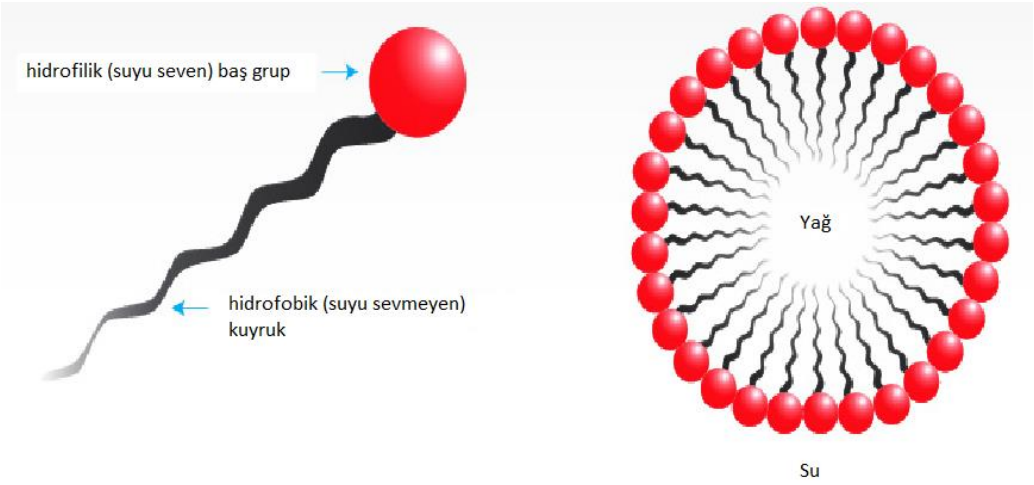
-16) laboratuvarımızda sentezlendi, saflaştırıldı ve karakterize edildi. Sentezlenen surfaktantın önce Krafft sıcaklığı ölçüldü. Ardından dört farklı yöntemle konduktometrik, tensiyometrik, spektrofotometrik ve viskozimetrik yöntemle KMK değerleri hesaplandı. Ayrıca gemini surfaktanta setiltrimetilamonyum (CTAB) ilave edilerek karışımları hazırlandı. Bu karışımların faklı fiziksel yöntemler ile KMK değerleri bulundu. Saf gemini surfaktant ve karışımların agregasyon sayıları ölçüldü ve görünür hacim hesaplamaları yapıldı. Son olarak saf maddenin ve hazırlanan karışım çözeltilerinin microbiyal aktivitesine bakıldı.

BÖLÜM 2

KURAMSAL TEMELLER

2.1.Surfaktantlar

Surfaktantlar yüzeyi saran maddelerdir. Suda çözündüklerinde çözeltinin yüzey gerilimini düşüren bu maddeler İngilizce surface active agent kelimelerinin kısaltılmasıyla surfaktant adını almışlardır. Yüzey aktif maddeler de denilen bu moleküllerin genel formüllerinde bir suyu seven hidrofilik baş grup ve birde suyu sevmeyen hidrofobik kuyruk vardır. Farklı şekilleri bulunan bu maddeler farklı sayıda kuyruk ve baş grup bulundurabilirler. (Şekil 2.1.1).



Şekil 2.1.1. Surfaktant molekülünün yapısı

Surfaktantlar, iki farklı yapıdan oluşması sebebiyle farklı özellikler gösterirler. Sudaki çözeltilerinde derişim arttığı zaman bu moleküller bir araya gelirler ve bu birleşme sonucu su içerisinde misel oluşumu başlar (Şekil 2.1.1). Misel moleküllerin dışı hidrofilik özellik gösterir, içerisi ise hidrofobik yapıdadır [1-7].

2.2.Surfaktantların Sınıflandırılması

2.2.1. Doğal Surfaktantlar

Bu tarz surfaktant molekülleri doğada kendiliğinden oluşurlar. Genellikle yapıları basit lipitleri, kompleks lipitleri ve kolik asit gibi safra asitlerini içeren yapılardan oluşmaktadır. Akciğerde oluşan surfaktantlar gibi insan vücudu da bu tarz surfaktant moleküllerini oluşturabilir. İnsan sağlığına herhangi bir zararı yoktur.

2.2.2. Sentetik Surfaktantlar

Genel olarak bu tip surfaktant molekülleri üç farklı sınıfta incelenir. İyonik (katyonik, anyonik, amfoterik), iyonik olmayan ve diğer çeşit sentetik surfaktantlar. Sentetik surfaktant molekülleri genellikle organik, organometalik ya da amfifilik bileşiklerdir. Amfifilik bileşikler üzerlerinde iki farklı bölge olan (hidrofobik ve hidrofilik kısım) maddelerdir ve bu maddeler hidrofobik kısma bitişik olan gruba bağlı olarak genel olarak dört ayrı sınıfta incelenebilir.

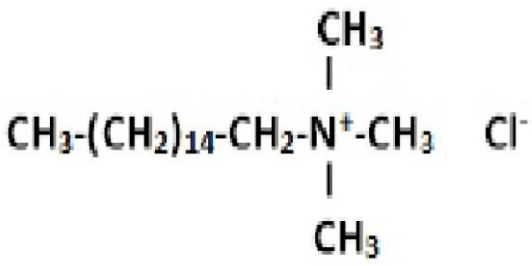
2.2.2.1. Katyonik Surfaktantlar

Surfaktant molekülümüzde hidrofilik kısım katyon olarak etki gösteriyorsa bu tip surfaktant molekülleri katyonik surfaktant olarak isimlendirilirler. Katyonik surfaktantlar genellikle Quarterner amonyum ya da amin gruplarının tuzlarıdırlar. Genellikle uzun zincirli olan bu tip surfaktant molekülleri germisit(böcek öldürücü) etki gösterirler.

Katyonik surfaktant moleküllerinin özelliklerine bakacak olursak.

- Gübre ve diğer inorganik tuzların birbirine bitişmesini önleyerek toprakta daha iyi bir dağılım göstermelerini sağlar.
- Tekstil fabrikalarında çoğunlukla susuz ortamlarda ıslatıcı olarak kullanılırlar.
- Boya, vernik ve pigment alanlarında bu maddelere yardımcı olmak için kullanılırlar.
- Maden flotasyonunda ve korozyon önlemede kullanılır.
- Antibiyotik üretilmesinde çöktürücü olarak kullanılır.
- İlaç sanayinde kullanıldığı alanlar vardır.
- Parlatıcı olarak elektrokaplama banyolarında kullanılırlar.

- Fungisit (mantar öldürücü) oldukları için küf ve mikroorganizmaların üremesini önlerler. Şekil 2.2.2.1.1 de katyonik surfaktant örneği verilmiştir.



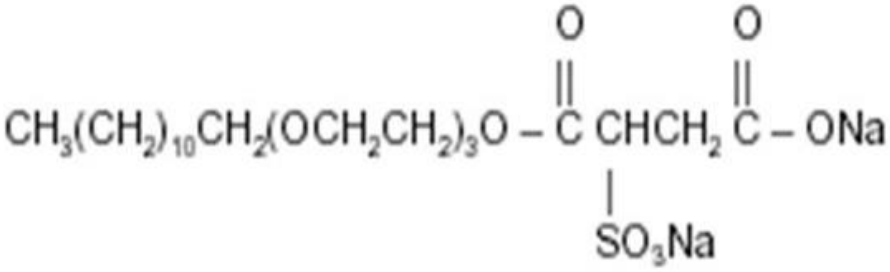
Şekil 2.2.2.1.1 Katyonik surfaktant örneği

2.2.2.2. Anyonik Surfaktantlar

Surfaktant molekülümüzde hidrofilik kısım anyon olarak bulunuyorsa bu tip surfaktantlara anyonik surfaktantlar denilirler. Genel olarak bu tip surfaktant moleküllerini beş farklı kategoriye ayırabilir. Bu kategoriler;

- Sülfatlar
- Sülfonatlar
- Karboksilatlar
- Karışık anyonik hidrofil gruplar
- Alkil aromatik sülfon asitler

Bu kategorilerin genellikle temizleme ve köpürme özellikleri fazladır. Bu özelliklerinden dolayı şampuanlarda, halı temizlemede ve makine deterjan sanayinde fazla bir kullanım alanı gösterirler. Şekil 2.2.2.2.1 de anyonik bir surfaktant örneği verilmiştir.

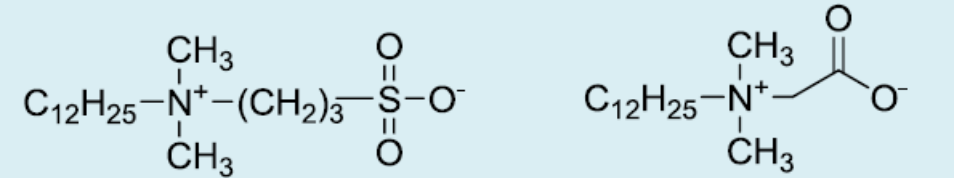


Şekil 2.2.2.2.1 Anyonik surfaktant örneği

2.2.2.3. Amfoterik Surfaktantlar

Bu tip surfaktant moleküllerinin yapılarında iki farklı fonksiyonel grup bulunur. Hem katyonik hem de anyonik grup aynı anda yapıda bulunur. Farklı pH aralıklarında farklı özellik gösterirler. Bu surfaktant molekülleri yüksek pH aralıklarında anyonik özellik gösterirler. Yüksek pH aralığında ise katyonik özellik gösterirler.

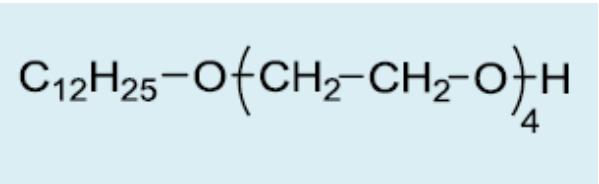
Kozmetik sektöründe kullanılan bu surfaktantlar dermatolojik özelliklerinden dolayı tercih edilirler. Şekil 2.2.2.3.1 te örnek amfoterik surfaktant verilmiştir.



Şekil 2.2.2.3.1 Amfoterik surfaktant örneği

2.2.2.4. İyonik Olmayan Surfaktantlar

Üzerlerinde elektrik yükü olmayan bu tip surfaktant moleküllerine aynı zamanda noniyonik surfaktantlarda denilir. Elektrik yükü taşıyan moleküllere göre farklı açılardan üstünlük taşımaları bu surfaktantlara kullanım açısından bazı avantajlar sağlamaktadır. Örneğin tuzlu ortamlara ve çözeltinin pH değerine karşı daha az duyarlı olmaları bu Surfaktantları bu ortamlarda daha kullanılabilir kılar. En fazla bilinen örneği yapısında hidrofil grupları etilen oksit zincirleri taşıyanlarıdır. Bu zincir uzunluğu arttıkça yapının hidrofobik özelliği de artış gösterir. Yapılardan yağı çok kolay uzaklaştıran bu tip surfaktantlara örnek olarak polioksi etilen(4) ve lauril eter verilebilir. Şekil 2.2.2.4.1 te örnek bir noniyonik surfaktant molekülü verilmiştir.



Şekil 2.2.2.4.1 Noniyonik surfaktant örneği

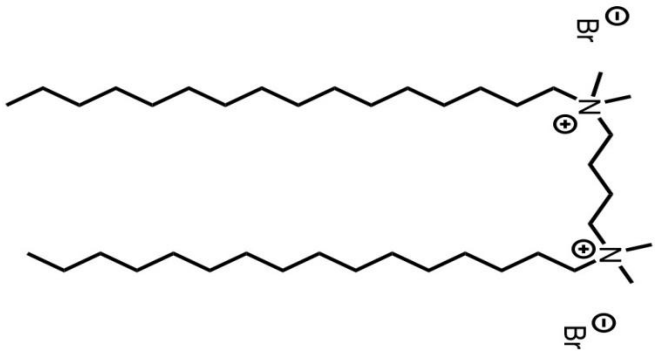
2.2.2.5. Diğer Çeşit Surfaktant Molekülleri

Gemini (İkizler veya Dimerik) Surfaktantlar

Bu tip surfaktant molekülleri yapısal olarak tekrarlayan amfifilik molekül özelliğini göstermektedirler. Aynı anda hem hidrofobik hem de hidrofilik özellik göstermektedirler. Gemini surfaktant molekülleri iki hidrofilik baş grup ile iki hidrofobik alkil zincirin bir spacer(bağlayıcı) grup ile bağlanmasıyla meydana gelir. Buradaki spacer bir hidrofobik gruptur. İki molekülü hidrofilik kısımdan birbirine bağlar. Spacer maddeye iki farklı şekilde bağlanabilir.

- Doğrudan iyonik baş gruba bağlanabilir.
- Amfifilik grubun ortasından bağlanabilir.

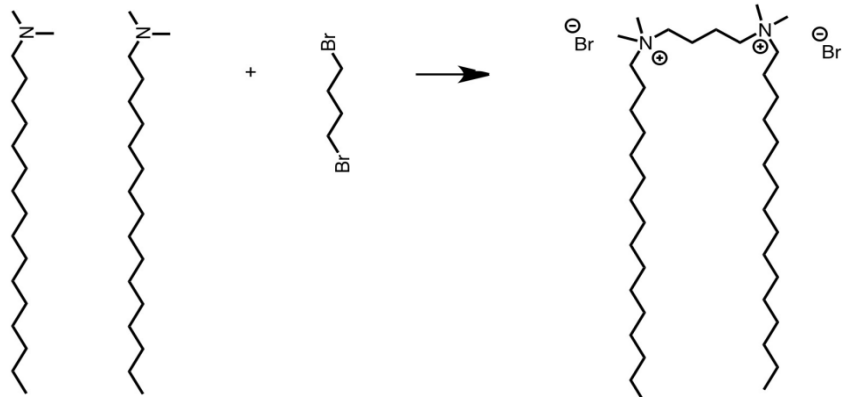
İki farklı maddenin yapısı Şekil 2.2.2.5.1 te verilmiştir.



Şekil 2.2.2.5.1 Gemini surfaktant

Gemini surfaktant molekülleri adlandırılmaları uzun zincir ve spacer grubunun uzunluğunu belirterek yapılır. Zincir uzunluğuna m denilir. Aradaki spacer grubunun uzunluğuna ise s denilir. Madde isimlendirilirken m-s-m diye isimlendirme yapılır. Bazı maddelerde spacer gruplarına bazı fonksiyonel gruplar bağlı olabilir. Bunları da s numarasının yanında belirtiriz. Örneğin 16-3OH-16 şeklinde bağlı olan fonksiyonel grup belirtilir.

Gemini surfaktantların oluşumunda bir spacer iki aynı uzun zincirli yapıya bağlanarak gemini surfaktant molekülünü oluştururlar. Örnek verirsek Şekil 2.2.2.5.2 de gemini surfaktant örneğinin oluşması gösterilmiştir.



Şekil 2.2.2.5.2 Gemini surfaktant örneği oluşumu

Gemini surfaktant molekülleri tek zincirli surfaktantlara nazaran daha düşük KMK sahip olmaları ve bazı moleküllerde daha düşük Krafft sıcaklığına sahip olmaları nedeniyle daha fazla bir kullanım alanına sahip olmaktadırlar. Bu fiziksel özelliklerin daha düşük olmalarının nedeni çubuk şeklinde yada lamelar şeklinde oluşan misellerinden dolayıdır. Ayrıca sıcaklık, konsantrasyon ve iyonik şiddet yine maddenin Krafft sıcaklığı ve KMK değerini değiştirebilir. Gemini surfaktantların agregasyon sayıları tek zincirli olanlara nazaran daha düşüktür. Artan hidrofobik zincir uzunluğu ile yine bir artış göstermektedir.

Gemini surfaktant moleküllerinin kullanım alanları;

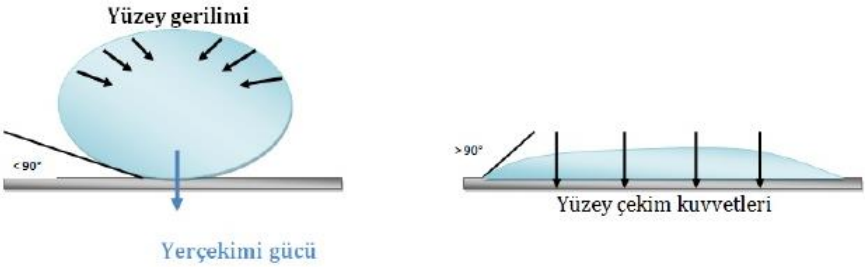
- İlaç sektörü
- Yaşam bilimi
- Cilt bakımı
- Petrol kimyası

2.3.Surfaktantların Fonksiyonel Özellikleri

2.3.1. Islatma

Çözülmeyen bir katı yüzeyinde bulunan bir sıvı damlası ya bu yüzeyde ince bir film şeklinde yayılacak ya yayılmadan bir küre yada mercek şeklinde bulunacaktır. Bu iki olay farklı şekilde adlandırılacaktır. İlk olay yayılma maddenin ıslatıcı olduğunu anlatır. İkinci durum ise maddenin ıslatıcı olmadığını bize söyler. Bu durumlar aynı şekilde iki sıvı arasında da yaşanır. Temas halindeki iki sıvı fazın serbest enerji ilişkileri

fazları ayrı ayrı değerlendirilerek bulunur. Ayrı ayrı yüzey gerilimleri ve ara yüzey gerilimi buradaki maddenin ıslattığı yada ıslatmadığını bize anlatır.(Şekil 2.3.1.1.)



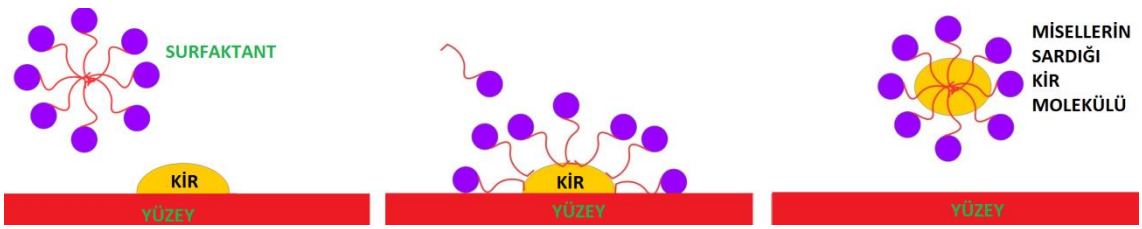
Şekil 2.3.1.1.Yüzey gerilimi ve temas açısı

2.3.2. Köpük Verme

Köpükler, gaz veya sıvı buharlarının sıvılar içinde dağılmasından oluşan sistemlerdir. Köpükte gaz veya buharlar küresel bir sıvı katmanı ile kuşatılmışlardır. Köpükler sıvı kolloidlere çok benzerler, sıvı kolloidlerden ayrılan en belirgin farkları gaz kabarcıklarının sıvı damlacıklarına oranla çok daha büyük olmasıdır. Köpükler büyük kabarcıklardan oluşurlar, ama kolloid sistemler arasında yer alırlar. Çünkü gaz kabarcıklarının çevresini saran film kalınlığı kolloid büyüklüktedir ve film kolloid özellikler gösterir.

2.3.3.Temizleme

Yabancı maddelerin surfaktantlar yardımıyla belirgin bir yüzeyden ayrılmasına temizleme denilir. Eski çağlardan beri bilinen en iyi temizleyiciler sabunlardır. Şimdiki en iyi temizleyiciler genellikle deterjanlardır ve bu deterjanlar sabunların davranışlarını en iyi şekilde gösterirler.(Şekil 2.3.3.1.)



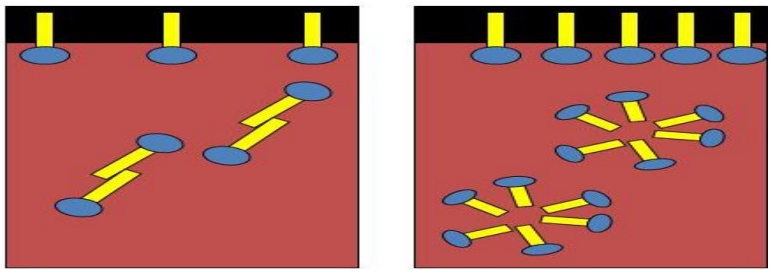
Şekil 2.3.3.1. Kirin yüzeyden temizlenmesi

2.3.4.1. Misel Oluşturma

Surfaktanttaki hidrofilik grupların sulu faza yönelme, hidrofobik grupların ise sulu fazdan uzaklaşma eğilimlerinden dolayı surfaktant molekülleri hidrofobik kısımla sulu fazın temasını engelleyecek şekilde çözelti içerisine yerleşmeye çalışır. Bunun sonucu olarak da misel adı verilen kümeleşmeler oluşmaktadır.

Yapılan araştırmalar neticesinde misel oluşumunu, bazı varsayımlarla daha kolay ve anlaşılır bir modelde açıklayabiliriz.(Aamondt,1991)

- Yeterli sayıda molekülden, miseli oluşturan amfifilik agregatlar oluşurken, agregatların özellikleri de makroskobik sisteminkine benzer.
- Karşıt yüklü iyonların ve su moleküllerinin miselin iç bölgesine geçememesinin sebebi ise, miselin iç bölgesinin tüm kısmının sıvı karakterli olduğu kabul edilir.
- Bir sistemde bulunan misellerin tamamının aynı agregasyon sayısına sahip olduğu kabul edilir.
- Bu varsayımlara göre, çekirdek (iç kısım) ve polisade tabakası (dış kısım) olmak üzere misel iki kısımdan oluşur.
- Son olarak, miselin belli bir konsantrasyona kadar küresel olduğu kabul edilir. (Şekil 2.3.4.1.)



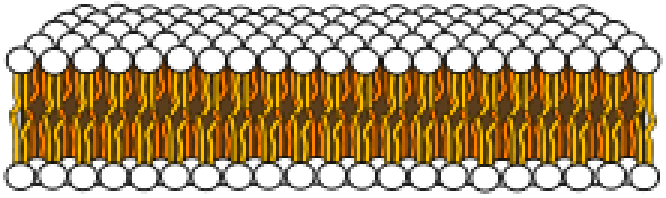
Şekil 2.3.4.1. Misel oluşumu

Surfaktantların, seyreltik çözeltileri normal bir elektrolit gibi davranırken, daha yüksek derişimlerde osmotik basınç, iletkenlik, bulanıklık ve yüzey gerilim gibi fiziksel özelliklerinde ani değişiklikler oluşur.

- **Misellerin Büyüklüğü, Şekli, Boyutu ve Karakteri**

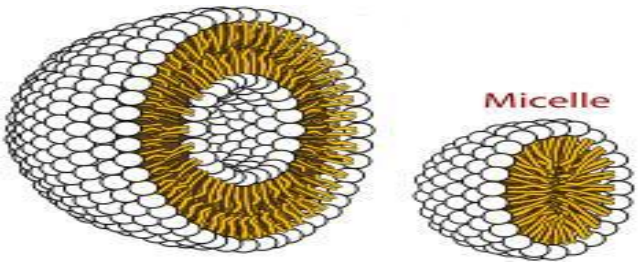
Genellikle misellerin şekliyle ilgili iki farklı görüş ortaya atılmıştır. Bunlar küresel ve çubuk (laminar) şeklinde olmaları görüşleridir. Mc Bain bir tane küresel misel, bir tane de büyük lameller misel olduğunu ifade ederken Hartley ve arkadaşları

da küresel misel dedikleri modeli ileri sürmüşlerdir. Harkins ile arkadaşları ise, sabun çözeltilerinin X-ışını kırınımlarını silindirik misellerle açıklamışlardır. Bütün bu modeller genellikle birbirinden farklı değillerdir. Bu modelleri birleştiren teori esas olarak uzun hidrokarbon kuyruklarını tek sıra dizen ve suya polar uçlarını yönlendiren birkaç düzine molekülün misel içinde birikmesi olarak açıklanabilir. Şekil 2.3.4.2 de laminar misel gösterilmiştir.



Şekil 2.3.4.2 Laminar misellerin şematik görünümü

KMK da ise genellikle miselleşme küresel olarak görülmektedir. KMK civarında miseller küreseldir. KMK değerinin üzerinde bu miseller yassılaşır ve konsantrasyonun üstünde miseller, iki molekül kalınlığında uzamış paralel levhalar şeklinde lamelli misel yapı oluşur. Şekil 2.3.4.3 de KMK civarındaki misellerin şekli gözükmektedir.



Şekil 2.3.4.3 KMK civarındaki küresel misellerin şematik görünümü

Surfaktantın miselleşme derecesi (iyonizasyon derecesi) yani sistemde, konsantrasyona karşılık gelen iletkenlik değerinin çizilen eğrilerinin birbirine oranlanmasıyla bulunur. Saf surfaktantlar için bulunan α (iyonizasyon derecesi) aynı zamanda miselleşme Gibbs serbest enerjisi de (ΔG^{o}mic) hesaplamak için kullanılır.

Tek zincirli yapıdaki katyonik surfaktantlar için;

ΔG^{o}mic (monomer) = RT(2- α) ln C_{KMK} (a) (2.1)

Tek zincirli yapıdaki noniyonik surfaktantlar için;

ΔG^{o}mic (monomer) = RT ln C_{KMK} (b) (2.2)

Çift zincirli yapıdaki surfaktantlar (semi gemini ve gemini surfaktantlar) için;

ΔG^{o}mic (dimer) = 2RT(1,5- α)ln C_{KMK} (c) (2.3)

Yukarıdaki denklemleri kullanılarak Gibbs serbest enerjisi hesaplanabilir. (Zana 2002).

Ayrıca bu denklemlerin yanında hesaplamalarda kullanılan

$$\Delta H^{0}_{mic} = -RT^{2}\left[(3-2a)\left(\frac{\partial lnX_{\,mic}}{\partial T}\right)_{P} - lnX_{\,KMK}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{P}\right] \quad (2.4)$$

$$\Delta S^{o}_{mic} = \frac{\Delta H^{o}_{mic} - \Delta G^{o}_{mic}}{T} \quad (2.5)$$

$$\Delta H^{o}_{mic} = \Delta H^{*}_{mic} - T_c \Delta S^{o}_{mic} \quad (2.6)$$

Bu denklemlerin haricinde çift kuyruklu katyonik gemini surfaktantımızın her bir kuyruğunun $\Delta G^{o}_{mic;tail}$ (kJ mol^{-1}) hesaplaması da yapılabilir. Bu hesaplamada normal ΔG°_{mic} yarıya bölünerek bulunur [8,9,10]

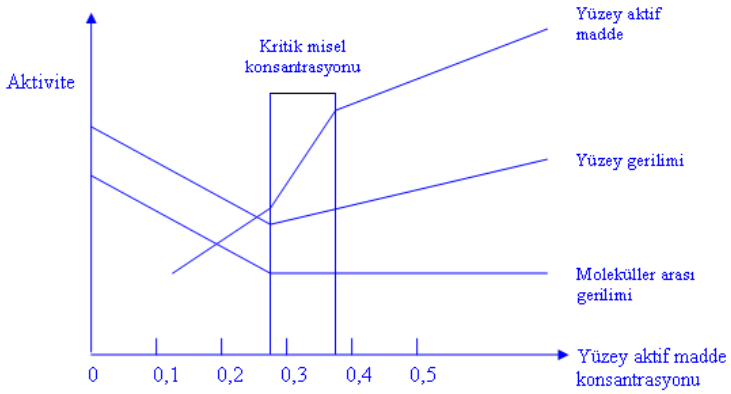
2.4. Kritik Misel Konsantrasyonu

Surfaktant molekülleri misel oluşumuna başladığı andan itibaren çözeltide belirgin bir şekilde fiziksel değişikler meydana gelir. Bu değişikliklerin meydana gelmesi için miselleşme ana koşuldur. Misellerin oluşması için gerekli en düşük konsantrasyon kritik misel konsantrasyonudur. KMK şeklinde kısaltılabilir.

KMK'nın en çok kullanılan tanımını Philips yapmıştır. Surfaktant konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak bir çözelti özelliğinin eğimindeki, maksimum

değişime karşılık gelen surfaktant konsantrasyonuna kritik misel konsantrasyonu denir [10].

KMK değeri, hidrofilik ve hidrofobik grupların doğası, çözeltide katkı maddelerinin bulunması ve sıcaklık gibi dış etkileri içeren farklı parametrelere bağlıdır (Şekil 2.4.1) [9,10].



Şekil 2.4.1. KMK aktivite grafiği

2.5. Krafft Sıcaklığı

İyonik surfaktantların sulu çözeltide misel oluşumundan dolayı çözünürlüklerinin hızla artmaya başladığı sıcaklık Krafft sıcaklığı olarak bilinir. Bu davranış, genellikle miseller yüksek derecede çözünebilir bir halde gözlenirken, monomer haldeki surfaktanttın genellikle az bir çözünürlüğe sahip olması ile açıklanır. Krafft sıcaklığının altındaki sıcaklıklarda surfaktanttın çözünürlüğü miselleşme için yeterli değildir.

Sıcaklık arttırıldığında, çözünürlük Krafft sıcaklığında kritik misel konsantrasyonuna ulaşılıncaya kadar yavaş bir artış gösterir. Kısmen fazla sayıdaki surfaktant misel formunda dağılabilir, bunun etkisiyle çözünürlükte büyük bir artış meydana gelmektedir[9,11].

2.6. Agregasyon Sayısı

Misel oluşumunun ayrıca başka önemli bir özelliği, çözeltideki amfifiller tarafından oluşturulan agregatların genel büyüklüğünü ve şeklini anlamamızı sağlayan ve bu özelliklerin nasıl amfifilinin molekül yapısı ile ilişkili olduğunu bize gösteren ortalama agregasyon sayısıdır [11]. Ortalama agregasyon sayısı, bir miseli oluşturmak için toplanmış olan monomerlerin genel sayısıdır. Çözeltide bulunan miselimsi agregatların en yaygın şekli daha önce bahsettiğimiz küreseldir. 100 yada daha az monomeri içeren agregatların çözeltide gözlenmesi agregat büyümesine karsı koyan bir güçtür. Eğer bu güç olmasaydı genellikle bir faz ayrımı meydana gelecekti. İyonik surfaktant moleküllerinde baş kısmında meydana gelen elektrostatik itme kuvveti bu karşı koyan güce yardımcı olmaktadır. İyonik olmayan surfaktantlar da ise baş grup hidrotasyonu misel oluşumuna karşı koymaktadır.[12]. Bu yüzden misel oluşumu genellikle birlikte yapılan bir iştir. Çok fazla sayıda surfaktant monomeri, zıt kuvvetlerin birbirlerine karşı uyum içerisinde oluşmasıyla bir araya gelmektedirler.

Çözeltideki misellerin büyüklük ve dağılımı üzerine iç (hidrofilik ve hidrofobik kısımların yapıları gibi) ve dış (sıcaklık, basınç, katkı maddeleri) faktörlerin yaptığı etki yanında, ortalama agregasyon sayısı değerlerinin önemli bir yer tutması zordur. [13]

Agregasyon sayısı üzerine çalışan Turro ve Yekta bu çalışmalar üzerine bazı teoriler ortaya atmışlardır. Bu teorilere göre agregasyon sayısı aşağıdaki denkleme göre belirlenir [14].

$$\frac{N_{agg}\,[Q]}{([S-CMC])} = \ln\frac{I_o}{I} \tag{2.7}$$

$$\{[\text{Gemini}] - \alpha\ \text{Gemini}_{KMK}\}\ \text{x slope} = N_{\text{Gemini}} \tag{2.8}$$

Floresan söndürme verilerinden, aynı zamanda çarpışmalı söndürme sabiti olarak ta bilinen Stern - Volmer (K_{SV}) sabitini değerlendirmekte mümkündür. Ksv, hız sabitinin bir ürünü olduğu için bimoleküler söndürme hakkında ve biyomoleküler bozunma hakkında fikir verir. Bu söndürücü için (Q) floroforun erişilebilirliğini yansıtır. Ayrıca I_0 ve I floresans değerleri ile K_{sv} sabiti Eşitlik 2.9 kullanılarak hesaplanmaktadır. Bu eşitlikte $\frac{I_0}{I}$ grafiğin eğiminden bulunur.

$$1 + K_{SV}[Q] = \frac{I_0}{I} \tag{2.9}$$

Ortamın (D) görünen dielektrik sabitleri Eşitlik (2.10) dan hesaplanmaktadır.

$$\frac{I_1}{I_3} = 1{,}00461 + 0{,}01253\ D \qquad (2.10)$$

2.7. Yüzey Aktivitesi

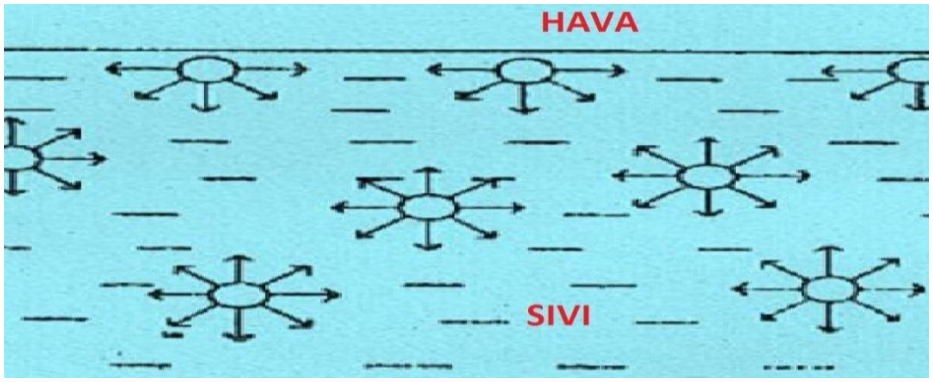
Çözünen bazı maddeler çok düşük konsantrasyon da bile olsalar, çözücülerinin yüzey enerjisini aniden değiştirirler. Bu değişim yüzey enerjisinin artmasını değil düşmesini sağlar. Bu tip özelliklere sahip olan maddeler, bizim incelemesini yaptığımız surfaktantlardır. Bunların yüzey etkisine de yüzey aktivitesi denir. Yağda, suda hatta hidrokarbonlar içinde alkoller ve kısa zincirli yağ asitleri çözünebilir. Su içinde çözünmeyi maddenin polar grupları (–OH ve –COOH) sağlarken yağ içinde çözünmeyi de maddenin hidrokarbon grupları sağlamaktadır.

Molekülün yapıları su-yağ ara yüzeyinde toplandığında lipofilik hidrokarbon grupları yağ fazına, hidrofilik gruplar ise sulu çözelti fazına yönelirler. Ara yüzeyde gerçekleşen bu yönelme hareketleri sistemi enerjik olarak daha kararlı konuma sokar. Ara yüzeyde gerçeklesen bu olaylar sonucunda tek tabaka oluşur ve bu tek tabaka oluşmasına yüzey aktivitesi denir. Bu toplanmalar sonucu ara yüzey genişlemiş olur. Yüzey genişleyince normal yüzey gerilimi ara yüzey daralma eğilimine karşı koyar.

Yüzey gerilimi ölçüm metotları üç sınıfta ele alınabilir. Bu ölçümler

Statik, koparma(detachment), dinamik olarak sınıflandırılabilirler.

Bu metotlardan statik metotlar daha iyi potansiyel gösterirler. Dinamik metotlar kısa süreli etki için genellikle incelemelerde kullanılmaktadır. Bu tezimizde inceleyeceğimiz yöntem koparma yöntemi olacaktır. Bu yöntemde çözeltilerin yüzey gerilimini KSV sigma 702 cihazıyla ölçüldü.



Şekil 2.7.1 Yüzey gerilimi

Sıvı içerisindeki moleküller, yüzeydekilere göre daha fazla çekim kuvvetinin etkisi altında bulunduklarından potansiyel enerjileri, yüzeydeki moleküllerin potansiyel enerjilerinden daha düşüktür. Çünkü genel olarak bilinmektedir ki bir cisme etki eden çekim kuvvetleri ne kadar fazla ise cismin potansiyel enerjisi o kadar düşüktür. Sıvının molekülleri arasında, moleküllerin her yöne doğru çekilmesini sağlayan kohezyon kuvvetleri bulunmaktadır. Şekil 2.7.1 de bu çekimler görülmektedir.

Genellikle sıcaklık arttırımıyla yüzey gerilimi düşmektedir. Yüzey gerilimi sıcaklıkla ters orantı göstermektedir. Ayrıca yukarıda bahsettiğimiz surfaktant ve benzeri maddeler yüzey gerilimini düşürmektedirler. Sabun ve deterjanlar çözeltiye ilave edildiğinden ortamda köpükler oluşur ve bu köpükler yardımıyla gaz ve sıvı karışımı meydana gelir. Bu olayın gerçekleşmesi sonucu çözeltinin yüzey gerilimi düşer. Suyun yüzey geriliminin sıcaklıkla değişimi Tablo 2.7.1 de verilmiştir.

Sıcaklık (°C)	**Yüzey Gerilimi (dyn/cm)**
20	72.25
30	71.20
40	69.60
50	67.91
60	66.24
70	64.47

Tablo 2.7.1 Suyun yüzey geriliminin sıcaklıkla değişimi

Aynı zamanda bu ölçümünü yaptığımız yüzey geriliminden eşitlikler yardımıyla maddenin standart Gibbs enerjisi hesaplanabilir. Gemini surfaktant molekülü için eşitlik 2.7.1 den yararlanılır.

$$\Delta G^{\circ}_{ad} = \Delta G^{\circ}_{mic} - \frac{\Pi_{KMK}}{\Gamma_{max}} \tag{2.7.1}$$

$$\Pi_{KMK} = \Upsilon_0 - \Upsilon_{KMK} \tag{2.7.2}$$

$$\Gamma_{max} = \left(\frac{-1}{2.303nRT}\right) . \left(\frac{d\Upsilon}{dlogC}\right)_{T,P} \tag{2.7.3}$$

$$\Gamma_{max} = \left(\frac{-1}{nRT}\right) . \left(\frac{d\Upsilon}{dlnC}\right)_{T,P} \quad (2.7.4)$$

Buradaki denklemlerden öncelikle tensiyometrik yöntemle bulduğumuz yüzey gerilimi ölçümleri kullandığımız çözücünün yüzey gerilimi kullanılarak eşitlik (2.7.2) yardımıyla yüzey basınç KMK (Π_{KMK}) bulunur. Aynı şekilde eşitlik (2.7.3) yardımıyla yüzey alanı konsantrasyonu (Γ_{max}) hesaplanır.

Sürekli kullanılan iyonik surfaktant moleküllerinde genellikle n değeri 2 kabul edilebilir. Quarterner amonyum surfaktant çalışmalarında ise n değerini 3 olarak kabul ederiz. Ayrıca molekül başına en düşük yüzey alanı A_{min} içinde aşağıdaki denklemden yararlanırız. Eşitlik (2.7.5) te A_{min} değerinin nasıl hesaplanacağı gösterilmiştir.

$$A_{min} = \frac{10^{14}}{N_A\, \Gamma_{max}} \quad (2.7.5)$$

Burada N_A avogadro sayısını ifade eder. Ayrıca ilave edilen katkı maddeleri A_{min} değerini arttırır yada azaltabilir. Bu artış yada azalış maddeye ve sıcaklığa göre değişir. KMK artışı ile A_{min} değeri artmaktadır. KMK azalışı A_{min} değerlerini azaltmaktadır.

Ayrıca bu değerlerin yanında pC_{20} değerimiz bulunmaktadır. Bu değer yardımıyla çözeltimizin yüzey gerilimini 20 birim düşüren maddenin konsantrasyonunu da bulunabilir.. – log ile çizilen yüzey gerilimi grafiklerinden yüzey geriliminin 20 mN^{-1} düştüğü noktayı bulup hesaplama yapabilir [15,16,17,18,24].

2.8.Karışık Misel Oluşumu ve Etkileşimi

Karışık miseller iki yada daha fazla sayıda surfaktant molekülünün birleşimiyle oluşurlar. Bu karışımlarda fiziksel özellikler dikkate değer bir değişim gösterirler. Bu değişimler tek bir surfaktant molekülünde bulunan değerlerle yakın bir özellikte gösterebilir yada tam aksine ters özelliklerde gösterebilir. İkili surfaktant çözeltilerinde meydana gelen miseller her iki surfaktant molekülünden oluşabilir ve sulu fazda bulunan monomerler ile de dengededirler.

KMK değerine yakın konsansantrasyonların üzerinde bulunan ikili surfaktant karışımlarının fiziksel davranışlarının açıklaması, miseller ve sulu faz arasındaki surfaktant bileşenlerinin dağılımı ve surfaktant molekülünün KMK değerine bağlıdır. Monomer konsantrasyonunun birinci derece önemli olduğu adsorpsiyon ve misel konsantrasyonunun ilginç parametreler olduğu çözündürme olayıdır.

Karışımlar ikiye ayrılırlar.

- İdeal karışımlar
- İdeal olmayan karışımlar

Benzer yapıya sahip olan surfaktantların birleşmesiyle ideal surfaktant molekülleri oluşmaktadırlar. İdeal olmayan karışımlar ise iyonik – iyonik olmayan yada katyonik ve anyonik surfaktant moleküllerinin karışımından oluşan sistemlerdir.

Pseudo bu ayrımları hesaplamak için bir eşitlik geliştirmiştir. Karışık misellere bu eşitliği uygulamak için buhar ve sıvı dengesine monomer ve misel dengesini analog olarak düşünmemiz gerekir ve sadece ikili sistemlere uygulamamız gereklidir.

İki surfaktant karıştırılırsa KMK'nu Rubinghs'in eşitliğinden bulunur.(C*)

$$\frac{1}{C^*} = \frac{a_1}{f_1 C_1} + \frac{(1-a_1)}{f_2 C_2} \qquad (2.8.1)$$

Burada çözünen surfaktant 1'in mol kesri α_1

Surfaktant 1 ve 2 nin KMK değerleri C_1 ve C_2

Surfaktant 1 ve 2 nin fugasiteleri ise f_1 ve f_2 olarak hesaplanır. İdeal davrandıklarını düşünürsek $f_1 = f_2 = 1$ olacağından denklem (2.8.2) halinde yazılabilir.

$$\frac{1}{C^*} = \frac{a_1}{C_1} + \frac{(1-a_1)}{C_2} \qquad (2.8.2)$$

Etkileşim parametresi β eşitlik (2.8.3) ile hesaplanır.

$$\beta = \frac{\ln[(C^* a_1)/(C_1 X_1)]}{(1-X_1)^2} \qquad (2.8.3)$$

β değerleri sadece iki surfaktant arasındaki etkiyi değil, ideal davranıştan sapmayı da gösterir. İkili surfaktant sistemlerinde, iki surfaktant arasında kuvvetli çekici etkileşim de β negatif değer alırken, itici etkileşim olduğunda β pozitif değer alır [24].

2.9.Floresans Spektrofotometresi ile KMK bulunması

Floresans surfaktantların elektron çekici veya verici gruplarında bulunan bir elektronu, molekül üzerine gönderilen kısa dalga boylu ışın ile uyararak bir üst (bazen iki veya üç üst) enerji seviyesine çıkarır. Floresans surfaktant çözeltisi üzerine ışın enerjisi gönderilerek uyarılır. Uyarılan surfaktantın aldığı enerjiyi geri vererek ilk haline dönmesi esnasında davranışları incelenir.

Surfaktant üzerine gönderdiğimiz ışınlar, görünür, ultraviyole veya infrared olabilir madde tarafından bu ışınlar kısa bir süre absorblanır ve ondan sonra floresans ışınları olarak etrafa yayılır.

Eser miktardaki önemli bazı inorganik veya organik türün nicel tayini bu floresans spektrofotometre ile yapılabilmektedir. Maddenin katı sıvı ve gaz halinde olması fark etmez. Fakat sadece bazı maddeler bu özelliği göstermektedir.

Derişimin floresans şiddetine etkisi mutlak vardır. Maddenin tarafından adsorblanan ışın ile gelen ışın arasında belli bir oran vardır. Bu oran Lambert-Beer yasası ile tanımlanmaktadır.

$$\mathbf{A = \varepsilon bC = -\log \frac{I}{I_o}} \qquad (2.9.1)$$

Eşitliğin her iki tarafı 1 den çıkarıldığında eşitlik aşağıdaki hali alır [15,18,24].

$$\mathbf{1 - I/I_o = 1 - e^{-\varepsilon bC}} \qquad (2.9.2)$$

$$\mathbf{I_o - I = I_o (1 - e^{-\varepsilon bc})} \qquad (2.9.3)$$

2.10. Surfaktant Sistemlerinin Viskoziteleri

Surfaktant çözelti sistemlerinin fiziksel özelliklerinden bir diğeri de viskozitedir. Kolloidal halde bulunan çözeltilerin, normal çözeltilerden farklı olarak vizkosite özellikleri taneciklerin liyofobik ve liyofolik niteliklerine göre değişim göstermeleridir. Viskozitede maddenin biçimi çok önemlidir. Taneciğin şekli ve boyutu faklı olması viskoziteyi değiştirir.

Hareketsiz yüzey üzerinden akan sıvı tabakalarında yüzeye en yakın olan kısımdaki tanecikler sabit olarak varsayılırlar. Aralarında Δr kadar uzaklık bulunan iki sıvı tabakasının hızları arasındaki fark,

$$\mathcal{V}_2 - \mathcal{V}_1 = \Delta\mathcal{V} \qquad (2.10.1)$$

eşitliği ile belirtilir. Newton bağıntıyla belirtilen diğer eşitlikte ise

$$F = \eta \, d\mathcal{V}/dr \qquad (2.10.1)$$

Eşitlikteki η viskozite büyüklüğünü belirten orantı katsayısıdır. Öteleme hareketiyle paralel ve komşu olan iki sıvı tabakası arasında,1 cm^2 yüzeyde bu harekete engel olan kuvvet viskozite birimine (poise) eşit olur.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOD

3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Laboratuvarımızda Sentezlenen Katyonik Gemini Surfaktant

N^1,N^3-diheksadesil-2-hidroksi-N^1,N^1,N^3,N^3-tetrametilpropan-1,3-diamonyum bromür ($C_{39}H_{84}N_2OBr_2$)

Monomerik Katyonik Surfaktant

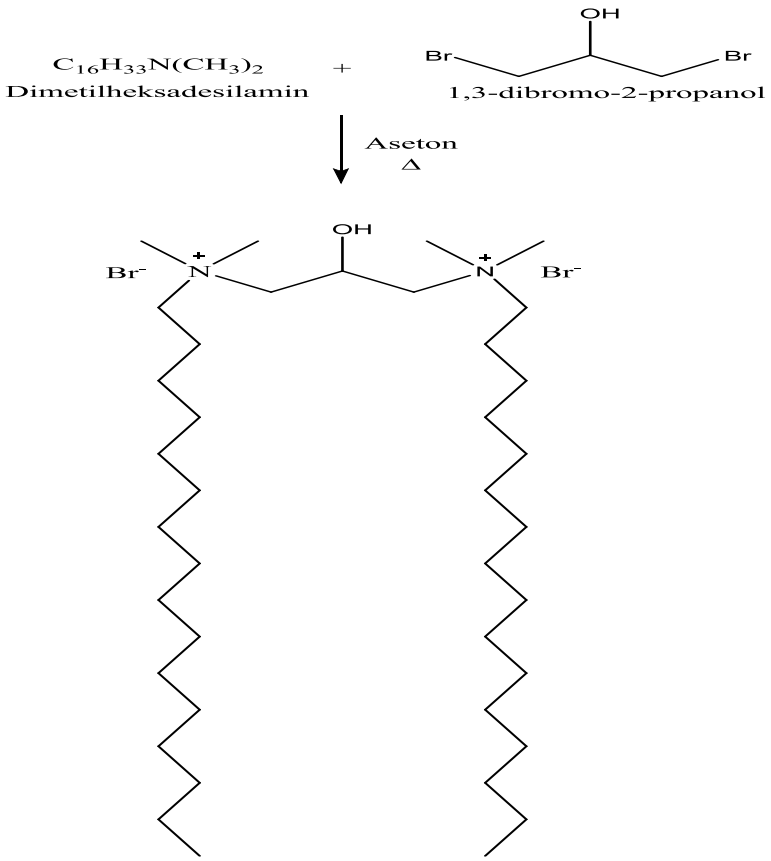
$C_{19}H_{42}BrN$ heksadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) Sigma'dan temin edilmiştir. Toplam molekül ağırlığı 364.45g/mol dür. Bakteri ve mantarlara karşı etkili bir antiseptiktir. Bu tez içerisinde bu madde için CTAB kısaltması kullanılmıştır. Şekil 3.1.1de gösterilmiştir.



Şekil 3.1.1. CTAB molekülünün çizimi

3.1.1. Gemini Surfaktantların Sentezi

- Katyonik gemini surfaktantların sentezlenmesi



Şekil 3.1.1.2. Katyonik Gemini surfaktant sentez şeması

Deney:

250 mL lik bir balona 16,2 g (60 mmol) dimetilheksadesilamin ve 6,54 g (30 mmol) 1,3-dibromo-2-propanol alınarak üzerine 150 mL aseton ilave edildi. Balon üzerine bir geri soğutucu yerleştirildi. Balon bir ceketli ısıtıcı üzerinde manyetik olarak karıştırılarak 24 saat süresince karışım kaynatıldı. Süre sonunda ısıtma sona erdirilerek karışımın soğutuldu ve 1 gün bekletilerek kristallenme sağlandı. Oluşan kristaller süzüldü ve tekrar asetondan kristallendirilerek saflaştırıldı. 16,52 g beyaz kristal halde ürün elde edildi. Molekül ağırlığı 756,875 g/mol olarak hesaplanmıştır. Aşağıda şekil 3.1.1.3 te gösterilmiştir.



Şekil 3.1.1.3. Katyonik Gemini Surfaktant

Bu gemini surfaktantın verim hesabı yapıldığında 72,6% verim elde edildi.

NMR Sonuçları

^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 0.86 (t, 6H), 1.14-1.34 (m, 52H), 1.81 (m, 4H), 2.81 (d, 1H), 3.30-3.70 (m, 18H), 4.25 (d, 2H), 5.22 (quin, 1H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) : δ 14.37, 22.93, 23.14, 26.46, 29.43, 29.60, 29.64, 29.71, 29.84, 29.90, 29.94, 32.16, 52.82, 62.08, 65.39, 67.99

3.2. Kullanılan Cihazlar

3.2.1.Floresans Spektrofotometresi



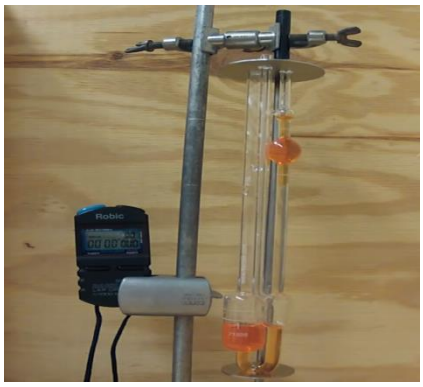
Kritik misel konsantrasyonu ve agregasyon sayısı hesaplamak için Hitachi F-2700 marka floresans spektrofotometresi kullanıldı.

3.2.2.Konduktometre



Elektrot pil sabiti k=0,485 cm^{-1} olan ve 0.1^{o} C hassasiyet ile çalışan WTW Terminal 740 markalı konduktometre cihazı iletkenlik ölçümleri için kullanılmıştır.

3.2.3.Viskozimetre



Kullanılan çözeltilerin viskozite ölçümleri için; Ubbelohde viskozimetresi kullanılmış ve zaman ölçümünde saniye ölçerli kronometre kullanılmıştır.

3.2.4.Isıtıcı ve Manyetik Karıştırıcı



Çözeltilerin hazırlanmasında kullanılan bu cihaz 0-1500 rpm, sıcaklık max. 340 ^{o}C ve ısıtma gücü 400 W olan Dragon-Med markalı cihazdır.

3.2.5.Densitometre

Yoğunluk ölçümleri U tüpü prensibine dayanan, ayarlanabilir sıcaklık seçeneklerine sahip ve dijital göstergeli Anton Paar DMA 4500 markalı cihaz ile yapılmıştır.



3.2.6.Çalkalamalı Su Banyosu

Hazırladığımız çözeltileri termal dengeye getirmek için, 0-100 ^{o}C sıcaklık aralığına ve 20-250 / dk titreşim özelliğine sahip 30 litre kapasiteli WiseBath markalı su banyosu kullanılmıştır.

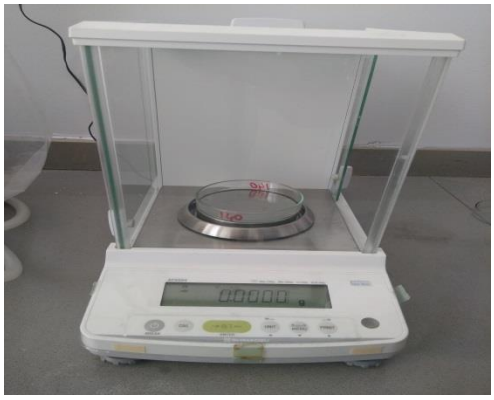


3.2.7.Etüv

Deneysel çalışmalarda cam malzemelerimizin kurutma işlemlerini yapmak için 0-240 ^{o}C sıcaklık çalışma aralığına sahip Elektromag markalı etüv kullanılmıştır.

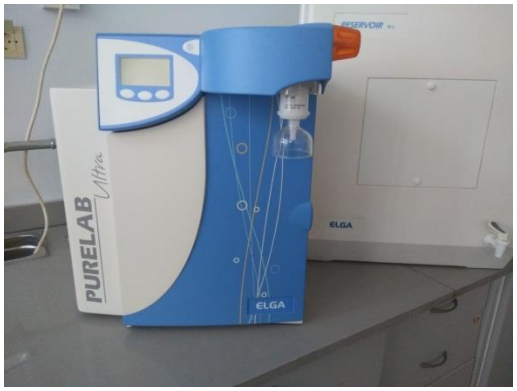


3.2.8.Hassas Terazi



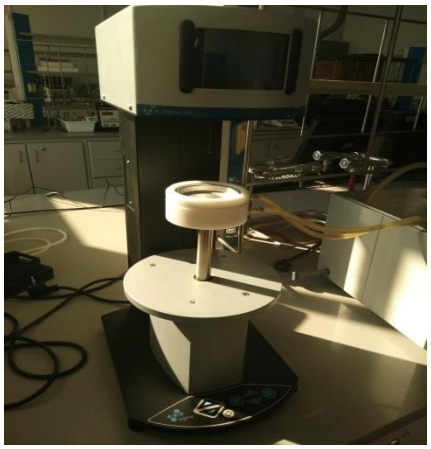
Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddelerin tartımı için 0.0001-220 g tartım aralığına sahip dijital göstergeli Shimadzu analitik terazi kullanılmıştır.

3.2.9.Bidestile Su



Deneysel çalışmalarda 1.0-1.4 $\mu S.cm^{-1}$ iletkenlik aralığında 40 L depo kapasiteli ELGA markalı ultra saf su cihazdan temin edilmiştir.

3.2.10.Yüzey Gerilimi Ölçüm Cihazı



Deneysel çalışmalarımızda yüzey gerilimi ölçümü dijital göstergeli sıcak su banyosu ve bilgisayar bağlantısı kurabildiğimiz SİGMA 702 marka cihazla yapılmıştır.

3.3. Kullanılan Metotlar

3.3.1. Konduktometre ile Krafft Sıcaklığı Tayini

Sentezlenen katyonik Gemini Surfaktantın Krafft sıcaklıkları (T_K) %1'lik çözeltileri hazırlanarak tayin edildi. Hazırladığımız çözelti buzdolabında yaklaşık 0 ^{o}C' de çökmesi için iki gün bekletildi. Daha Sonra bu çözelti yavaş yavaş (sıcaklığı 0.1 ^{o}C aralıklarla) artırılarak iletkenliği ölçüldü ve ölçülen bu iletkenlik değerleri sıcaklığa karşı grafiğe geçirilerek keskin kırılmanın olduğu nokta ya da sıcaklık o maddenin Krafft noktası ya da sıcaklığı olarak kabul edildi.

3.3.2. Konduktometre ile İletkenlik Tayini

Sentezlenen katyonik Gemini surfaktant ve CTAB ile karışımlarımızın KMK değerlerini bulmak için konduktometrik yöntem kullanıldı. Farklı konsantrasyonlar da hazırlanan saf ve karışım çözeltileri, ultra saf su kullanılarak hazırlanan stok çözeltinin seyreltilmesi ile elde edildi. Daha sonra spesifik iletkenlikleri ölçülerek konsantrasyona karşı iletkenlik değerlerinin grafikleri çizildi ve bu grafiklerden elde edilen kırılma noktalarından, kullanılan surfaktant ve karışımların KMK değerleri bulundu.

3.3.3. Spektrofotometre ile KMK ve Agregasyon Sayısı Tayini

Floresans spektrofotometresi ile

- ✓ Kritik misel konsantrasyonu
- ✓ Agregasyon sayısı olmak üzere iki farklı özellik bulunmuştur.

- **Kritik Misel Konsantrasyon Tayini**

Saf katyonik Gemini surfaktanttın farklı konsantrasyonlarına pirenden sabit miktarda eklenerek çözeltiler hazırlandı. Sıcaklığımız termal dengeye gelene kadar çözelti en az bir saat çalkalamalı su banyosunda bekletildi ve numuneler sırası ile 10 mm 'lik kuartz küvete konuldu.

Cihazda 335 nm dalga boyunda uyarılma, 350-450 nm dalga boyu aralığında emilim, 2,5 nm' de ise uyarılma ve slit genişlikleri sabitlendi. Spektrumlar kaydedildi ve konsantrasyona karşı $\frac{I_3}{I_1}$ grafikleri çizildi. Elde edilen kırılma noktalarından surfaktant çözeltimizin kritik misel konsantrasyonu bulundu.

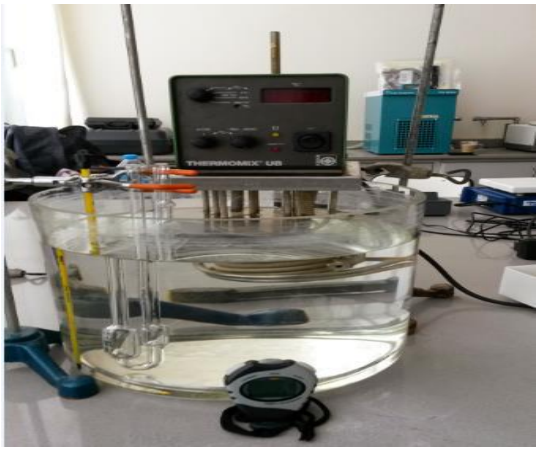
- **Agregasyon Sayısı Tayini**

Saf Gemini surfaktant ve CTAB ile hazırladığımız karışım sistemlerinin agregasyon sayıları (N_{agg}) steady-state floresans spektrofotometresi kullanılarak tayin edildi. Quencher olarak setilpiridinyum klorür (CPC) , prop olarak piren kullanıldı. Farklı konsantrasyonlar da ve aynı zamanda farklı quencher konsantrasyonuna da sahip olan surfaktant çözeltileri kullanılarak alınan floresans ölçümlerinden $\frac{[Q]}{M}$ karşı $\ln(\frac{I_0}{I})$ değerleri grafiğe geçirilerek eğim bulundu.

Bulunan bu grafikten eğim Bölüm 2 eşitlik 4' de verilen denklem yardımıyla çözeltilerimizin agregasyon sayıları hesaplandı. [21,22,23]

3.3.4. Ubbelohde ile Viskozite Tayini

Çözeltilerin viskoziteleri Krafft sıcaklığı üzerindeki sıcaklıklar dikkate alınarak ve Ubbelohde viskozimetrisi kullanılarak ölçüldü. Öncelikle Şekil 3.3.4.1 de fotoğrafı bulunan termostatlı düzenek hazırlandı. Bu düzenek kurulduktan sonra ilk önce saf suyun viskozitesi belirli sıcaklıklarda ölçüldü. Ardından saf 16-3OH-16, saf CTAB çözeltilerinin ve binary surfaktant karışımlarının viskoziteleri ölçüldü. Ölçümler alınırken termal dengede en az yarım saat beklenildi. Her ölçüm salise ölçer kronometre kullanılarak alındı.



Şekil 3.3.4.1. Ubbelohde Viskozitesi düzeneği

Ubbelohdeli viskozimetreden kaynaklı hataları gidermek için Hagenbach (HC) düzenleme tablosundan (EK TABLO 1) yararlanıldı. Kinematik viskozite değerlerini bulmak için ölçtüğümüz zamandan hataları çıkardık ve Ubbelohde'nin katsayısı ile çarpıldı. (Denklem 3.3.4.1)

$$\mathcal{V} = k \,.(t - \theta)$$

Kullandığımız Ubbelohde viskozimetresinin katsayısı ile çarpılarak ve maddenin yoğunluğunu çarparak mutlak viskoziteleri bulundu. (Denklem 3.3.4.2)

Mutlak viskozite değerlerini Tablo 3.3.4.2'de belirtilen saf suyun viskozite değerlerine bölerek maddenin bağıl viskozitesini bulundu. Denklem (3.3.4.3)

Bu sonuçları konsantrasyona karşı grafiğe geçirdiğimizde kırılma noktası maddenin KMK bulmamıza olanak sağladı.[23,24]

$$\text{Mutlak Viskozite} = \text{Kinematik Viskozite x Yoğunluk} \qquad (3.3.4.2)$$

$$\text{Bağıl Viskozite} = \frac{\text{Mutlak Viskozite}}{\textit{Suyun}\ \text{Mutlak Viskozite}} \qquad (3.3.4.3)$$

Suyun Sıcaklığı	Mutlak Viskozite (cP)
40 ^{o} C	0.6529
45 ^{o} C	0.5988
50 ^{o} C	0.5494
55 ^{o} C	0.5064
60 ^{o} C	0.4664

Tablo 3.3.4.2 Saf Suyun Mutlak Viskozite Değerleri (CRC Handbook of Chemistry on Physics 75 th edition 1994-1995)

Ölçtüğümüz saf suyun mutlak viskoziteleri ile Tablo 3.3.4.2de verilen suyun mutlak değerleri birbirine tam uyum sağladı. Bu uyumdan dolayı tüm hesaplamalarda yukarıdaki tablo kullanıldı.

3.3.5. Densitometre ile Yoğunluk Tayini

Saf surfaktant çözeltimizi ve hazırladığımız karışımlarımızın yoğunluklarını 35 ^{o}C ‘den başlamak üzere ve sıcaklık 5’er derece artırılarak 60 ^{0}C ye kadar 6 farklı sıcaklıkta ölçüldü. Su banyosunda belli sıcaklıkta beklettiğimiz çözeltiler enjektör yardımıyla cihaza gönderildi.

Yoğunluk ölçümleri, farklı sıcaklık ve konsantrasyon için üç kez tekrarlandıktan sonra cihazdan okunan değerlerimizin ortalaması hesaplandı. [23]

3.3.6. Tensiyometre ile Yüzey Gerilimi Tayini

Saf gemini surfaktant ve CTAB çözelti karışımları yüzey gerilimi cihazı ile 40^{o}C ‘den başlamak üzere ve sıcaklık 5’er derece artırılarak 60 ^{0}C ye kadar 5 farklı sıcaklıkta ölçüldü. Ölçme işlemine başlamadan önce maddelerimiz su banyosunda uygun sıcaklığa gelene kadar yarım saat bekletildi.

Ölçüm esnasında cihaz üç kez ölçme işlemi yaptı. Bu üç ölçme işleminin ortalamasını cihaz aldığı için direk ortalama değerleri kullanıldı. Bu cihazla öncelikle saf suyun ölçümlerini alındı. İdeal değerlerden sapma gösterdiği için sapma kadar hata farkını ölçümlerimize dahil edildi.

Tüm ölçümlerin ardından saf gemini ve karışımlarımızın sonuçları grafiğe aktarıldı. Yüzey gerilime karşılık Log [C] değerleri grafiğe aktarıldı ve bu sonuçların kırılma noktalarından KMK değerleri bulundu. Diğer bulmamız gereken sonuçlar grafiklerin eğiminden ve KMK değerleri yardımıyla hesaplandı.

3.4.7.Karışık Surfaktantların Hazırlanışı ve KMK Değerlerinin Bulunuşu

Saf gemini surfaktant çözeltilerinin konduktometrik, tensiyometrik, Ubbelohdeli viskozimetrik ve spektrofotometrik yöntemle bulunan KMK değerlerinden yola çıkılarak belirlenen konsantrasyon da stok çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan stok çözeltilerden farklı oranlarda surfaktant çözeltileri yapıldı. Hazırlanan bu çözeltiler iki saat kadar termal sıcaklıkta çözelti dengesine gelmesi için çalkalamalı su banyosunda bekletildi. Hazırlanan bu çözeltiler yine aynı şekilde planlandığı gibi bu çözeltilerin fizikokimyasal özellikleri ölçülerek grafikleri çizildi.[23,24]

3.3.8. Görünür Molar Hacim Hesaplamaları

Saf gemini ve karışımlarımızın görünür molar hacim hesaplamaları ölçtüğümüz yoğunluklar yardımıyla hesaplandı. Bu hesaplamalarda maddenin ve karışımların ağırlıkları ve yoğunlukları üzerinden denklemde yerine konularak hesaplamalar yapılmıştır. Görünür molar hacim için kullanılan denklem aşağıda verilmiştir. [25,26]

$$\emptyset_V = \frac{M_s}{\rho_0} + \frac{1000(\rho_0 - \rho)}{C_s \rho_0} \qquad (3.3.8.1)$$

Burada ρ_0 suyun yoğunluğu , ρ ise çözeltinin yoğunluğudur.

3.3.9. Antimikrobiyal Çalışmalar

Surfaktant maddeleri genellikle temizleme kısmında çok fazla kullanılan maddelerdir. Bu maddelerin bakteriler ve mantarlar karşısında Antimikrobiyal olmasını yani bu bakteri ve mantarlara karşı öldürücü bir etki göstermesi istenir. Bizde bu deneyimizde sentezini yaptığımız maddenin bakterilere karşı öldürücü etkisini inceledik. Aynı zamanda ticari bir surfaktant olan ve bazı bakterilere karşı etkisi

incelenmiş olan CTAB'nin de etkisini inceledik. Bu incelemelerde verdiğimiz veriler öldürme cinsinden gösterilmiştir.

Saf gemini ve karışımlarımızın Antimikrobiyal çalışmalarını TUTAGEM merkezinde yapıldı. Burada yapılan çalışmalarda saf maddemizin, saf CTAB'nin ve bu ikisinin yarı yarıya karışımları kullanıldı. KMK altında ve üstünde farklı farklı ölçümler yapıldı bu ölçümlerde aşağıdaki bakteriler ve mantar kullanıldı.

1. *Escherichia coli ATCC (Gram-negative)*
2. *Listeria spp. (Gram-positive)*
3. *Bacillus spp.(Gram-positive)*
4. *Staphylococcus aureus (Gram-positive)*
5. *Salmonella spp. (Gram-negative)*
6. *Candida albicans (Fungi)*

Bu çalışma esnasında yapılan deney aşağıda özetlenmiştir.

1. Mikroorganizmalar nutrient brothda büyütülür.
2. Çalışılacak konsantrasyon değerleri belirlenir.
3. Madde, CTAB ve karışımın KMK değeri altında ve KMK değeri üzerindeki konsantrasyonda çözeltileri hazırlandı.
4. Daha sonra 96'lık plate'e ekim yapılır.
   Besi yeri + mikroorganizma + madde

   Kontrol grupları: 2 farklı kontrol grubu hazırlanır.
   A: Besi yeri + mikroorganizma + antibiyotik
   B: Besi yeri + mikroorganizma + Maddenin çözündürüldüğü sıvı
5. 37 ^{0}C de 24 ve 48 saat inkübasyona bırakılır.
6. Spektrofotometrede plate 24 saat ve 48 saat sonunda okunur.

Bu ölçümlerin ardından maddenin 24 ve 48 saatlik ölçümlerini yüzde canlılık cinsinden tablo şeklinde verildi. Maddenin canlılığını yüzden çıkardığımız zaman bulduğumuz sonuç maddenin öldürme gücünü de gösterir. Maddenin, CTAB'nin ve karışımın bakterilerle olan 24 ve 48 saatlik ölçümleri deney kısmında detaylı olarak anlatılmış ve yorumlanmıştır [27,28,29,30,31].

BÖLÜM 4

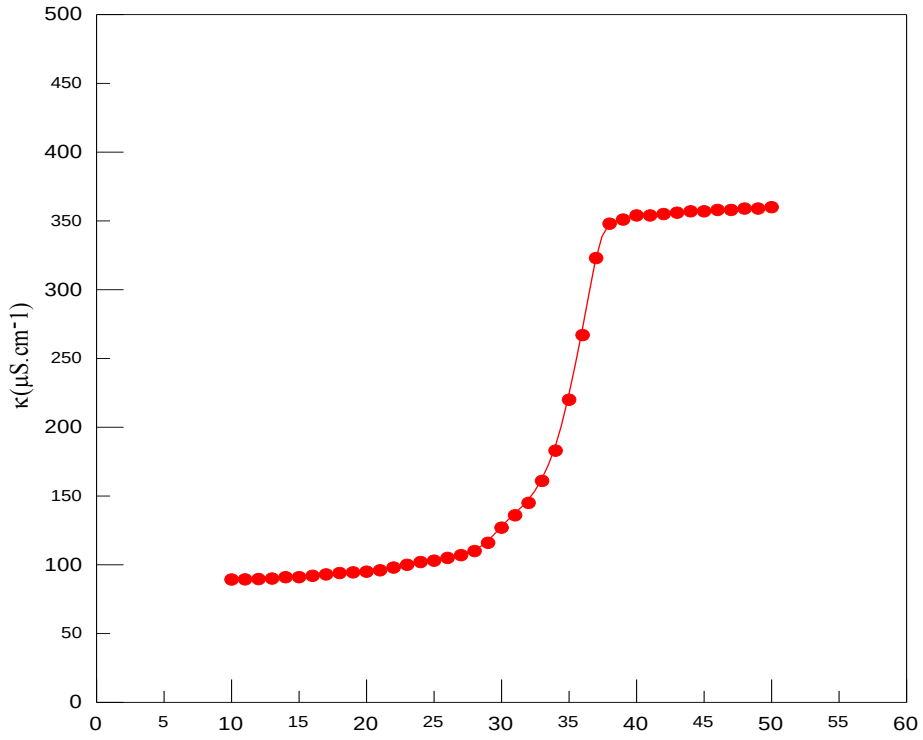
DENEYSEL KISIM

4.1. 16-3OH-16'nın Krafft Sıcaklığının Bulunması

Tablo 4.1.1de 16-3OH-16 surfaktantın sıcaklığa karşı iletkenlik değerleri verildi bu değerler ile çizilen grafik Şekil 4.1.1de gösterildi. Ani değişimin görüldüğü nokta Krafft sıcaklığı olarak grafikten bulundu. Grafikte Krafft 38,5^{o}C olarak bulunmuştur.

Tablo 4.1.1. 16-3OH-16 surfaktanttın sıcaklığa karşı iletkenlik değerleri

°C	κ (μS. cm^{-1})	°C	κ (μS. cm^{-1})	°C	κ (μS. cm^{-1})	°C	κ (μS. cm^{-1})
10	89,3	20	95	30	127	40	354
10,5	89,3	20,5	95	30,5	132	40,5	354
11	89,4	21	96	31	136	41	354
11,5	89,4	21,5	97	31,5	142	41,5	355
12	89,6	22	98	32	145	42	355
12,5	89,6	22,5	99	32,5	152	42,5	356
13	90	23	100	33	161	43	356
13,5	90	23,5	101	33,5	170	43,5	356
14	91	24	102	34	183	44	357
14,5	91	24,5	102,5	34,5	199	44,5	357
15	91	25	103	35	220	45	357
15,5	91	25,5	104	35,5	244	45,5	357
16	92	26	105	36	267	46	358
16,5	92	26,5	106	36,5	293	46,5	358
17	93	27	107	37	323	47	358
17,5	93	27,5	108	37,5	343	47,5	359
18	94	28	110	38	348	48	359
18,5	94	28,5	112	38,5	348	48,5	359
19	94,5	29	116	39	351	49	359
19,5	94,5	29,5	121	39,5	351	49,5	359



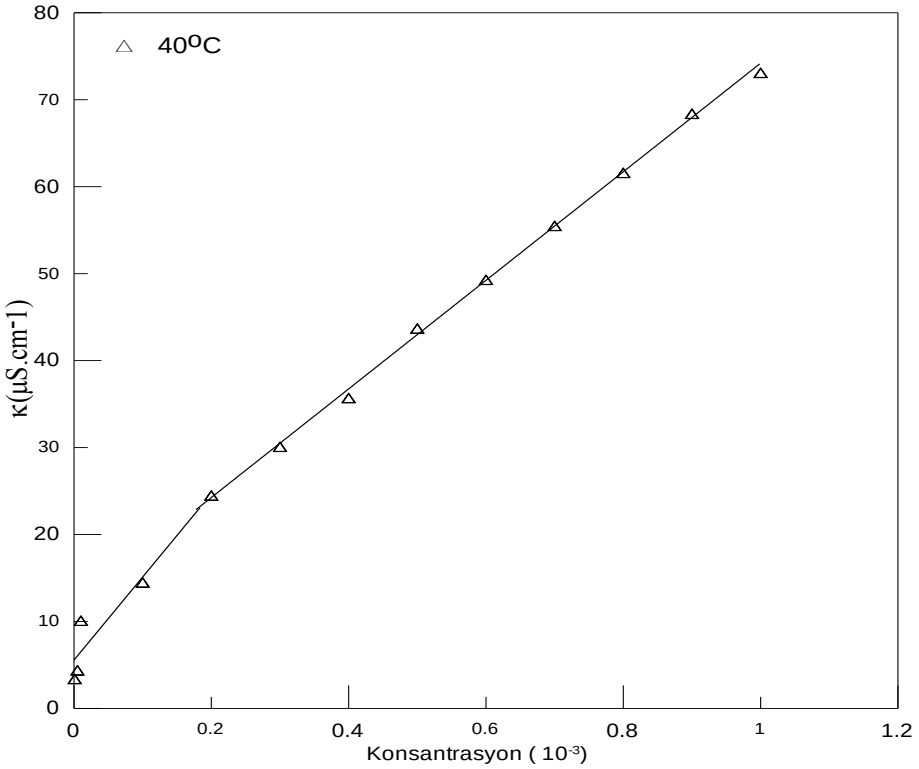
Şekil 4.1.1. 16-3OH-16'nın sıcaklık-iletkenlik grafiği

4.2. 16-3OH-16'nın Konduktometrik Yöntem ile Farklı sıcaklıklardaki KMK Değerlerinin Bulunması

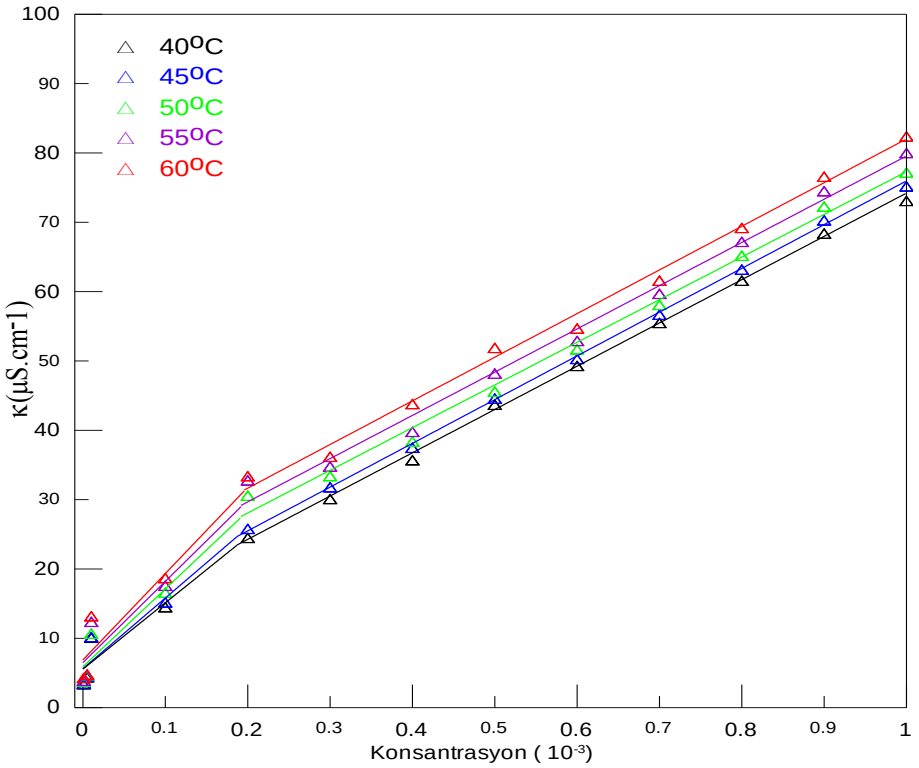
16-3OH-16'nın konsantrasyona karşı iletkenlik değerleri Tablo 4.2.1 de verildi ve bu değerler ile çizilen grafikler ise Şekil 4.2.1 ve 4.2.2'de gösterildi. Grafiklerde kırılmanın olduğu nokta KMK değeri olarak kabul edildi. Bu grafiklerden surfaktantların iyonizasyon derecesi bulundu. Krafft sıcaklığı KMK değerleri, iyonizasyon dereceleri ve miselleşme Gibbs serbest enerjileri Tablo 4.2.3' de verildi.

Tablo 4.2.1. 16-3OH-16'nın farklı sıcaklıklardaki konsantrasyona karşı iletkenlik değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40 °C κ (μS. cm^{-1})	45°C κ (μS. cm^{-1})	50 °C κ (μS. cm^{-1})	55°C κ (μS. cm^{-1})	60 °C κ (μS. cm^{-1})
0,001	3,4	3,5	3,8	3,9	4,3
0,005	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8
0,01	10,1	10,2	10,7	12,4	13,2
0,1	14,5	15,2	16,6	17,6	18,7
0,2	24,5	25,8	30,6	32,8	33,4
0,3	30,1	31,8	33,4	34,8	36,2
0,4	35,7	37,5	38,4	39,8	43,8
0,5	43,7	44,6	45,6	48,2	51,9
0,6	49,3	50,3	51,7	52,9	54,7
0,7	55,5	56,7	58,1	59,7	61,6
0,8	61,6	63,2	65,2	67,2	69,2
0,9	68,4	70,3	72,3	74,5	76,6
1	73,1	75,2	77,2	80	82,4



Şekil 4.2.1. 16-30H-16'nın konsantrasyon-iletkenlik grafiği



Şekil 4.2.2. 16-30H-16'nın konsantrasyon-iletkenlik grafiği

Tablo 4.2.2. 16-3OH-16'nın farklı sıcaklıklardaki KMK α ve ΔG_M^o değerleri

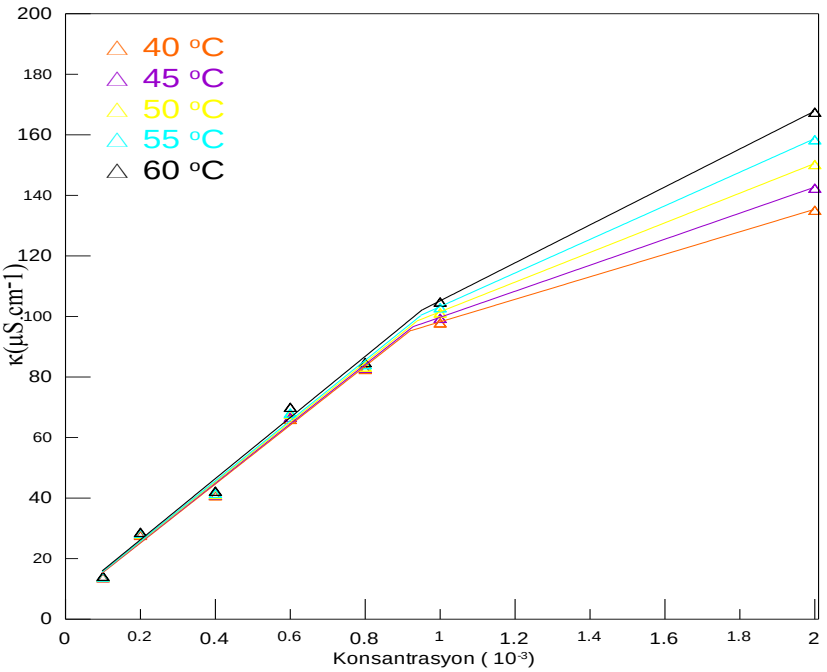
Madde Sıcaklıkları (^oC)	Kritik Misel Konsantrasyonu (M)	İyonizasyon Derecesi (α)	ΔG_M^o(kJ / mol)
40	1.80 X 10^{-4}M	0,6745	-54,12
45	1.81 X 10^{-4}M	0,6204	-58,56
50	1.83 X 10^{-4}M	0,5485	-64,26
55	1.84 X 10^{-4}M	0,5324	-66,33
60	1.85 X 10^{-4}M	0,5140	-68,51

4.3. CTAB 'nin Konduktometrik Yöntem ile Farklı sıcaklıklardaki KMK Değerlerinin Bulunması

CTAB'nin konsantrasyona karşı iletkenlik değerleri Tablo 4.3.1 de verildi ve bu değerler ile çizilen grafik ise Şekil 4.3.1'de gösterildi. Grafiklerde kırılmanın olduğu nokta KMK değeri olarak kabul edildi. Bu grafiklerden surfaktantların iyonizasyon derecesi bulundu. Krafft sıcaklığı KMK değerleri, iyonizasyon dereceleri ve miselleşme Gibbs serbest enerjileri Tablo 4.2.4' de verildi.

Tablo 4.3.1. CTAB ‘nin farklı sıcaklıklardaki konsantrasyona karşı iletkenlik değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40 °C κ (μS. cm^{-1})	45°C κ (μS. cm^{-1})	50 °C κ (μS. cm^{-1})	55°C κ (μS. cm^{-1})	60 °C κ (μS. cm^{-1})
0,1	13,7	13,8	13,9	14	14,2
0,2	27,7	28	28,2	28,4	28,7
0,4	40,8	41	41,2	41,6	42,3
0,6	66	66,7	67,7	68,1	70
0,8	82,5	82,9	83,3	84,1	84,8
1	97,9	99,4	101,2	102,9	104,8
2	135,1	142,4	150,2	158,4	167,5



Şekil 4.3.1. CTAB’nin konsantrasyon-iletkenlik grafiği

Tablo 4.3.2. CTAB'nin farklı sıcaklıklardaki KMK, α ve ΔG_M^o değerleri

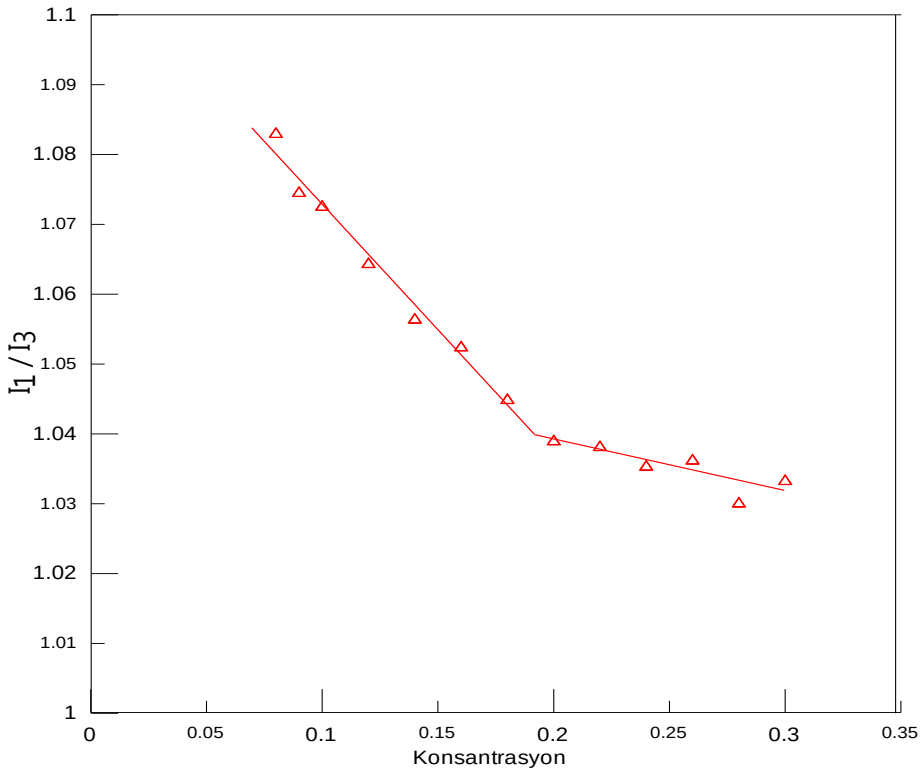
CTAB Sıcaklıkları (^oC)	Kritik Misel Konsantrasyonu (M)	İyonizasyon Derecesi (α)	ΔG_M^o(kJ / mol)
40	9.25 X 10^{-4}M	0,3954	-45,94
45	9,30 X 10^{-4}M	0,4540	-44,95
50	9,40 X 10^{-4}M	0,5056	-44,09
55	9,50 X 10^{-4}M	0,5675	-42,88
60	9,55 X 10^{-4}M	0,6270	-41,70

4.4. 16-3OH-16'nın Spektrofotometrik Yöntem ile KMK değerinin bulunması

Gemini surfaktantın spektrofotometre ile farklı konsantrasyonlarda ölçülen değerleri Tablo 4.4.1de verilmiştir. Bu değerlerde ani değişimin olduğu nokta katyonik gemini surfaktantın KMK olduğu noktayı bize verir. Maddenin 40 ^oC de bulunan KMK değeri Şekil 4.4.1 de gösterilmiştir. KMK değeri grafikten hesaplanmıştır. KMK değeri 1.92 x 10^{-4} M olarak bulunmuştur.

Tablo 4.4.1 16-3OH-16'nın spektrofotometre ile ölçülen değerleri

[Q] /mM	**(I_1)**	**(I_3)**
0,06	735	664
0,07	740	676
0,08	732	677
0,09	768	711
0,1	767	715
0,12	671	630
0,14	711	673
0,16	779	740
0,18	800	767
0,2	716	689
0,22	800	770
0,24	832	803
0,26	794	767
0,28	743	720
0,3	780	754



Şekil 4.4.1. 16-30H-16 konsantrasyona karşı I_1/I_3 değerleri

4.5. 16-3OH-16'nın ve CTAB'nin Densitometrik Yöntem ile Yoğunluğunun Bulunması

16-3OH-16'nın ve CTAB'nin densitometrik yöntem ile ölçülen değerleri Tablo 4.5.1 ve Tablo 4.5.2 de verilmiştir.

Tablo 4.5.1. 16-3OH-16'nın artan konsantrasyonla yoğunluk değişim değerleri

Saf Gemini Surfaktant mM	**Yoğunluk (g/cm^3)**				
	40 ^{o} C	**45 ^{o} C**	**50 ^{o} C**	**55 ^{o} C**	**60^o C**
0,01	0,9900	0,9850	0,9820	0,9780	0,9735
0,05	0,9906	0,9866	0,9828	0,9786	0,9743
0,1	0,9918	0,9884	0,9851	0,9802	0,9756
0,2	0,9902	0,9879	0,9812	0,9774	0,9738
0,3	0,9907	0,9880	0,9740	0,9793	0,9736
0,4	0,9898	0,9867	0,9821	0,9778	0,9745
0,5	0,9904	0,9873	0,9827	0,9787	0,9742
0,6	0,9912	0,9882	0,9841	0,9789	0,9736
0,7	0,9897	0,9861	0,9827	0,9785	0,9740
0,8	0,9892	0,9856	0,9822	0,9779	0,9731
0,9	0,9892	0,9862	0,9825	0,9786	0,9747
1	0,9903	0,9878	0,9847	0,9815	0,9777

Tablo 4.5.2. CTAB çözeltisinin artan konsantrasyonla yoğunluk değişim değerleri

CTAB mM	**Yoğunluk (g/cm^3)**				
	40 ^{o} C	**45 ^{o} C**	**50 ^{o} C**	**55 ^{o} C**	**60^o C**
0,1	0,9915	0,9890	0,9822	0,9776	0,9726
0,2	0,9923	0,9903	0,9880	0,9856	0,9832
0,3	0,9910	0,9876	0,9845	0,9809	0,9768
0,4	0,9880	0,9844	0,9812	0,9778	0,9736
0,5	0,9897	0,9865	0,9834	0,9800	0,9848
0,6	0,9901	0,9867	0,9817	0,9773	0,9725
0,7	0,9851	0,9812	0,9761	0,9722	0,9674
0,8	0,9884	0,9850	0,9818	0,9778	0,9734
0,9	0,9916	0,9884	0,9851	0,9813	0,9784
1	0,9892	0,9862	0,9830	0,9890	0,9748
2	0,9854	0,9817	0,9879	0,9742	0,9698

4.6. 16-3OH-16'nın ve CTAB'nin Görünür Hacim Hesaplamaları

16-3OH-16'nın ölçülen yoğunluklarından hesaplanan görünür hacimleri Tablo 4.6.1 de verilmiştir. Ayrıca 16-3OH-16'nın KMK değerlerindeki görünür molar hacimleri Tablo 4.6.2 de verilmiştir.

Tablo 4.6.1. 16-3OH-16 katyonik Gemini surfaktant çözeltisinin artan konsantrasyonla değişen görünür molar hacim değerleri

Madde Konsantrasyon (mmol)	**40 °C**	**45 °C**	**50 °C**	**55 °C**	**60° C**
0,01	844,6	1269,6	1093,1	1178,1	1526,0
0,05	767,9	833,2	817,0	840,0	906,2
0,1	753,8	780,7	769,3	789,1	825,6
0,2	766,9	775,1	788,5	794,2	807,8
0,3	764,2	771,3	806,1	779,9	796,4
0,4	766,4	772,9	776,1	781,4	787,9
0,5	764,7	770,0	773,3	777,5	785,3
0,6	763,2	767,6	770,1	776,0	784,0
0,7	765,5	770,1	771,9	775,8	781,7
0,8	765,9	770,1	772,1	776,0	781,6
0,9	765,7	768,8	771,3	774,6	778,6
1	764,4	766,7	768,8	771,3	774,9

Tablo 4.6.2. 16-3OH-16'nın KMK'da değişen görünür molar hacim değerleri

	40 °C	**45 °C**	**50 °C**	**55 °C**	**60° C**
Madde KMK (mmol)	0,180	0,181	0,183	0,184	0,185
Görünür Molar Hacim	760,2	774,1	778,2	792,1	815,4

CTAB çözeltisinin ölçülen yoğunluklarından hesaplanan görünür hacimleri Tablo 4.6.3 de verilmiştir. Ayrıca CTAB'nin KMK değerlerindeki görünür Molar hacimleri Tablo 4.6.4 de verilmiştir.

Tablo 4.6.3. CTAB çözeltisinin artan konsantrasyonla değişen görünür molar hacim değerleri

Madde Konsantrasyon (mmol)	**40 °C**	**45 °C**	**50 °C**	**55 °C**	**60° C**
0,1	360,8	378,2	400,4	415,9	456,2
0,2	360,3	366,6	355,7	352,8	359,8
0,3	367,2	376,2	372,3	374,9	385,5
0,4	374,9	382,3	380,1	381,8	390,2
0,5	370,1	375,2	373,6	375,2	363,6
0,6	369,0	373,7	375,8	379,1	385,8
0,7	376,1	380,8	383,1	385,4	391,2
0,8	370,9	374,4	374,2	376,5	381,1
0,9	366,9	369,9	370,0	371,9	374,4
1	369,4	372,0	372,2	364,0	377,8
2	370,6	372,3	368,6	375,1	377,2

Tablo 4.6.4. CTAB çözeltisinin KMK'da değişen görünür molar hacim değerleri

	40 °C	**45 °C**	**50 °C**	**55 °C**	**60° C**
CTAB KMK (mmol)	0,925	0,930	0,940	0,950	0,955
Görünür Molar Hacim	367,5	371,2	371,3	371,4	375,2

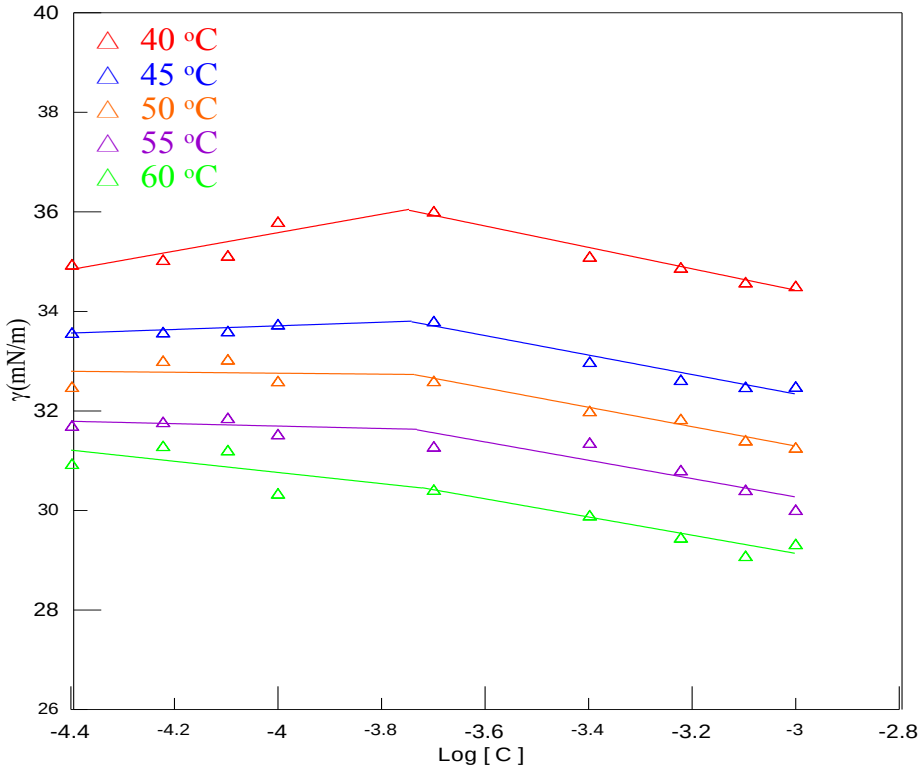
4.7. 16-3OH-16'nın ve CTAB'nin Yüzey Gerilimi Ölçümleriyle KMK Değerlerinin Bulunması

16-3OH-16'nın yüzey gerilimi ile ölçülen değerleri Tablo 4.7.1 de verilmiştir. Bu tablo yardımıyla çizilen grafiğimiz Şekil 4.7.1 de verilmiştir. Bu grafikte ani değişimin olduğu kesim noktası ile KMK değerleri bulunmuştur. Bu KMK değerleri Tablo 4.7.2 de gösterilmiştir.

CTAB çözeltisinin ölçümleri Tablo 4.7.3 te verilmiştir. Bu tablodan çizilen grafik Şekil 4.7.2 de gösterilmiştir. . Bu grafikte ani değişimin olduğu kesim noktası ile KMK değerleri bulunmuştur. Bu KMK değerleri Tablo 4.7.4 de gösterilmiştir.

Tablo 4.7.1. 16-3OH-16'nın konsantrasyon ve sıcaklıkla yüzey gerilimi değişimleri

Konsantrasyon (mmol)	40 ^{o}C	45 ^{o}C	50 ^{o}C	55 ^{o}C	60^{o}C
0,04	34,95	33,58	32,49	31,71	30,94
0,06	35,04	33,59	33,01	31,78	31,30
0,08	35,13	33,61	33,04	31,86	31,22
0,1	35,80	33,74	32,60	31,54	30,35
0,2	36,02	33,81	32,61	31,29	30,42
0,4	35,11	32,99	32,00	31,37	29,91
0,6	34,89	32,63	31,84	30,81	29,46
0,8	34,59	32,49	31,41	30,42	29,09
1	34,51	32,49	31,27	30,02	29,33



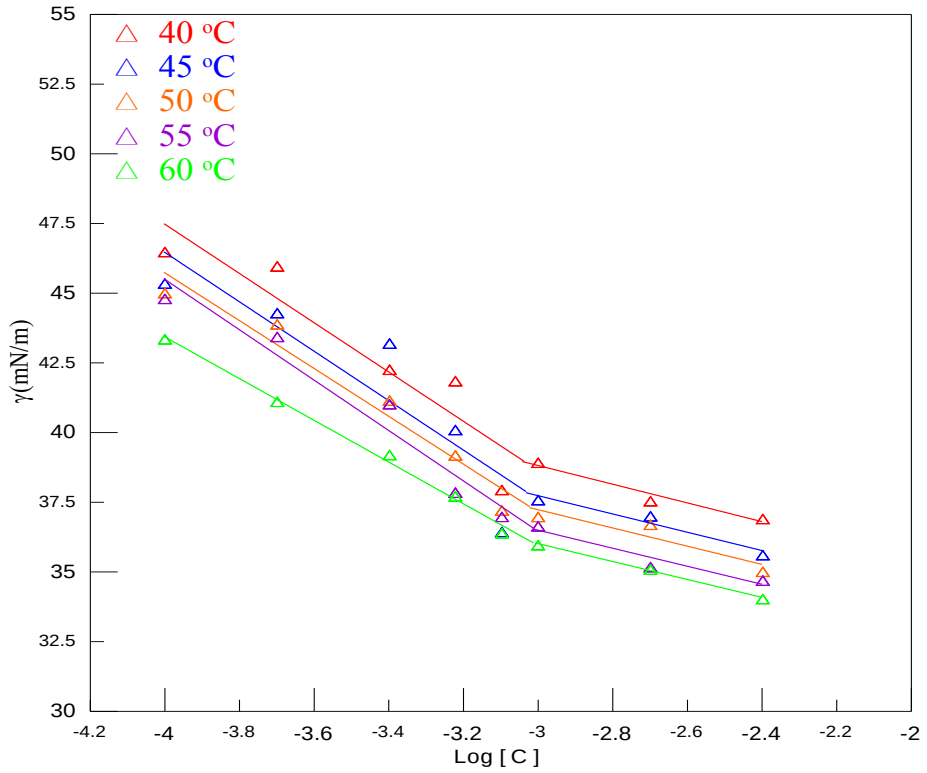
Şekil 4.7.1. 16-30H-16 'nın Log[C] karşı yüzey gerilim değerleri

Tablo 4.7.2. 16-3OH-16'nın yüzey gerilimi ile bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri

Sıcaklık	KMK (M)
40°C	1.79×10^{-4}
45°C	1.81×10^{-4}
50°C	1.84×10^{-4}
55°C	1.86×10^{-4}
60°C	1.90×10^{-4}

Tablo 4.7.3. CTAB'nin konsantrasyon ve sıcaklıkla yüzey gerilimi değişimleri

Konsantrasyon (mmol)	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60° C
0,1	46,48	45,35	45,00	44,80	43,35
0,2	45,97	44,29	43,89	43,44	41,11
0,4	42,26	43,20	41,15	41,02	39,20
0,6	41,85	40,09	39,18	37,85	37,72
0,8	37,94	36,43	37,21	36,98	36,39
1	38,92	37,58	36,98	36,64	35,96
1,2	37,54	37,00	36,69	35,17	35,09
1,4	36,90	35,61	35,01	34,69	34,03



Şekil 4.7.2. CTAB'nin Log[C] karşı yüzey gerilim değerler

Tablo 4.7.4. CTAB'nin yüzey gerilimi ile bulunan farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri

Sıcaklık	KMK (M)
40°C	9,25 X 10^{-4}M
45°C	9,30 X 10^{-4}M
50°C	9,40 X 10^{-4}M
55°C	9,50 X 10^{-4}M
60°C	9,55 X 10^{-4}M

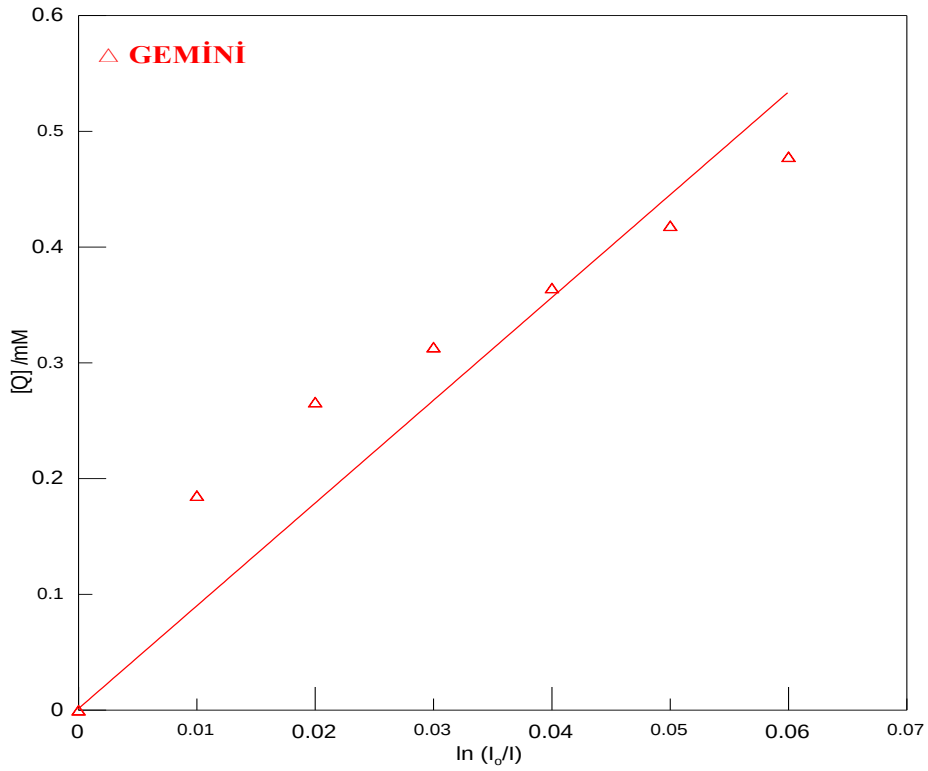
4.8. 16-3OH-16'nın ve CTAB'nin Spektrofotometrik Yöntem ile Agregasyon Sayısı Tayini

Tablo 4.8.1' de saf katyonik Gemini surfaktanttın 4.5 mM konsantrasyonunda farklı quencher konsantrasyonlarına karşı I ve In(I_o/I) değerleri verildi. Şekil 4.8.1' de ise çizilen agregasyon grafiği gösterildi.

Tablo 4.8.2' de CTAB'nin 4.5 mM konsantrasyonunda farklı quencher konsantrasyonlarına karşı I ve In(I_o/I) değerleri verildi. Şekil 4.8.2' de ise çizilen agregasyon grafiği gösterildi.

Tablo 4.8.1. Saf katyonik Gemini surfaktanttın farklı konsantrasyonlarda I ve In(I_o/I) değerleri

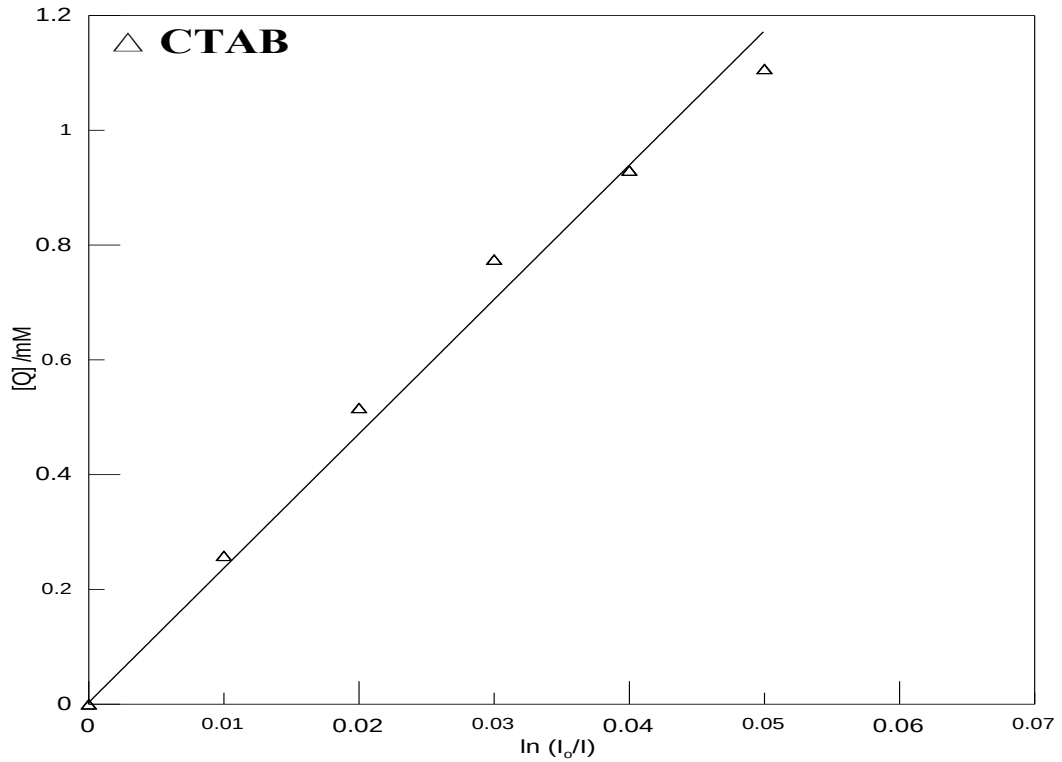
[Q] /mM	**Adsorbsiyon Ölçüm Değerleri**	
	Ortalama(I)	**ln (I_o/I)**
0	228,1	-
0.01	189,5	0,185395
0.02	174,8	0,266142
0.03	166,7	0,313588
0.04	158,4	0,364661
0.05	150,1	0,418482
0.06	140	0,478142



Şekil 4.8.1. 16-3OH-16'nın [Q]' ya karşı In (I_o/I) grafiği

Tablo 4.8.2. CTAB'nin farklı konsantrasyonlarda I ve In(I_o/I) değerleri

[Q] /mM	**Adsorbsiyon Ölçüm Değerleri**	
	Ortalama(I)	**ln (I_o/I)**
0	276,5	-
0.01	213,5	0,258574
0.02	165	0,516265
0.03	127,4	0,774879
0.04	109,1	0,929946
0.05	91,41	1,106856



Şekil 4.8.2. CTAB'nin [Q]' ya karşı In (I_o/I) grafiği

Şekil 4.8.1 ve 4.8.2 yardımıyla bulunan eğimlerden hesaplanan agregasyon değerleri Tablo 4.8.3 te verilmiştir.

Tablo 4.8.3. Saf gemini surfaktantın ve CTAB'nin hesaplanan agregasyon değerleri

	16-3OH-16	CTAB
Agregasyon Sayıları	**38**	**84**

4.9. Saf Katyonik Gemini Surfaktanttın ve CTAB'nin Viskozimetrik Yöntem ile KMK Değeri Hesaplanması

Saf gemini surfaktantın Ubbelohde viskozimetresi ile ölçtüğümüz Efflux zamanları viskozitenin hataları çıkarılarak Tablo 4.9.1 de verilmiştir. Bu tablo daha sonra Ubbelohde'nin katsayısı olan 0,004976 değeri ile çarpıldı. Bu işlem sonrası maddenin mutlak viskozitesi bulundu. Suyun mutlak viskozitesine bölünerek bağıl viskozite değerleri bulundu. Bu değerler tablo 4.9.2 de verilmiştir.

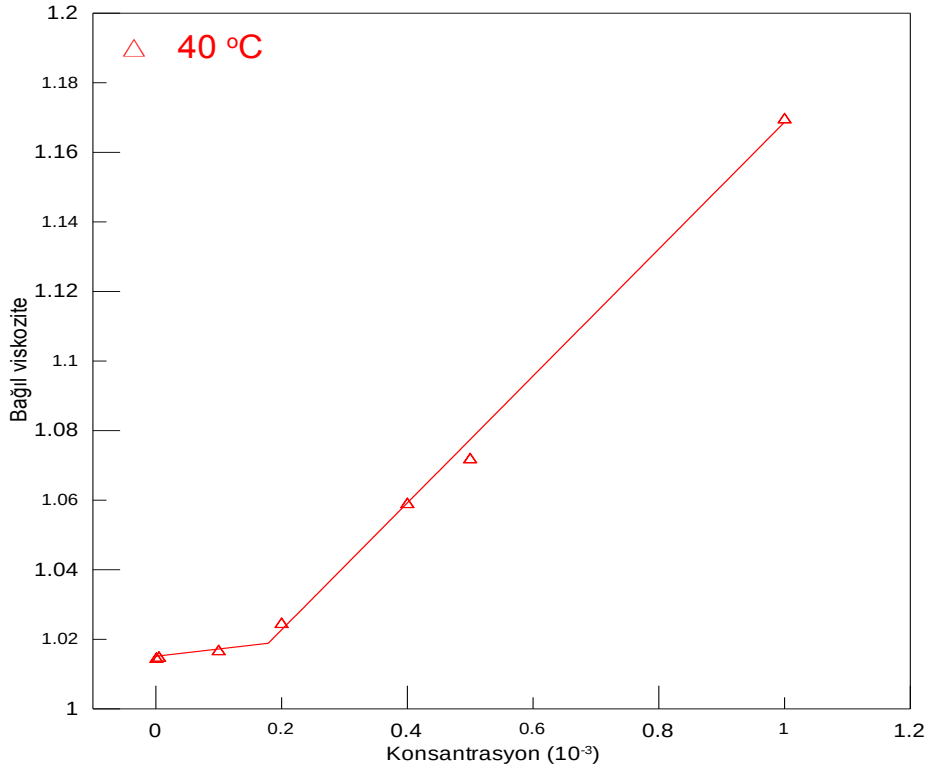
Tablo 4.9.1. 16-3OH-16'nın farklı sıcaklıklardaki ölçülen Efflux zamanları

Konsantrasyon (mmol)	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
0.001	136,89	125,45	111,97	105,03	98,44
0.005	137,25	125,66	112,99	105,33	98,86
0.01	139,09	128,91	113,49	104,40	98,46
0.1	138,61	126,12	114,61	102,37	98,48
0.2	140,44	128,36	113,27	102,64	98,62
0.3	140,54	126,42	112,47	104,94	99,04
0.4	140,94	129,02	112,67	106,20	98,84
0.5	144,54	132,19	113,67	107,47	98,94
1	159,98	150,64	121,87	109,57	99,94
2	266,56	192,15	154,72	125,02	102,20

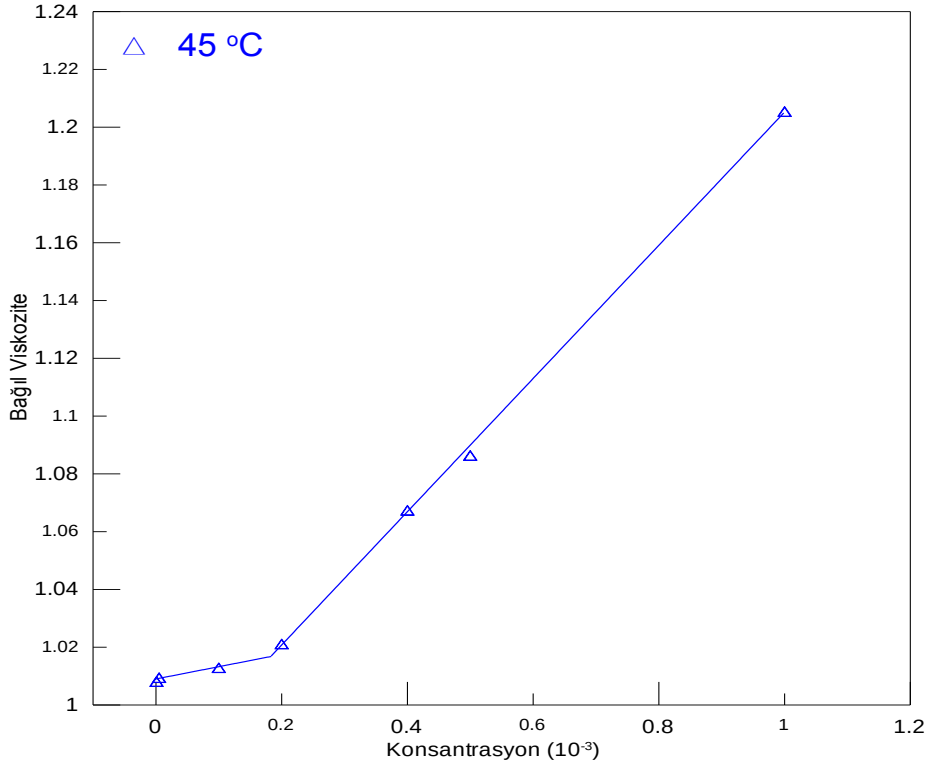
Tablo 4.9.2. 16-3OH-16'nın farklı sıcaklıklardaki hesaplanan bağıl viskozite değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
0.001	1,0138	1,0061	1,0933	0,9850	0,9961
0.005	1,0171	1,0095	1,0960	0,9885	1,0013
0.01	1,0322	1,0380	1,1276	0,9812	0,9985
0.1	1,0270	1,0146	1,0983	0,9589	0,9969
0.2	1,0428	1,0347	1,1118	0,9653	1,0002
0.3	1,0426	1,0175	1,1038	0,9859	1,0055
0.4	1,0463	1,0394	1,1276	0,9989	1,0031
0.5	1,0721	1,0664	1,1575	1,0113	1,0035
1	1,1899	1,2154	1,3200	1,0311	1,0143
2	1,9949	1,5582	1,6929	1,1833	1,0417

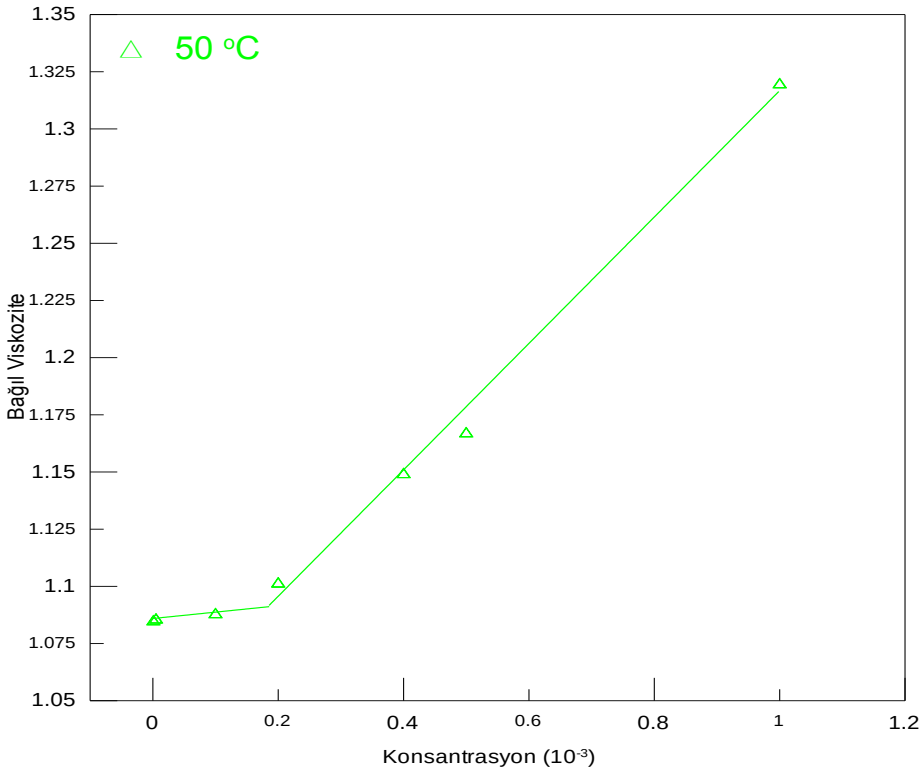
Verilen değerlerden yola çıkılarak farklı sıcaklıklarda çizilen konsantrasyona bağlı viskozite grafiği Şekil 4.9.1, 4.9.2, 4.9.3, 4.9.4 ve 4.9.5' de verilmiştir.



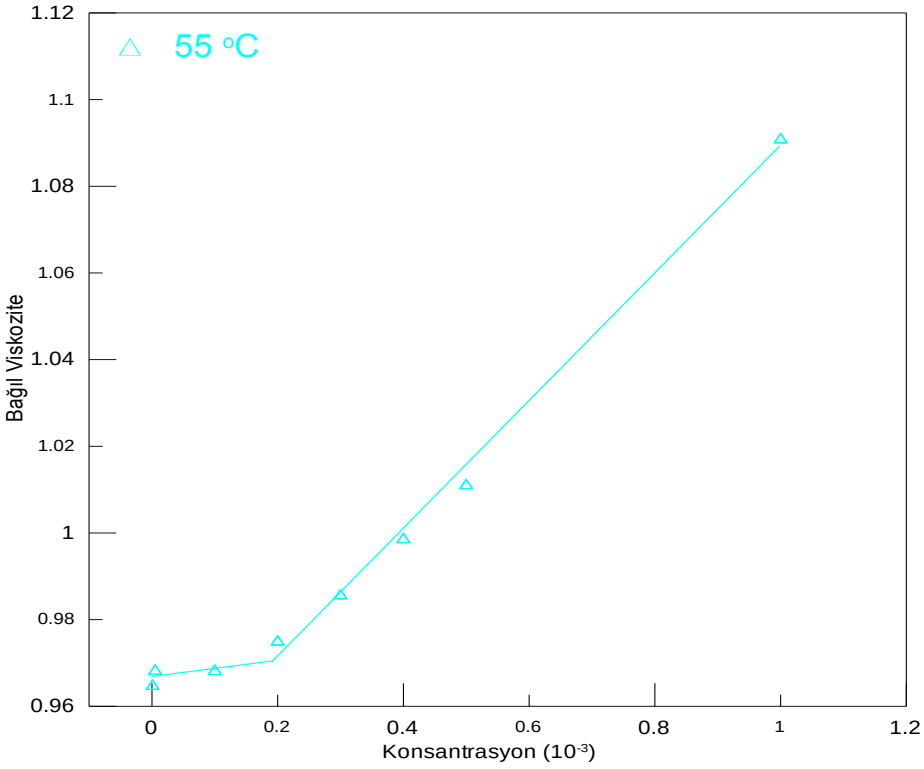
ŞEKİL 4.9.1. 16-3OH-16'nın 40 °C de bağıl viskozite grafiği



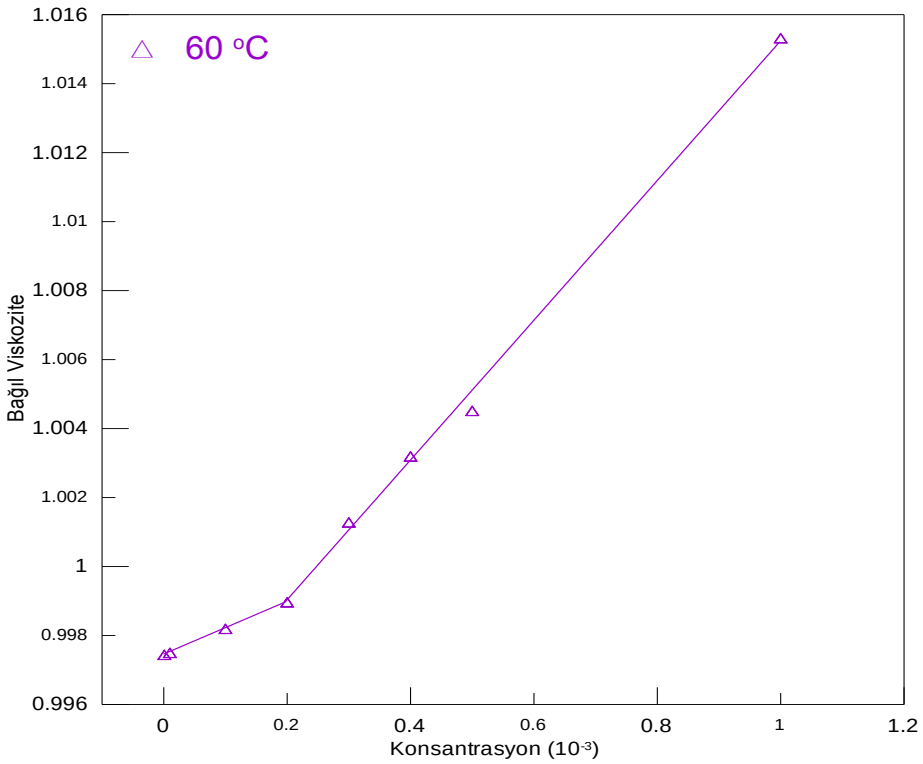
ŞEKİL 4.9.2. 16-3OH-16'nın 45 °C de bağıl viskozite grafiği



ŞEKİL 4.9.3. 16-3OH-16'nın 50 ^{o}C de bağıl viskozite grafiği



ŞEKİL 4.9.4. 16-3OH-16'nın 55 ^{o}C de bağıl viskozite grafiği



ŞEKİL 4.9.5. 16-3OH-16'nın 60 ^{o}C de bağıl viskozite grafiği

Bu grafiklerin kesim noktasından elde edilen konsantrasyon değerlerinden 16-3OH-16'nın farklı sıcaklıklardaki KMK değerlerine ulaşılmıştır. Bu değerler Tablo 4.9.3 de verilmiştir.

Tablo 4.9.3. 16-3OH-16'nın viskozite ölçümleriyle bulunan KMK değerlerinin sıcaklıkla değişimi

Sıcaklık	KMK (M)
40^{o}C	1.80 X 10^{-4}M
45^{o}C	1.85 X 10^{-4}M
50^{o}C	1.87 X 10^{-4}M
55^{o}C	1.92 X 10^{-4}M
60^{o}C	1.98 X 10^{-4}M

CTAB için Ubbelohde viskozimetresi kullanılarak ölçülen Efflux zamanları değerleri aletsel viskozite hatası çıkarılarak Tablo 4.9.4 de verildi. Tablodaki değerler daha sonra Ubbelohde'nin üzerinde yazılı katsayı olan 0,004976 değeri ile çarpıldı ve mutlak viskozitesi bulundu. Bulunan değerler suyun mutlak viskozitesine bölünerek bağıl viskozite değerleri bulundu. Bu değerler Tablo 4.9.5 de verilmiştir.

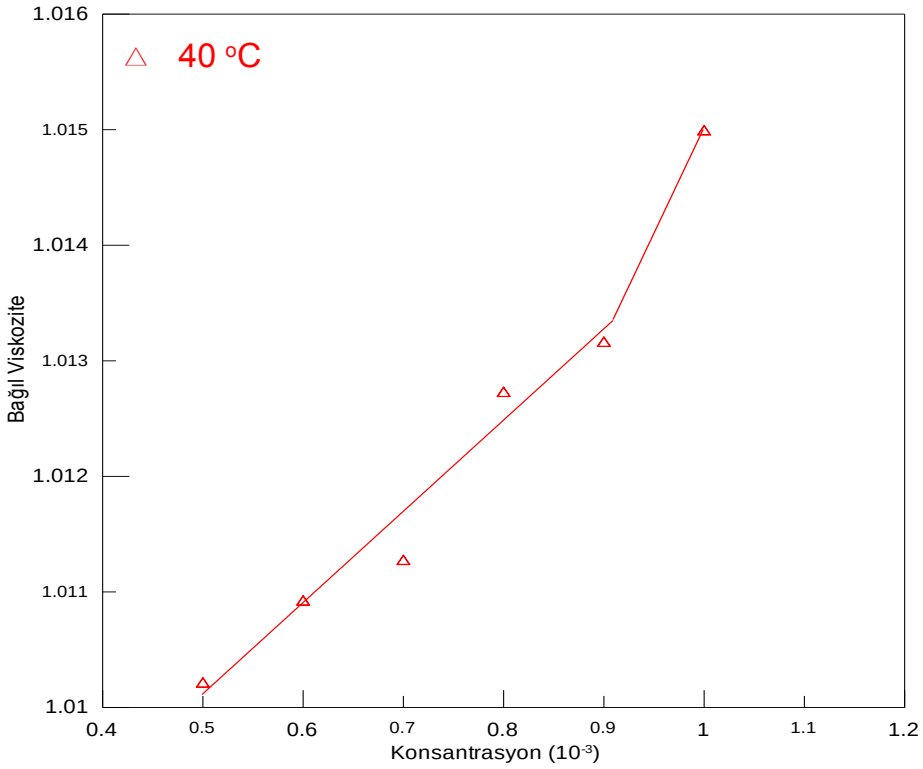
Tablo 4.9.4. CTAB farklı sıcaklıklardaki ölçülen Efflux zamanları

Konsantrasyon(mmol)	40 ^{o}C	45 ^{o}C	50 ^{o}C
0,1	136,06	124,02	112,47
0,5	136,46	124,22	113,67
0,6	136,50	124,30	114,27
0,7	137,20	125,00	115,17
0,8	136,77	125,01	114,77
0.9	137,03	125,06	114,58
1	137,89	125,90	115,87
2	139,44	127,10	117,90

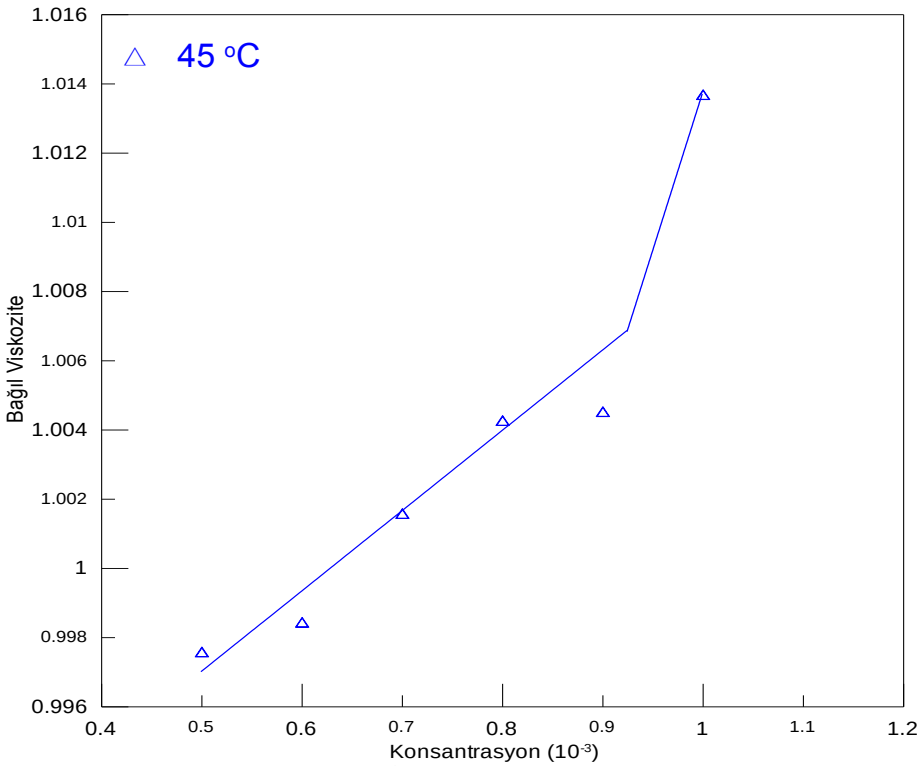
Tablo 4.9.5. CTAB'nin farklı sıcaklıklardaki hesaplanan bağıl viskozite değerleri

Konsantrasyon(mmol)	40 ^{o}C	45 ^{o}C	50 ^{o}C
0.1	1,0090	0,9985	0,9790
0.5	1,0102	0,9976	0,9899
0.6	1,0109	0,9984	0,9935
0.7	1,0111	0,9986	0,9958
0.8	1,0127	1,0042	0,9999
0.9	1,0180	1,0070	1,0015
1	1,0220	1,0127	1,0109
2	1,0297	1,0179	1,0341

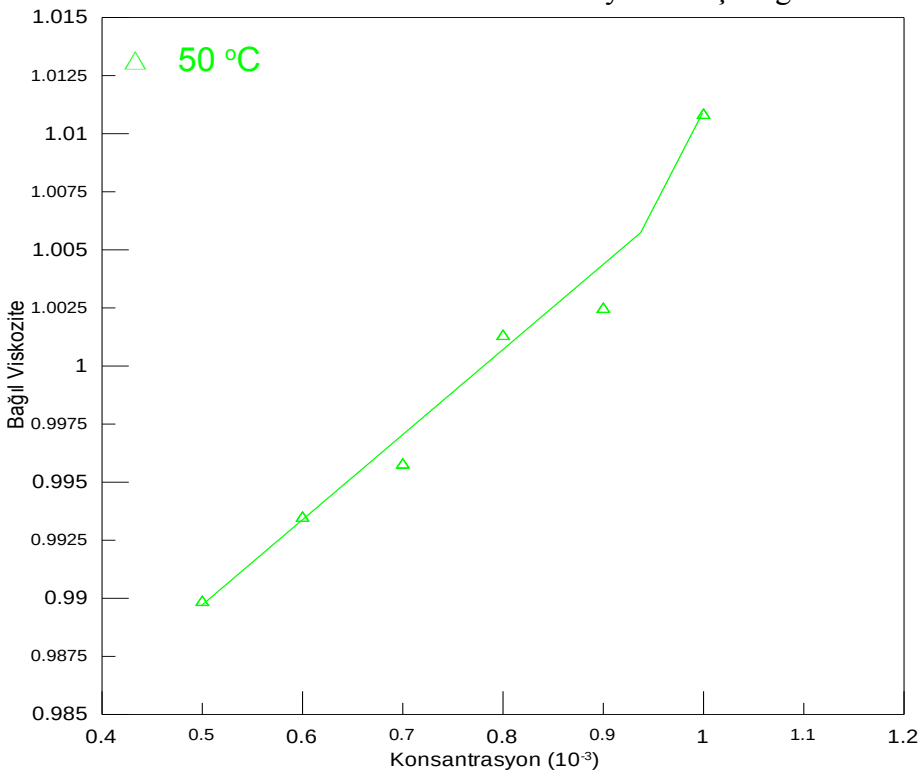
Verilen değerlerden yola çıkılarak farklı sıcaklıklarda çizilen konsantrasyona bağlı viskozite grafikleri Şekil 4.9.6-8 de verilmiştir.



ŞEKİL 4.9.6. CTAB molekülünün 40 ^{o}C de konsantrasyona karşı bağıl viskozite grafiği



ŞEKİL 4.9.7. CTAB molekülünün 45 ^{o}C de konsantrasyona karşı bağıl viskozite grafiği



ŞEKİL 4.9.8. CTAB molekülünün 50 ^{o}C de konsantrasyona karşı bağıl viskozite grafiği

Bu grafiklerin kesim noktasından elde edilen konsantrasyon değerlerinden CTAB molekülünün farklı sıcaklıklardaki KMK değerlerine ulaşılmıştır. Bu değerler Tablo 4.9.6' de verilmiştir.

Tablo 4.9.6. CTAB'nin viskozite ölçümleriyle bulunan KMK değerlerinin sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık	KMK (M)
40^{o}C	9.10 X 10^{-4}M
45^{o}C	9.25 X 10^{-4}M
50^{o}C	9.38 X 10^{-4}M

Bu çalışmada saf gemini surfaktantın ve CTAB 'nin farklı yöntemlerle ve farklı sıcaklıklarda KMK değerleri ölçüldü. Bu ölçümlerin Tablo 4.9.7 -.8 de verilmiştir.

Tablo 4.9.7. Saf gemini surfaktanttın 40 ^{o}C'de dört farklı yöntemle bulunan KMK değerleri

Saf Gemini Surfaktant	**KMK Değerleri (M)**
İletkenlik Ölçümü	1.80 x 10^{-4}
Yüzey Gerilimi Ölçümü	1.79 x 10^{-4}
Ubbelohde Viskozite Ölçümü	1.80 x 10^{-4}
Floresans Ölçümü	1.92 x 10^{-4}

Tablo 4.9.8. CTAB'nin 40 ^{o} C'de üç farklı yöntemle bulunan KMK değerleri

CTAB	**KMK Değerleri (M)**
İletkenlik Ölçümü	9.25 x 10^{-4}
Yüzey Gerilimi Ölçümü	9.25 x 10^{-4}
Ubbelohde Viskozite Ölçümü	9.10 x 10^{-4}

4.10. Karışımların Hazırlanması

Birinci adımda Gemini surfaktant ve CTAB'nin saf hallerinin KMK değerleri farklı fizikokimyasal yöntemlerle bulundu. İkinci adımda ise saf gemini surfaktant ve CTAB'nin ikili farklı molar kesirlerdeki karışımları hazırlandı ve fizikokimyasal özelliklerini incelendi Bu oranlar 0.2/0.8 - 0.4/0.6 - 0.5/0.5 - 0.6/0.4 - 0.8/0.2'dır. Her bir karışım yine kendi içerisinde farklı konsantrasyon ve farklı sıcaklıklarda fizikokimyasal olarak çalışılmıştır. Bu çalışmalar bu bölümün alt başlıklarında incelenmiştir. Her bir karışımın farklı sıcaklıkta KMK değerleri bulunmaya çalışılmıştır. Spektrofotometrik yöntem ile KMK değerleri ve Krafft sıcaklıkları madde yetersizliğinden incelenememiştir.

4.10.1. Karışımların Konduktometre ile İletkenlikleri Bulunması

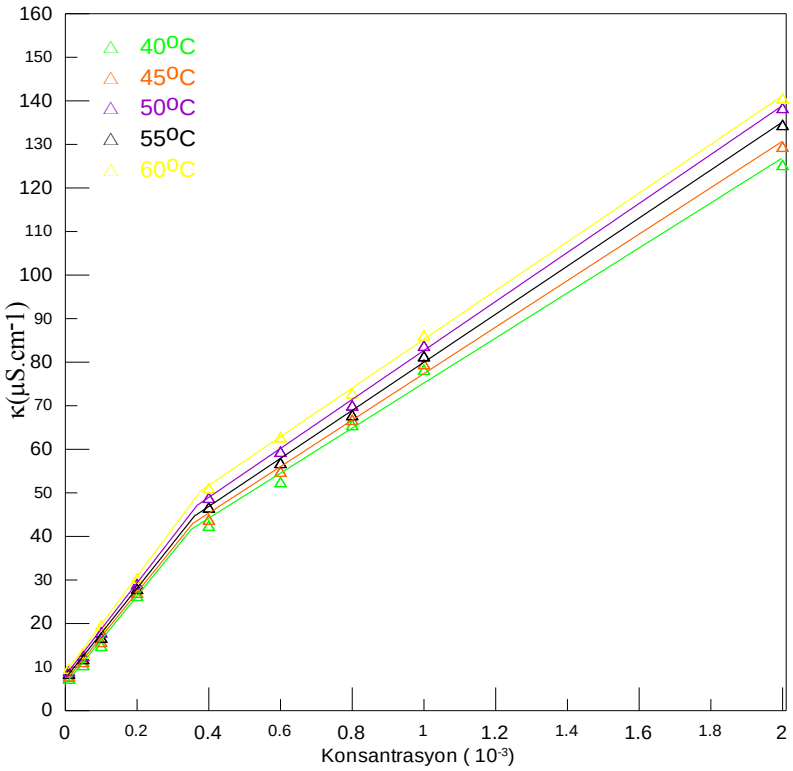
Hazırladığımız karışımların iletkenlikleri farklı sıcaklık ve konsantrasyonlarda ölçüldü. Bu ölçümlerimiz sırasıyla her bir karışım için verilmiştir.

0.2/0.8 [CTAB/ 16-30H-16] İçin Yapılan Ölçüm Ve Grafik

Tablo 4.10.1.1 de verildi. Bu ölçüm sonuçlarından çizilen grafiğimiz ise Şekil 4.10.1.1 de gösterilmiştir. Grafikten bulunan KMK değerleri tablo 4.10.1.2 de verilmiştir.

Tablo 4.10.1.1. Mol kesri 0.2/0.8 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0.01	7,4	7,9	8,5	9,1	9,7
0.05	10,5	11,2	11,9	12,6	13,2
0.1	14,9	15,8	16,8	18	19,6
0.2	26,4	27,1	28	29,1	30,4
0.4	42,5	43,9	46,7	48,9	51,1
0.6	52,5	54,9	56,9	59,5	62,8
0.8	65,6	66,8	67,9	70,1	72,9
1	78,3	79,6	81,4	83,8	86,2



Şekil 4.10.1.1. Mol kesri 0.2/0.8 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerlerinden çizilen konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği

Tablo 4.10.1.2. Mol kesri 0.2/0.8 olan karışımın KMK'sının sıcaklıkla değişimi.

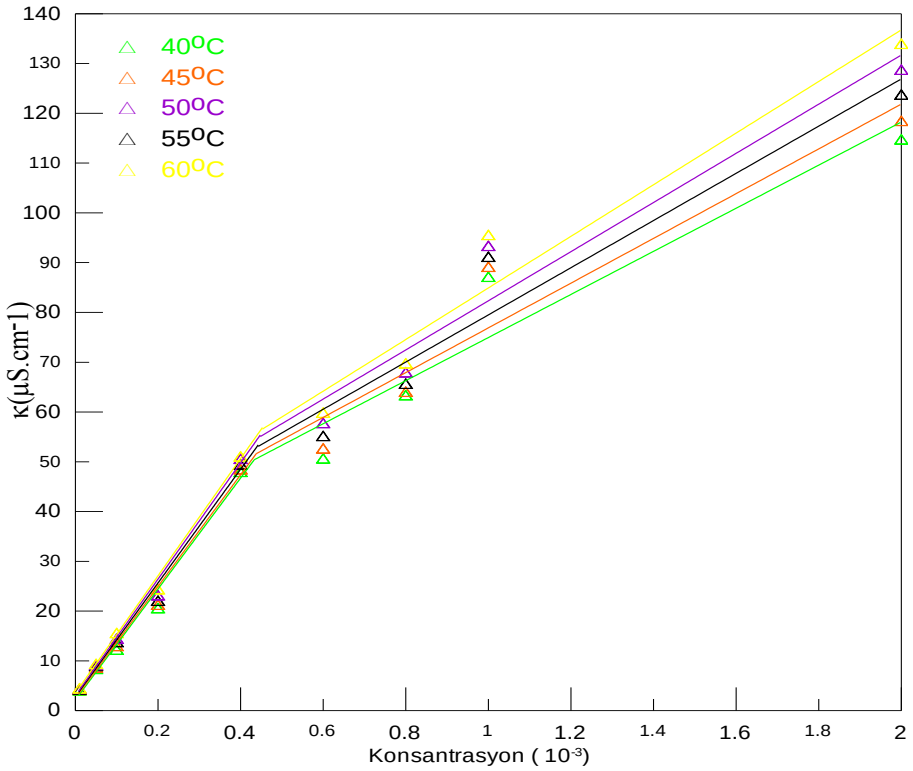
Sıcaklık	KMK
40 ^{o}C	2.90 x 10^{-4} M
45 ^{o}C	3.10 x 10^{-4} M
50 ^{o}C	3.25 x 10^{-4} M
55 ^{o}C	3.30 x 10^{-4} M
60 ^{o}C	3.40 x 10^{-4} M

0.4/0.6 [CTAB/ 16-30H-16] İçin Yapılan Ölçüm Ve Grafik

Tablo 4.10.1.3 de verildi. Bu ölçüm sonuçlarından çizilen grafiğimiz ise Şekil 4.10.1.2 de gösterilmiştir. Grafikten bulunan KMK değerleri tablo 4.10.1.4 de verilmiştir.

Tablo 4.10.1.3. Mol kesri 0.4/0.6 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40^{o}C	45^{o}C	50^{o}C	55^{o}C	60^{o}C
0.01	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5
0.05	8,4	8,7	9	9,2	9,4
0.1	12,3	13	13,8	14,5	15,6
0.2	20,6	21,3	22,1	23,2	24,4
0.4	48	48,5	49,5	50,6	51,1
0.6	50,7	52,7	55,2	57,8	59,9
0.8	63,4	64,1	65,7	68	69,8
1	87,2	89,2	91,2	93,4	95,6
2	114,8	118,5	123,8	128,8	134



Şekil 4.10.1.2. Mol kesri 0.4/0.6 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerlerinden çizilen konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği

Tablo 4.10.1.4. Mol kesri 0.4/0.6 olan karışımın KMK'sının sıcaklıkla değişimi.

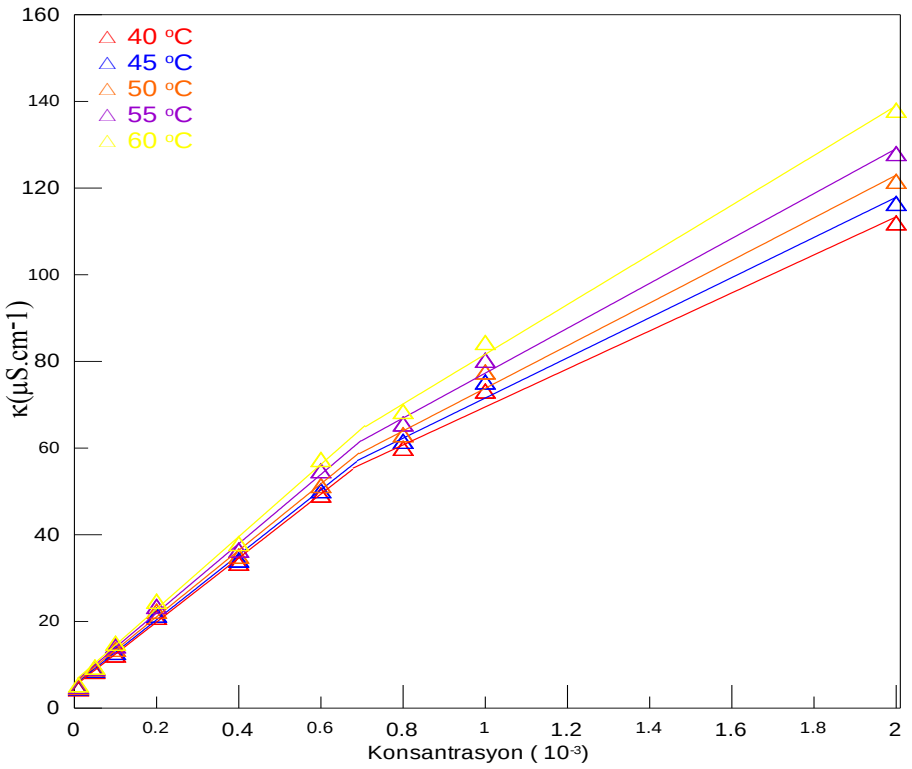
Sıcaklık	KMK
40 °C	4.35×10^{-4} M
45 °C	4.40×10^{-4} M
50 °C	4.45×10^{-4} M
55 °C	4.50×10^{-4} M
60 °C	4.55×10^{-4} M

0.5/0.5[CTAB/ 16-30H-16] İçin Yapılan Ölçüm Ve Grafik

Tablo 4.10.1.5 de verildi. Bu ölçüm sonuçlarından çizilen grafiğimiz ise Şekil 4.10.1.3 de gösterilmiştir. Grafikten bulunan KMK değerleri tablo 4.10.1.6 de verilmiştir.

Tablo 4.10.1.5. Mol kesri 0.5/0.5 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40^{o}C	45^{o}C	50^{o}C	55^{o}C	60^{o}C
0.01	4,5	4,7	4,9	5,1	5,4
0.05	8,5	8,8	9,1	9,3	9,5
0.1	12,3	12,9	13,6	14,4	15
0.2	21	21,5	22,4	23,5	24,7
0.4	33,5	34,2	35,1	36,5	38
0.6	49,2	50,2	51,4	54,8	57,4
0.8	60	61,6	63,1	65,6	68,5
1	73,2	75,3	77,6	80,3	84,4
2	112	116,5	121,6	128	138



Şekil 4.10.1.3. Mol kesri 0.5/0.5 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerlerinden çizilen konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği

Tablo 4.10.1.6. Mol kesri 0.5/0.5 olan karışımın KMK'sının sıcaklıkla değişimi.

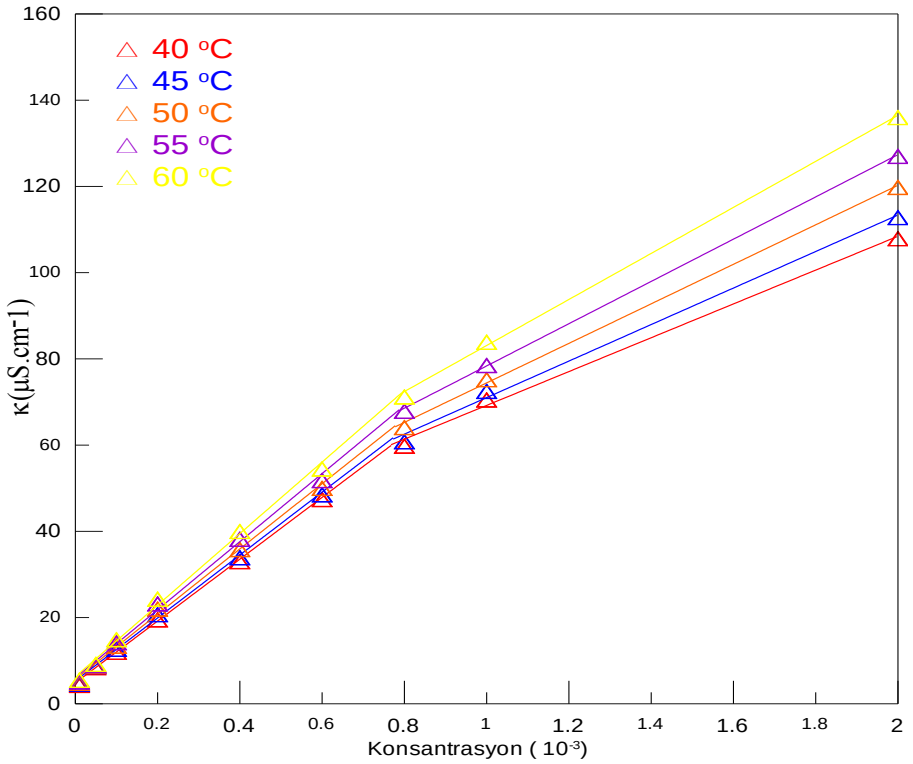
Sıcaklık	KMK
40 ^{o}C	6.80 x 10^{-4} M
45 ^{o}C	6.90 x 10^{-4} M
50 ^{o}C	6.95 x 10^{-4} M
55 ^{o}C	7,00 x 10^{-4} M
60 ^{o}C	7.10 x 10^{-4} M

0.6/0.4 [CTAB/ 16-30H-16] İçin Yapılan Ölçüm Ve Grafik

Tablo 4.10.1.7 de verildi. Bu ölçüm sonuçlarından çizilen grafiğimiz ise Şekil 4.10.1.4 de gösterilmiştir. Grafikten bulunan KMK değerleri tablo 4.10.1.8de verilmiştir.

Tablo 4.10.1.7. Mol kesri 0.6/0.4 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40^{o}C	45^{o}C	50^{o}C	55^{o}C	60^{o}C
0.01	4,3	4,6	4,8	5,1	5,5
0.05	8,4	8,7	8,8	8,9	9,2
0.1	12	12,7	13,4	14,2	14,9
0.2	19,5	20,7	22	23,2	24,3
0.4	33	33,9	35,8	38,2	40
0.6	47,4	48,5	50	51,8	54,5
0.8	59,8	60,8	64,1	67,9	71,2
1	70,5	72,5	75,2	78,5	83,9
2	107,9	112,8	119,8	127	136



Şekil 4.10.1.4. Mol kesri 0.6/0.4 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerlerinden çizilen konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği

Tablo 4.10.1.8. Mol kesri 0.6/0.4 olan karışımın KMK'sının sıcaklıkla değişimi.

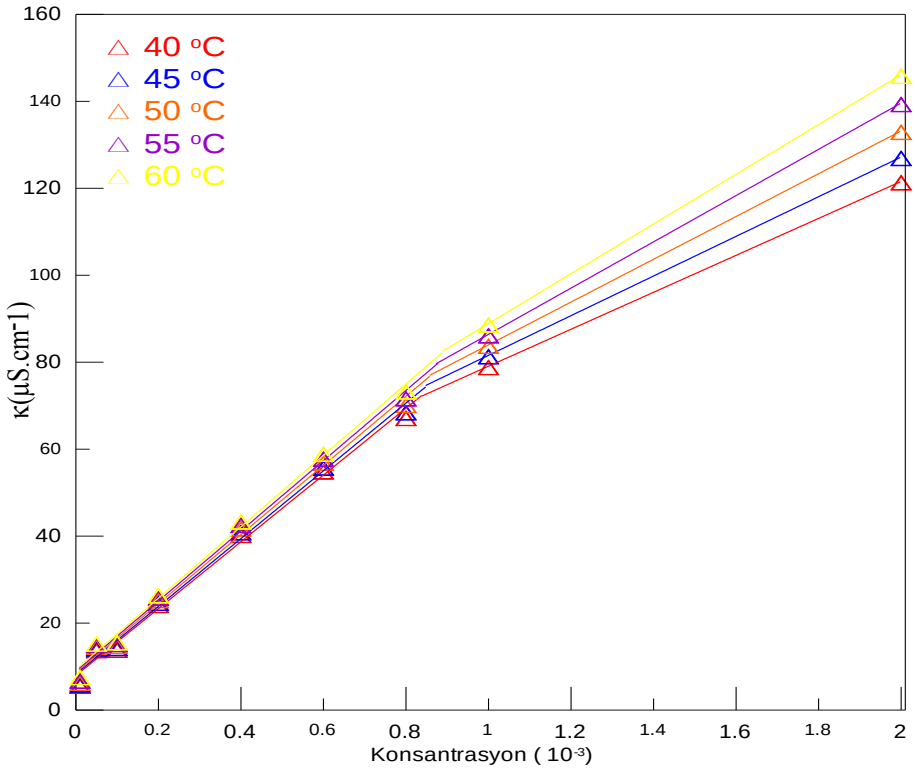
Sıcaklık	KMK
40 °C	7.70 x 10^{-4} M
45 °C	7.75 x 10^{-4} M
50 °C	7.80 x 10^{-4} M
55 °C	7.90 x 10^{-4} M
60 °C	7.95 x 10^{-4} M

0.8/0.2 [CTAB/ 16-30H-16] İçin Yapılan Ölçüm Ve Grafik

Tablo 4.10.1.9 de verildi. Bu ölçüm sonuçlarından çizilen grafiğimiz ise Şekil 4.10.1.5 de gösterilmiştir. Grafikten bulunan KMK değerleri Tablo 4.10.1.10 'da verilmiştir.

Tablo 4.10.1.9. Mol kesri 0.8/0.2 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0.01	5,5	5,8	6,2	6,7	7,5
0.05	13,7	14,1	14,5	14,9	15,2
0.1	13,8	14,2	14,7	15,1	15,5
0.2	24,1	24,6	25,2	25,8	26,3
0.4	40,2	40,8	41,7	42,5	43,3
0.6	54,8	55,7	56,8	57,7	58,9
0.8	67,1	68,4	70,1	71,6	73,2
1	78,8	81,3	83,7	86,1	88,6
2	121,3	126,9	132,9	139,3	145,8



Şekil 4.10.1.5. Mol kesri 0.8/0.2 olan karışımın farklı sıcaklıklarda ölçülmüş iletkenlik değerlerinden çizilen konsantrasyona karşı iletkenlik grafiği

Tablo 4.10.1.10. Mol kesri 0.8/0.2 olan karışımın KMK'sının sıcaklıkla değişimi.

Sıcaklık	KMK
40 °C	8.40 x 10^{-4} M
45 °C	8.50 x 10^{-4} M
50 °C	8.60 x 10^{-4} M
55 °C	8.75 x 10^{-4} M
60 °C	8.90 x 10^{-4} M

Bu karışımlarının çizilen grafiklerinden farklı sıcaklıklardaki KMK değerleri bulundu ayrıca grafiklerin eğimlerinden iyonizasyon dereceleri bulundu. Bölüm 2.3.4.2'de verilen denklemlerden bu karışımların termodinamik fonksiyonları hesaplandı ve Tablo 4.10.1.11.'de verildi. Ayrıca iki surfaktant arasındaki etkileşimi belirten etkileşim parametresi β değerleri Tablo 4.10.1.12'de verildi.

Tablo 4.10.1.11. Karışımların grafiklerden hesaplanan değerleri

Karışım Yüzdesi	Sıcaklık (K)	KMK(M)	İyonizasyon Derecesi(α)	ΔG^{o}_{mic} (kJ mol^{-1})	$\Delta G^{o}_{mic;tail}$ (kJ mol^{-1})	$-\Delta H^{o}_{mic}$ (kJ mol^{-1})	ΔS^{o}_{mic} (kJ $mol^{-1}K^{-1}$)
0.0	**313**	1.80 X 10^{-4}M	0,6745	-54,12	-27,06	86,06	-0,102
	318	1.81 X 10^{-4}M	0,6204	-58,56	-29,28	89,00	-0,096
	323	1.83X 10^{-4}M	0,5485	-64,26	-32,13	91,98	-0,086
	328	1.84 X 10^{-4}M	0,5324	-66,33	-33,17	94,88	-0,087
	333	1.85 X 10^{-4}M	0,5140	-68,51	-34,26	97,72	-0,088
0.2	**313**	2.90 X 10^{-4}M	0,5117	-61,52	-30,76	23,45	0,122
	318	3.10 X 10^{-4}M	0,5235	-61,69	-30,84	24,13	0,118
	323	3.25X 10^{-4}M	0,5327	-61,99	-31,00	24,83	0,115
	328	3.30 X 10^{-4}M	0,5285	-63,16	-31,58	25,60	0,115
	333	3.40 X 10^{-4}M	0,5141	-64,99	-32,50	26,43	0,116
0.4	**313**	4.35 X 10^{-4}M	0,3868	-68,12	-34,06	28,69	0,126
	318	4.40 X 10^{-4}M	0,4007	-68,28	-34,14	29,53	0,122
	323	4.45X 10^{-4}M	0,4149	-68,39	-34,19	30,39	0,118
	328	4.50 X 10^{-4}M	0,4225	-68,90	-34,45	31,28	0,115
	333	4.55 X 10^{-4}M	0,3868	-68,73	-34,37	32,14	0,110
0.5	**313**	6.80 X 10^{-4}M	0,5938	-53,34	-26,67	43,13	0,033
	318	6.90 X 10^{-4}M	0,6179	-52,69	-26,34	44,39	0,026
	323	6.95X 10^{-4}M	0,6410	-52,08	-26,04	45,68	0,020
	328	7.00 X 10^{-4}M	0,6482	-52,41	-26,21	47,06	0,016
	333	7.10 X 10^{-4}M	0,6877	-50,68	-25,34	48,30	0,007
0.6	**313**	7.70 X 10^{-4}M	0,5467	-55,50	-27,75	45,21	0,033
	318	7.75 X 10^{-4}M	0,5805	-54,36	-27,18	46,55	0,025
	323	7.80X 10^{-4}M	0,6060	-53,65	-26,83	47,92	0,018
	328	7.90 X 10^{-4}M	0,6208	-53,52	-26,76	49,32	0,013
	333	7.95 X 10^{-4}M	0,6435	-52,90	-26,45	50,74	0,006
0.8	**313**	8.40 X 10^{-4}M	0,5534	-54,68	-27,34	69,64	-0,048
	318	8.50 X 10^{-4}M	0,5851	-53,64	-26,82	71,66	-0,057
	323	8.60X 10^{-4}M	0,6189	-52,41	-26,21	73,69	-0,066
	328	8.75 X 10^{-4}M	0,6591	-50,72	-25,36	75,67	-0,076
	333	8.90 X 10^{-4}M	0,6967	-49,11	-24,56	77,68	-0,086
1.0	**313**	9.25 X 10^{-4}M	0,3954	-45,94	-45,94	106,40	-0,193
	318	9,3 X 10^{-4}M	0,4540	-44,95	-44,95	109,60	-0,203
	323	9,4 X 10^{-4}M	0,5056	-44,09	-44,09	112,82	-0,213
	328	9,5 X 10^{-4}M	0,5675	-42,88	-42,88	116,04	-0,223
	333	9,55 X 10^{-4}M	0,6270	-41,70	-41,70	119,36	-0,233

Tablo 4.10.1.12. Karışımların grafiklerden hesaplanan değerleri

Sıcaklık	Karışım(A)	KMK(M)	İdeal KMK (M)	X_1	B	Bort
313K	**0.0**	**1.80 x10^{-4}**	**1.80 x10^{-4}**	**-**	**-**	**0,1337**
	0.2	**2.90 x10^{-4}**	**2.15 x10^{-4}**	**0,0345**	**0,3200**	
	0.4	**4.30 x10^{-4}**	**2.66 x10^{-4}**	**0,1030**	**0,1310**	
	0.5	**6.80 x10^{-4}**	**3.01 x10^{-4}**	**0,1540**	**0,0793**	
	0.6	**7.70 x10^{-4}**	**3.48 x10^{-4}**	**0,2160**	**0,0682**	
	0.8	**8.40 x10^{-4}**	**5.06 x10^{-4}**	**0,4270**	**0,0700**	
	1	**9.25 x10^{-4}**	**9.25 x10^{-4}**	**-**	**-**	
318K	**0.0**	**1.81 x10^{-4}**	**1,81 x10^{-4}**	**-**	**-**	**0,1272**
	0.2	**3.10 x10^{-4}**	**2,16 x10^{-4}**	**0,0353**	**0,2940**	
	0.4	**4.40 x10^{-4}**	**2,67 x10^{-4}**	**0,1050**	**0,1130**	
	0.5	**6.90 x10^{-4}**	**3,03 x10^{-4}**	**0,1530**	**0,0876**	
	0.6	**7.75 x10^{-4}**	**3,50 x10^{-4}**	**0,2160**	**0,0695**	
	0.8	**8.50 x10^{-4}**	**5,09 x10^{-4}**	**0,4280**	**0,0717**	
	1	**9.30 x10^{-4}**	**9,30 x10^{-4}**	**-**	**-**	
323K	**0.0**	**1.83 x10^{-4}**	**1,83 x10^{-4}**	**-**	**-**	**0,1155**
	0.2	**3,25 x10^{-4}**	**2,18 x10^{-4}**	**0,0370**	**0,2440**	
	0.4	**4.45 x10^{-4}**	**2,70 x10^{-4}**	**0,1050**	**0,1150**	
	0.5	**6.95 x10^{-4}**	**3,06 x10^{-4}**	**0,1540**	**0,0794**	
	0.6	**7.80 x10^{-4}**	**3,54 x10^{-4}**	**0,2160**	**0,0720**	
	0.8	**8.60 x10^{-4}**	**5,14 x10^{-4}**	**0,4280**	**0,0673**	
	1	**9.40 x10^{-4}**	**9,40 x10^{-4}**	**-**	**-**	
328K	**0.0**	**1.84 x10^{-4}**	**1,84 x10^{-4}**	**-**	**-**	**0,1175**
	0.2	**3,30 x10^{-4}**	**2,19 x10^{-4}**	**0,0378**	**0,2420**	
	0.4	**4.50 x10^{-4}**	**2,72 x10^{-4}**	**0,1030**	**0,1300**	
	0.5	**7,00 x10^{-4}**	**3,08 x10^{-4}**	**0,1530**	**0,0814**	
	0.6	**7.90 x10^{-4}**	**3,56 x10^{-4}**	**0,2160**	**0,0665**	
	0.8	**8.75 x10^{-4}**	**5,18 x10^{-4}**	**0,4270**	**0,0674**	
	1	**9.50 x10^{-4}**	**9,50 x10^{-4}**	**-**	**-**	
333K	**0.0**	**1.85 x10^{-4}**	**1,85 x10^{-4}**	**-**	**-**	**0,1157**
	0.2	**3,40 x10^{-4}**	**2,21 x10^{-4}**	**0,0365**	**0,2410**	
	0.4	**4.55 x10^{-4}**	**2,73 x10^{-4}**	**0,1050**	**0,1110**	
	0.5	**7.10 x10^{-4}**	**3,10 x10^{-4}**	**0,1520**	**0,0896**	
	0.6	**7.95 x10^{-4}**	**3,58 x10^{-4}**	**0,2160**	**0,0678**	
	0.8	**8.90 x10^{-4}**	**5,21 x10^{-4}**	**0,4270**	**0,0692**	
	1	**9.55 x10^{-4}**	**9,55 x10^{-4}**	**-**	**-**	

4.10.2. Karışımların Yoğunlukları Bulunması

16-3OH-16 ve CTAB'den. Hazırlanan her karışımın yoğunlukları 40^{o}C-60^{o}C aralığında 5 farklı sıcaklıkta ve farklı konsantrasyonlarda ölçüldü. Bu ölçümler sırasıyla her bir karışım için ayrı ayrı Tablo 4.10.2.1-5 verildi.

0.8/0.2 İçin Yapılan Ölçüm Ve Grafik

Tablo 4.10.2.1. 0.2/0.8 oranındaki karışım çözeltisinin konsantrasyon ve sıcaklıkla yoğunluk değişimi.

Konsantrasyon (mmol)	40^{o}C	45^{o}C	50^{o}C	55^{o}C	60^{o}C
0,01	0,9881	0,9859	0,9835	0,9809	0,9782
0,05	0,9869	0,9889	0,9852	0,9799	0,9769
0,1	0,9923	0,9902	0,9880	0,9856	0,9825
0,2	0,9922	0,9902	0,9879	0,9850	0,9824
0,4	0,9919	0,9893	0,9861	0,9827	0,9783
0,6	0,9920	0,9887	0,9856	0,9817	0,9782
0,8	0,9922	0,9895	0,9858	0,9827	0,9797
1	0,9910	0,9867	0,9832	0,9795	0,9768
2	0,9920	0,9887	0,9852	0,9819	0,9788

Tablo 4.10.2.2. 0.4/0.6 oranındaki karışım çözeltisinin konsantrasyon ve sıcaklıkla yoğunluk değişimi

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0,01	0,9918	0,9895	0,9869	0,9835	0,9795
0,05	0,9903	0,9883	0,9861	0,9835	0,9802
0,1	0,9909	0,9882	0,9854	0,9809	0,9756
0,2	0,9923	0,9903	0,9881	0,9850	0,9825
0,4	0,9909	0,9879	0,9841	0,9804	0,9769
0,6	0,9916	0,9884	0,9854	0,9810	0,9770
0,8	0,9920	0,9898	0,9870	0,9820	0,9771
1	0,9910	0,9873	0,9842	0,9808	0,9764
2	0,9922	0,9894	0,9859	0,9821	0,9774

Tablo 4.10.2.3. 0.5/0.5 oranındaki karışım çözeltisinin konsantrasyon ve sıcaklıkla yoğunluk değişimi

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0,01	0,9923	0,9903	0,9875	0,9850	0,9817
0,05	0,9910	0,9878	0,9833	0,9791	0,9742
0,1	0,9914	0,9891	0,9857	0,9822	0,9775
0,2	0,9901	0,9878	0,9820	0,9782	0,9746
0,4	0,9883	0,9855	0,9820	0,9779	0,9743
0,6	0,9911	0,9880	0,9862	0,9825	0,9784
0,8	0,9918	0,9890	0,9852	0,9802	0,9758
1	0,9903	0,9878	0,9846	0,9809	0,9768
2	0,9915	0,9904	0,9877	0,9852	0,9819

Tablo 4.10.2.4. 0.6/0.4 oranındaki karışım çözeltisinin konsantrasyon ve sıcaklıkla yoğunluk değişimi

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0,01	0,9913	0,9878	0,9874	0,9847	0,9812
0,05	0,9922	0,9899	0,9871	0,9836	0,9801
0,1	0,9917	0,9876	0,9841	0,9803	0,9764
0,2	0,9907	0,9871	0,9832	0,9804	0,9785
0,4	0,9860	0,9830	0,9797	0,976	0,9722
0,6	0,9922	0,9897	0,9862	0,9825	0,9784
0,8	0,9889	0,9859	0,9827	0,9795	0,9754
1	0,9918	0,8891	0,9861	0,9830	0,9776
2	0,9922	0,9901	0,9872	0,9847	0,9780

Tablo 4.10.2.5. 0.8/0.2 oranındaki karışım çözeltisinin konsantrasyon ve sıcaklıkla yoğunluk değişimi

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0,01	0,9923	0,9901	0,9865	0,9829	0,9792
0,05	0,9923	0,9903	0,9878	0,9850	0,9820
0,1	0,9921	0,9897	0,9876	0,9847	0,9816
0,2	0,9919	0,9891	0,9857	0,9825	0,9783
0,4	0,9879	0,9844	0,9811	0,9780	0,9746
0,6	0,9923	0,9888	0,9853	0,9814	0,9783
0,8	0,990	0,9872	0,9843	0,9809	0,9738
1	0,9912	0,9878	0,9833	0,9784	0,9745
2	0,9918	0,9895	0,9865	0,9832	0,9795

4.10.3. Karışımların Densitometrik Yöntem ile Bulunan Yoğunluklarından Görünür Molar Hacimlerin Hesaplanması

16-3OH-16'nın görünen molar hacimlerini bulmak için yapılan hesaplamalar ikili karışımlar içinde yapıldı. Ölçülen yoğunluklarından faydalanarak, (3.3.8.1) deki formül kullanılarak farklı konsantrasyon ve farklı sıcaklıklar için bulunan değerler 4.10.3.1-5 de verildi. Ayrıca tüm karışımların KMK değerlerinde hesaplanan görünür molar hacim değerleri Tablo 4.10.3.6. da verilmiştir.

0.2/0.8 İkili Karışım İçin Hesaplanan Değerler

Tablo 4.10.3.1. 0.2/0.8 karışımın hesaplanan görünür molar hacim değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0,01	957,2	998,4	861,1	802,8	966,9
0,05	763,4	707,5	688,6	733,6	773,2
0,1	669,5	683,2	660,2	654,2	675,3
0,2	677,6	684,2	674,9	675,5	684,0
0,4	681,9	687,0	686,3	689,0	698,2
0,6	682,7	687,4	687,9	691,3	696,2
0,8	682,9	685,9	687,8	689,9	693,1
1	684,5	688,6	690,6	693,4	695,8
2	684,1	685,9	688,6	690,9	692,7

0.4/0.6 İkili Karışım İçin Hesaplanan Değerler

Tablo 4.10.3.2. 0.4/0.6 karışımın hesaplanan görünür molar hacim değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0,01	504,5	656,5	436,4	458,2	754,3
0,05	615,6	640,3	590,6	580,4	625,9
0,1	604,5	624,1	606,9	622,1	665,6
0,2	597,9	604,4	594,2	595,6	603,4
0,4	605,2	611,3	611,7	615,0	621,8
0,6	604,1	608,7	608,6	612,6	618,2
0,8	604,0	606,2	606,6	610,9	616,4
1	605,3	608,7	609,9	612,1	616,2
2	604,8	606,3	608,6	610,9	613,4

0.5/0.5 İkili Karışım İçin Hesaplanan Değerler

Tablo 4.10.3.3. 0.5/0.5 karışımın hesaplanan görünür molar hacim değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0,01	415,5	539,1	337,7	264,4	485,9
0,05	562,8	610,6	607,7	630,4	709,2
0,1	559,6	575,5	564,1	569,4	606,3
0,2	569,3	577,6	585,6	590,2	603,9
0,4	572,2	577,6	577,1	581,5	588,3
0,6	565,4	569,7	567,4	570,1	575,9
0,8	564,6	567,6	569,1	573,3	578,1
1	566,4	568,5	569,7	572,1	575,8
2	565,5	566,1	567,8	569,3	571,1

0.6/0.4 İkili Karışım İçin Hesaplanan Değerler

Tablo 4.10.3.4. 0.6/0.4 karışımın hesaplanan görünür molar hacim değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0,01	415,5	539,1	337,7	264,4	485,9
0,05	473,8	752,9	308,0	253,0	504,0
0,1	498,2	529,1	491,3	498,0	547,9
0,2	517,2	550,7	540,5	548,6	577,8
0,4	526,6	541,2	539,7	539,2	543,8
0,6	538,3	544,3	543,3	546,3	553,9
0,8	523,9	527,2	527,6	530,1	535,9
1	528,7	531,9	532,5	534,2	538,5
2	525,3	628,6	528,4	530,0	534,9

0.8/0.2 İkili Karışım İçin Hesaplanan Değerler

Tablo 4.10.3.5. 0.8/0.2 karışımın hesaplanan görünür molar hacim değerleri

Konsantrasyon (mmol)	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0,01	294,6	434,3	313,6	355,3	627,9
0,05	416,6	441,6	397,8	390,6	429,5
0,1	433,5	450,0	425,3	423,9	444,7
0,2	441,5	452,2	446,9	448,6	465,0
0,4	454,5	461,7	459,9	461,4	467,6
0,6	444,6	449,5	449,5	452,1	456,0
0,8	448,0	450,9	450,7	452,5	460,6
1	446,7	449,6	451,5	454,7	458,1
2	446,5	447,7	448,9	450,4	452,3

Tablo 4.10.3.6. Tüm karışımların KMK değerlerindeki hesaplanan görünür molar hacim değerleri

Madde Karışım Oranı	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
0.0	760,2	774,1	778,2	792,1	815,4
0.2	680,5	686,9	684,2	687,4	695,5
0.4	603,9	610,6	610,3	613,8	619,0
0.5	565,1	568,8	567,5	571,7	576,5
0.6	526,0	529,8	529,1	532,0	536,4
0.8	447,2	450,4	451,2	453,4	459,3
1.0	367,5	371,2	371,3	371,4	375,2

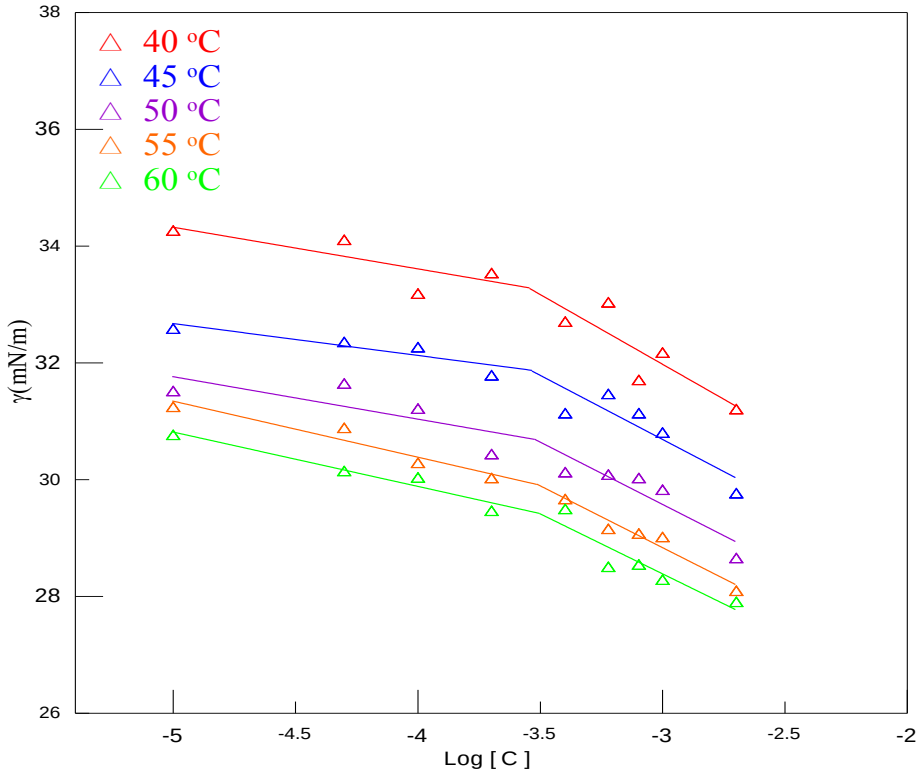
4.10.4. Karışımların Yüzey Gerilimi Ölçümleriyle KMK Değerlerinin Bulunması

Hazırlanan karışımların her bir sıcaklıkla ve farklı konsantrasyonlarda ölçülen yüzey gerilim değerleri Tablo 4.10.4- 5'e verildi. Bu verilerle Log[C] ye karşılık çizilen grafikler Şekil 4.10.4.1-5 'de verildi

0.2/0.8 İkili Karışım İçin Yüzey Gerilimi Değerleri

Tablo 4.10.4.1. 0.2/0.8 karışımın farklı konsantrasyon ve sıcaklıklardaki yüzey gerilimi değerleri

Log [C]	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
-5,0	34,27	32,59	31,52	31,25	30,77
-4,3	34,11	32,36	31,65	30,89	30,15
-4,0	33,19	32,27	31,22	30,29	30,04
-3,7	33,54	31,79	30,44	30,03	29,47
-3,4	32,71	31,14	30,13	29,67	29,5
-3,2	33,04	31,47	30,09	29,16	28,51
-3,1	31,71	31,14	30,03	29,08	28,55
-3,0	32,18	30,81	29,83	29,02	28,29
-2,7	31,21	29,77	28,66	28,1	27,91

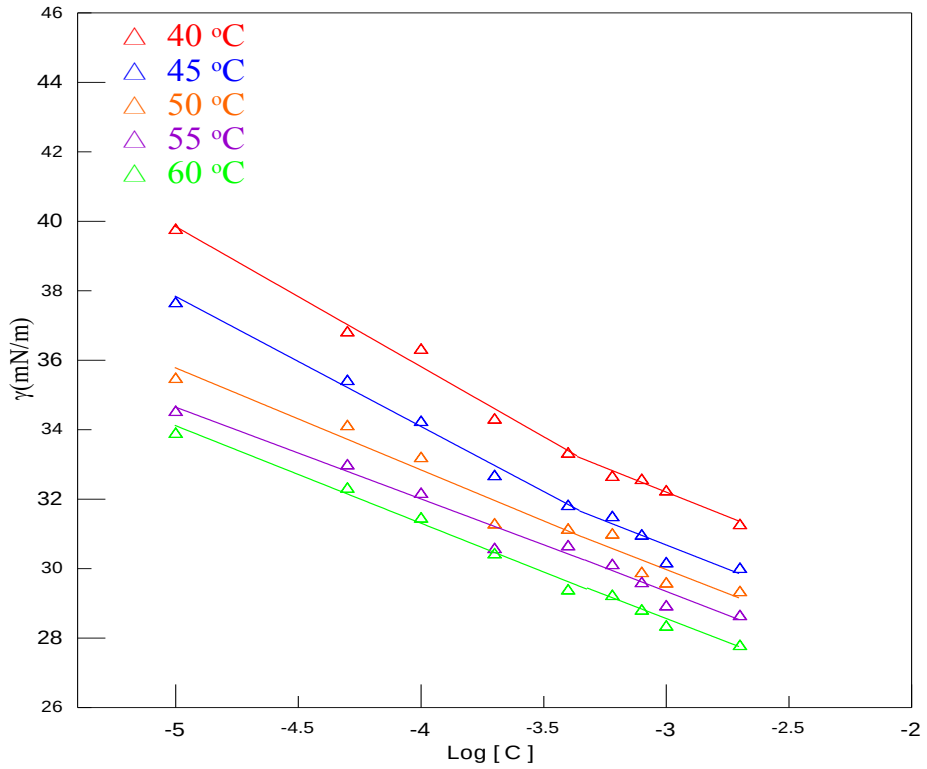


Şekil.4.10.4.1. 0.2/0.8 karışımın farklı sıcaklıklarda Log[C] ye karşılık çizilen yüzey gerilim değerleri

0.4/0.6 İkili Karışım İçin Yüzey Gerilimi Değerleri

Tablo 4.10.4.2. 0.4/0.6 karışımın farklı konsantrasyon ve sıcaklıklardaki yüzey gerilimi değerleri

Log [C]	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
-5,0	39,79	37,68	35,5	34,55	33,92
-4,3	36,84	35,44	34,14	33,01	32,34
-4,0	36,34	34,26	33,22	32,19	31,48
-3,7	34,33	32,7	31,31	30,6	30,45
-3,4	33,35	31,84	31,16	30,68	29,41
-3,2	32,68	31,52	31,02	30,14	29,25
-3,1	32,59	30,99	29,91	29,62	28,83
-3,0	32,26	30,19	29,61	28,95	28,37
-2,7	31,29	30,03	29,36	28,67	27,81

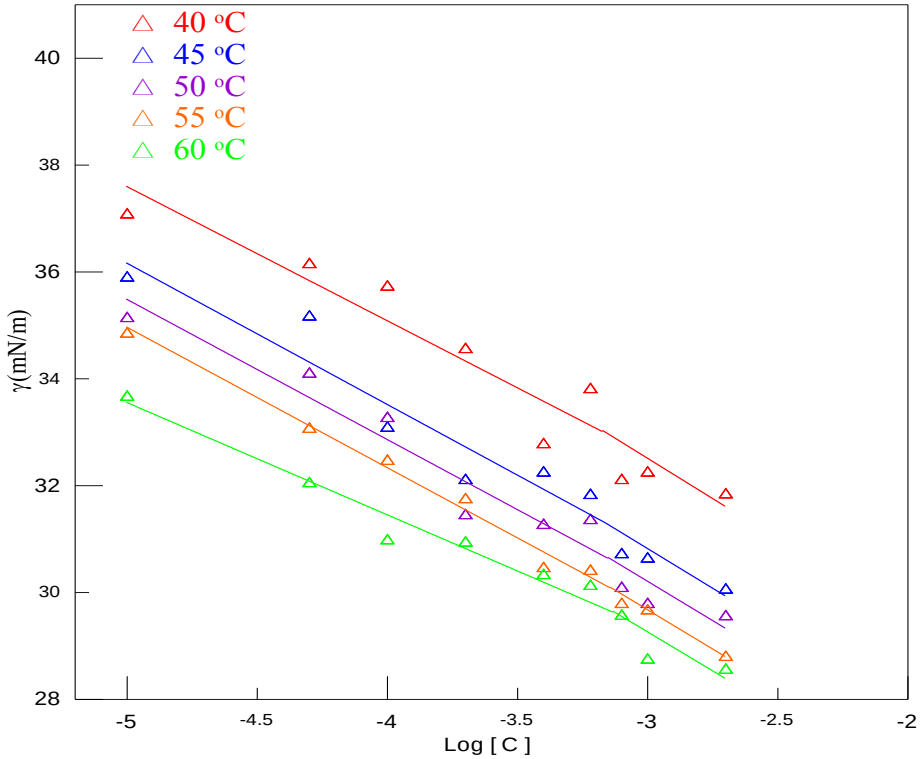


Şekil.4.10.4.2. 0.4/0.6 karışımın farklı sıcaklıklarda Log[C] ye karşılık çizilen yüzey gerilim değerleri

0.5/0.5 İkili Karışım İçin Yüzey Gerilimi Değerleri

Tablo 4.10.4.3. 0.5/0.5 karışımın farklı konsantrasyon ve sıcaklıklardaki yüzey gerilimi değerleri

Log [C]	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
-5,0	37,1	35,92	35,16	34,87	33,69
-4,3	36,17	35,19	34,12	33,09	32,07
-4,0	35,75	33,11	33,29	32,49	31
-3,7	34,58	32,13	31,47	31,77	30,96
-3,4	32,8	32,27	31,29	30,48	30,35
-3,2	33,83	31,85	31,38	30,43	30,15
-3,1	32,13	30,74	30,11	29,81	29,59
-3,0	32,27	30,66	29,81	29,69	28,77
-2,7	31,86	30,08	29,58	28,82	28,58

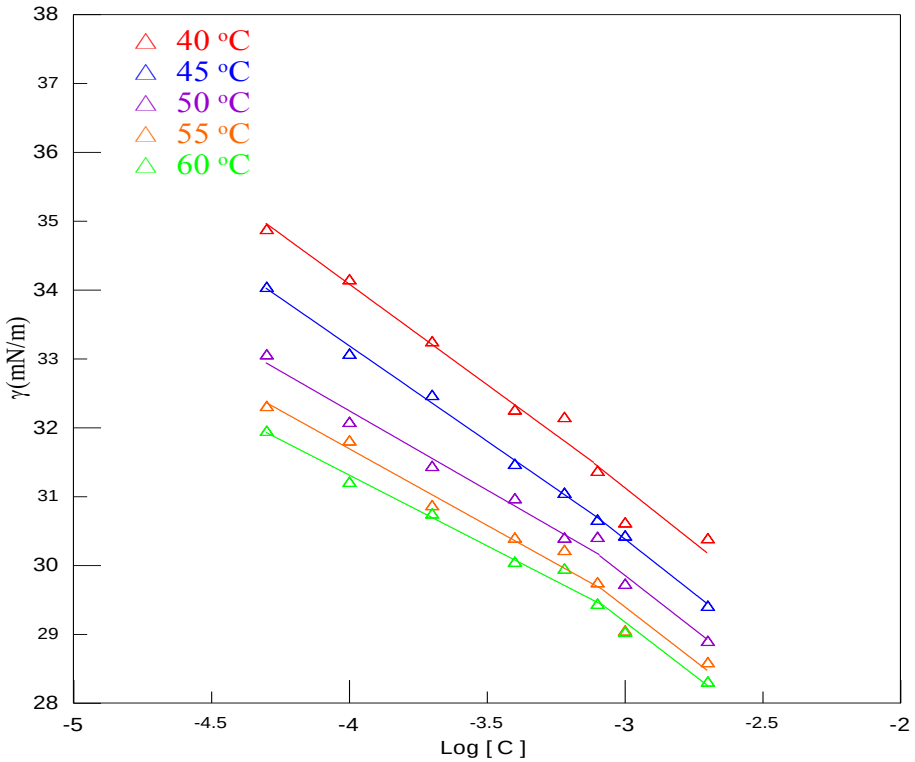


Şekil.4.10.4.3. 0.5/0.5 karışımın farklı sıcaklıklarda Log[C] ye karşılık çizilen yüzey gerilim değerleri

0.6/0.4 İkili Karışım İçin Yüzey Gerilimi Değerleri

Tablo 4.10.4.4. 0.6/0.4karışımın farklı konsantrasyon ve sıcaklıklardaki yüzey gerilimi değerleri

Log [C]	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
-5,0	34,89	34,05	33,07	32,32	31,96
-4,3	34,16	33,08	32,09	31,82	31,22
-4,0	33,26	32,48	31,45	30,88	30,76
-3,7	32,27	31,48	30,98	30,41	30,06
-3,4	32,16	31,06	30,41	30,23	29,96
-3,2	31,38	30,67	30,42	29,76	29,45
-3,1	30,63	30,44	29,74	29,06	29,04
-3,0	30,4	29,42	28,91	28,6	28,32
-2,7	35,89	34,75	33,07	32,32	31,96

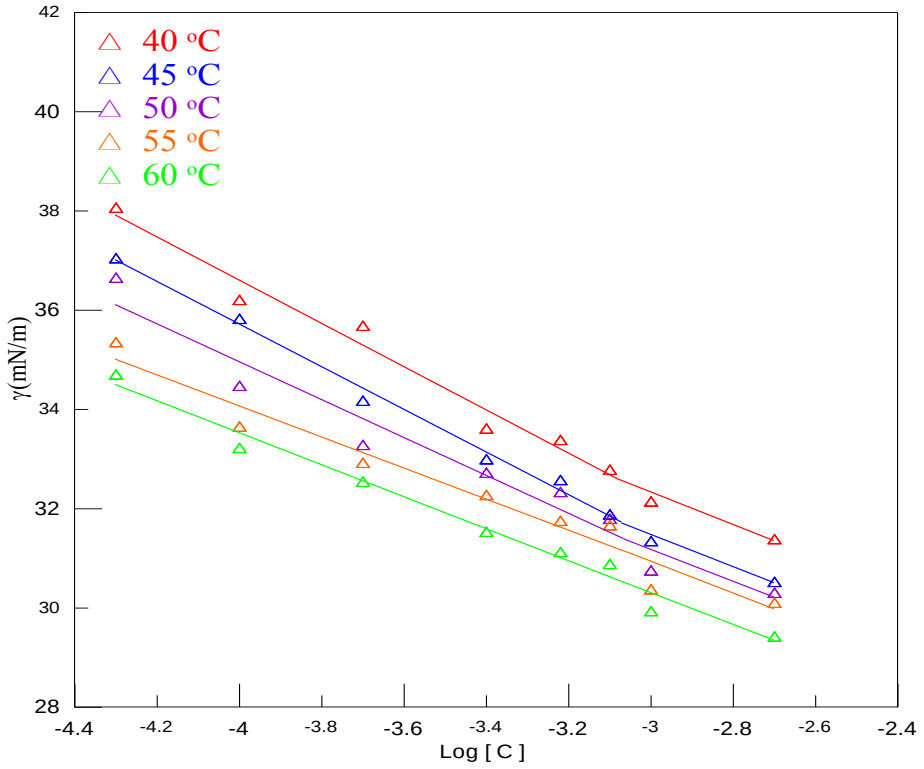


Şekil.4.10.4.4. 0.6/0.4 karışımın farklı sıcaklıklarda Log[C] ye karşılık çizilen yüzey gerilim değerleri

0.8/0.2 İkili Karışım İçin Yüzey Gerilimi Değerleri

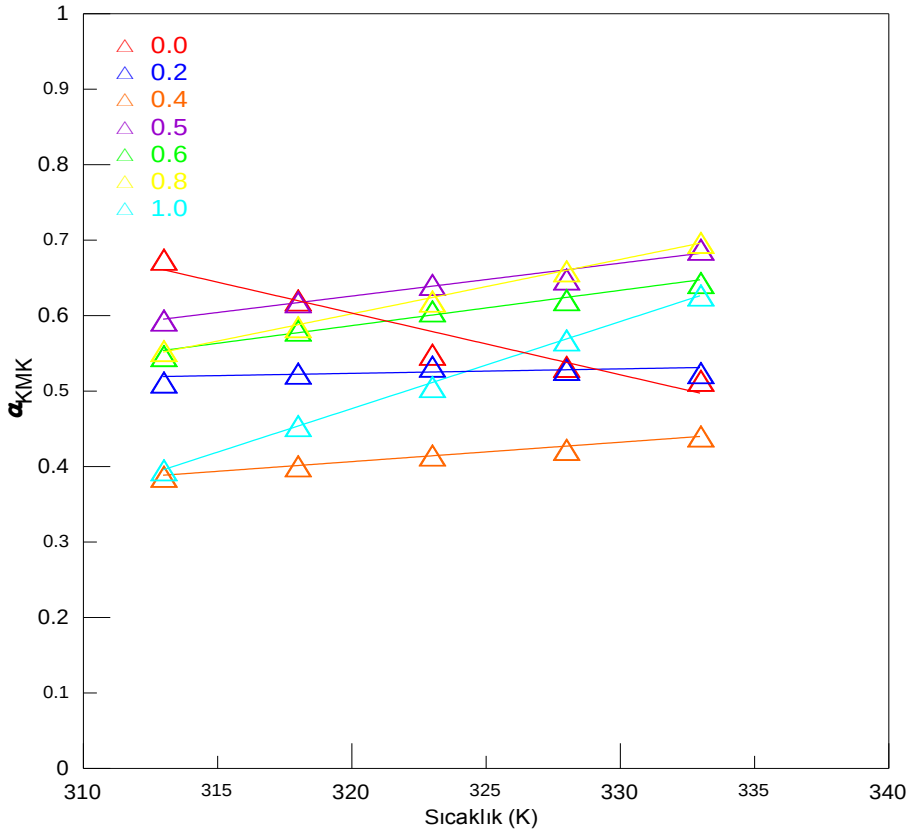
Tablo 4.10.4.5. 0.8/0.2karışımın farklı konsantrasyon ve sıcaklıklardaki yüzey gerilimi değerleri

Log [C]	40°C	45°C	50°C	55°C	60°C
-5,0	38,07	37,05	36,66	35,36	34,71
-4,3	36,21	35,83	34,48	33,66	33,23
-4,0	35,69	34,18	33,29	32,93	32,55
-3,7	33,62	33,00	32,73	32,28	31,54
-3,4	33,39	32,58	32,34	31,76	31,13
-3,2	32,79	31,89	31,8	31,67	30,89
-3,1	32,15	31,35	30,76	30,38	29,94
-3,0	31,39	30,53	30,31	30,11	29,43
-2,7	38,07	37,05	36,66	35,36	34,71

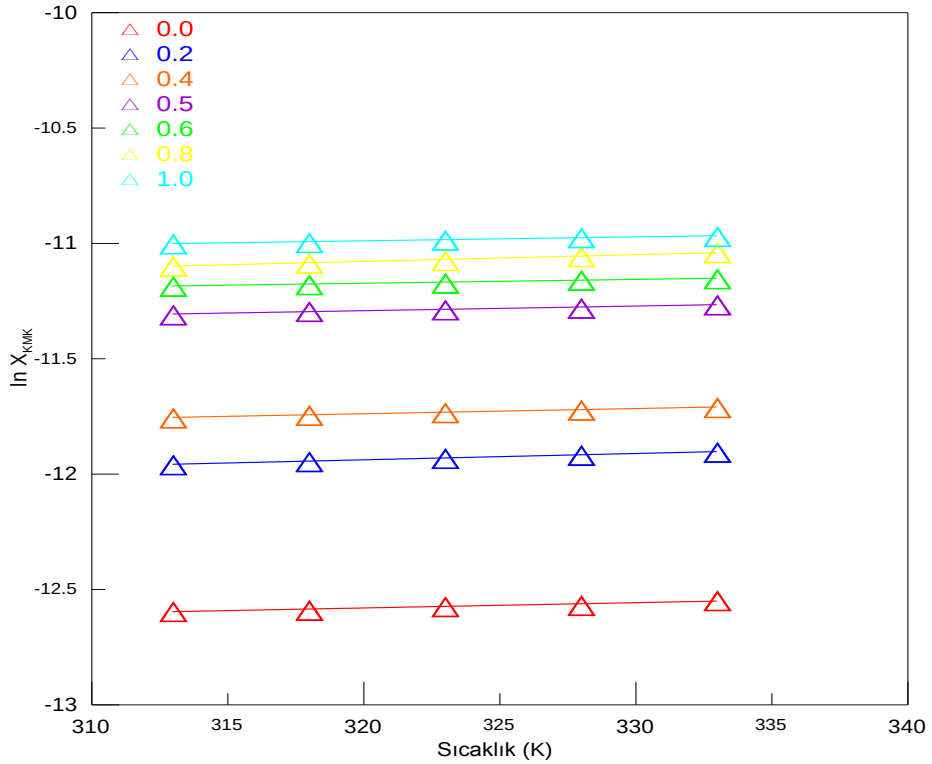


Şekil.4.10.4.5. 0.8/0.2 karışımın farklı sıcaklıklarda Log[C] ye karşılık çizilen yüzey gerilim değerleri

Saf Gemini surfaktantın ve CTAB'nin farklı sıcaklıklarda yüzey gerilim değerleri ölçülmüş ve bu değerlerden KMK değerleri Bölüm 4,7'de bulunmuştu. Karışımların KMK değerleri de yukarıda verilen beş farklı şekilden bulunmuştur. Bu bilgiler ışığında ve şekillerin eğiminden ayrıca Bölüm 2.3.4.2 ve Bölüm 2,7'de verdiğimiz formüller yardımıyla ve Tablo 4.10.1.11 de bulduğumuz değerler vasıtasıyla ve son olarak çizilen şekil 4.10.4.6 ve şekil 4.10.4.7 yardımıyla Tablo 4.10.4.6'de verilmiştir.



Şekil.4.10.4.6. Farklı oranlardaki karışımlarda α_{KMK}'nın sıcaklıkla değişimi



Şekil.4.10.4.7. Karışımın farklı sıcaklıklarda lnX_{KMK} ye karşılık çizilen sıcaklık grafiği

Tablo 4.10.4.6. Karışımların yüzey gerilim değerleri ile çizilen grafiklerinden elde edilen veriler ile hesaplanan KMK değerleri ve hesaplanan γ_o , $\gamma_{o\ KMK}$ pC_{20}, Π_{KMK} , Γ_{max}, A min. , ΔG^o_{ads} , ΔG^o_{mic} değerleri

	Sıcaklık T (K)	KMK (mmol)	γ_o (mNm^{-1})	$\gamma_{o\ KMK}$ (mNm^{-1})	pC_{20}	Π_{KMK} (m N/m)	$10^6\ \Gamma_{max}$ (mol/m^2)	$A_{min.}$ (nm^2)	$-\Delta G^o_{ads}$ (kj mol^{-1})	$-\Delta G^o_{mic}$ (kj mol^{-1})
	313.15	1,79	69.60	35.02	10,0	34,58	1,794	0,9258	66,79	86,06
	318.15	1,81	68.51	32.88	11,3	35,63	1,601	1,0370	66,75	89,00
0.0	323.15	1,84	67.91	31.63	11,5	36,28	1,568	1,0588	68,85	91,98
	328.15	1,86	66.84	30.73	12,0	36.11	1,465	1,1336	70,23	94,88
	333.15	1,90	66.24	29.64	12,4	36,6	1,427	1,1635	72,07	97,72
	313.15	2,88	69.60	32,17	10,3	37,43	1,993	0,8332	4,67	23,45
	318.15	2,95	68.51	30,86	11,1	37,65	1,802	0,9215	3,24	24,13
0.2	323.15	3,01	67.91	29,74	11,6	38,17	1,725	0,9627	2,70	24,83
	328.15	3,09	66.84	29,00	11,5	37,84	1,680	0,9884	3,08	25,60
	333.15	3,16	66.24	28,55	11,7	37,69	1,611	1,0308	3,04	26,43
	313.15	4,36	69.60	32,20	9,1	37,40	2,349	0,7069	12,77	28,69
	318.15	4,46	68.51	30,68	9,4	37,83	2,274	0,7302	12,90	29,53
0.4	323.15	4,57	67.91	29,97	9,5	37,94	2,223	0,7470	13,32	30,39
	328.15	4,67	66.84	29,34	9,4	37,50	2,173	0,7642	14,02	31,28
	333.15	4,78	66.24	28,56	9,5	37,68	2,135	0,7778	14,49	32,14
	313.15	6,76	69.60	32,52	8,6	37,08	2,515	0,6603	28,39	43,13
	318.15	6,91	68.51	30,83	8,9	37,68	2,438	0,6811	28,93	44,39
0.5	323.15	7,07	67.91	30,22	9,0	37,69	2,378	0,6983	29,83	45,68
	328.15	7,24	66.84	29,68	8,8	37,16	2,339	0,7100	31,17	47,06
	333.15	7,41	66.24	29,27	8,8	36,97	2,287	0,7261	32,13	48,30
	313.15	7,76	69.60	31,14	8,83	38,46	2,646	0,6276	30,68	45,21
	318.15	7,94	68.51	30,39	8,7	38,12	2,581	0,6434	31,78	46,55
0.6	323.15	8,12	67.91	29,87	8,8	38,04	2,517	0,6597	32,81	47,92
	328.15	8,31	66.84	29,41	8,6	37,43	2,460	0,6750	34,11	49,32
	333.15	8,51	66.24	29,19	8,5	37,05	2,413	0,6882	35,39	50,74
	313.15	8,41	69.60	37,78	8,28	31,82	2,733	0,6076	58,00	69,64
	318.15	8,51	68.51	36,72	8,2	31,79	2,666	0,6229	59,74	71,66
0.8	323.15	8,60	67.91	36,22	8,2	31,69	2,596	0,6397	61,48	73,69
	328.15	8,70	66.84	35,50	7,9	31,34	2,553	0,6504	63,39	75,67
	333.15	8,91	66.24	35,03	7,9	31,21	2,509	0,6618	65,24	77,68
	313.15	9,25	69.60	37.28	7,0	32,32	2,798	0,5934	94,85	106,40
	318.15	9,30	68.51	36.72	7,4	31,79	2,693	0,6167	97,80	109,60
1.0	323.15	9,40	67.91	36.22	7,5	31,69	2,636	0,6301	100,80	112,82
	328.15	9,50	66.84	35.50	7,6	31,34	2,573	0,6454	103,86	116,04
	333.15	9,55	66.24	35.03	7,8	31,21	2,520	0,6589	106,98	119,36

4.10.5. Karışımların Agregasyon Sayısı Hesaplaması

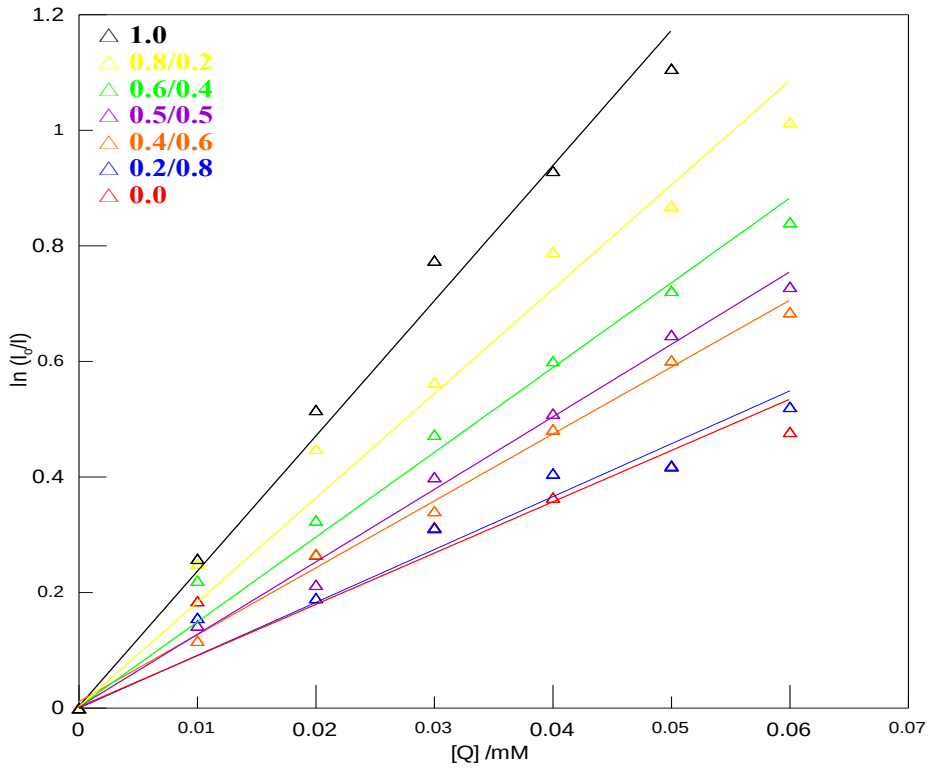
5 ayrı mol kesrinde ve 40 ^{o}C de farklı molar konsantrasyonlar da ikili surfaktant çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltiler 4,5mM konsantrasyonunda farklı quencher konsantrasyonlarına karşı spektrofotometre ile ölçüm alındı. Tablo 4.10.5.1 de karışımların ölçülen I değerleri ve Tablo 4.10.5.2 de ise In(I_o/I) değerleri verildi. Bu değerlerden çizilen grafik de Şekil 4.10.5.1 de verildi. Karışımların K_{sv} değerlerini bulduğumuz grafik Şekil 4.10.5.2 de verildi. Tablo 4.10.5.3 te ise agregasyon sayıları ve Ksv değerleri verildi.

Tablo 4.10.5.1. Karışımların 40 ^{o}C ölçülen I değerleri.

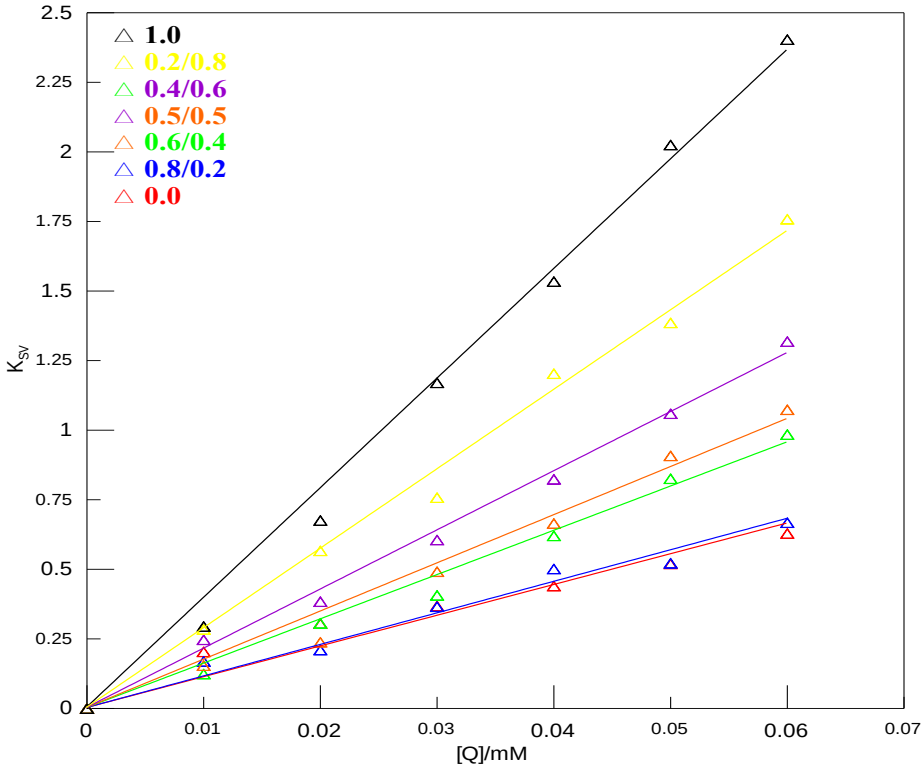
[Q] /M.10^{-3}	Absorbans Ölçümleri (I)				
	16-3OH-16:CTAB Oranları				
	0.2/0.8	0.4/0.6	0.5/0.5	0.6/0.4	0.8/0.2
0	212	256	283,9	333	325,2
0.01	181,3	227,8	246	267	253,2
0.02	175,2	196	229,3	240,6	207,6
0.03	155,2	182	190,3	207,4	185
0.04	141,2	158	170,5	182,6	147,6
0.05	139,3	140,2	148,8	161,7	136,3
0.06	127,1	129	136,9	143,6	117,9

Tablo 4.10.5.2. Karışımların 40 ^{o}C de ölçülen In(I_o/I) değerleri

[Q] /M.10^{-3}	Absorbans Ölçümleri In(I_o/I)				
	16-3OH-16:CTAB Oranları				
	0.2/0.8	0.4/0.6	0.5/0.5	0.6/0.4	0.8/0.2
0	0	0	0	0	0
0.01	0,1564	0,1167	0,1433	0,2209	0,2503
0.02	0,1907	0,2671	0,2136	0,3250	0,4488
0.03	0,3119	0,3412	0,4000	0,4735	0,5641
0.04	0,4064	0,4826	0,5099	0,6008	0,7899
0.05	0,4200	0,6021	0,6460	0,7224	0,8696
0.06	0,5216	0,6854	0,7294	0,8411	1,0146



Şekil.4.10.5.1. Karışımın 40 ^{o}C ln(I_o/I) ye karşılık çizilen Q grafiği



Şekil 4.10.5.2. Karışımın 40 ^{o}C de K_{sv} ye karşılık Q değerleri

Tablo 4.10.5.3. Karışımların 40 ^{o}C de hesaplanan agregasyon, K_{sv} ve D değerleri

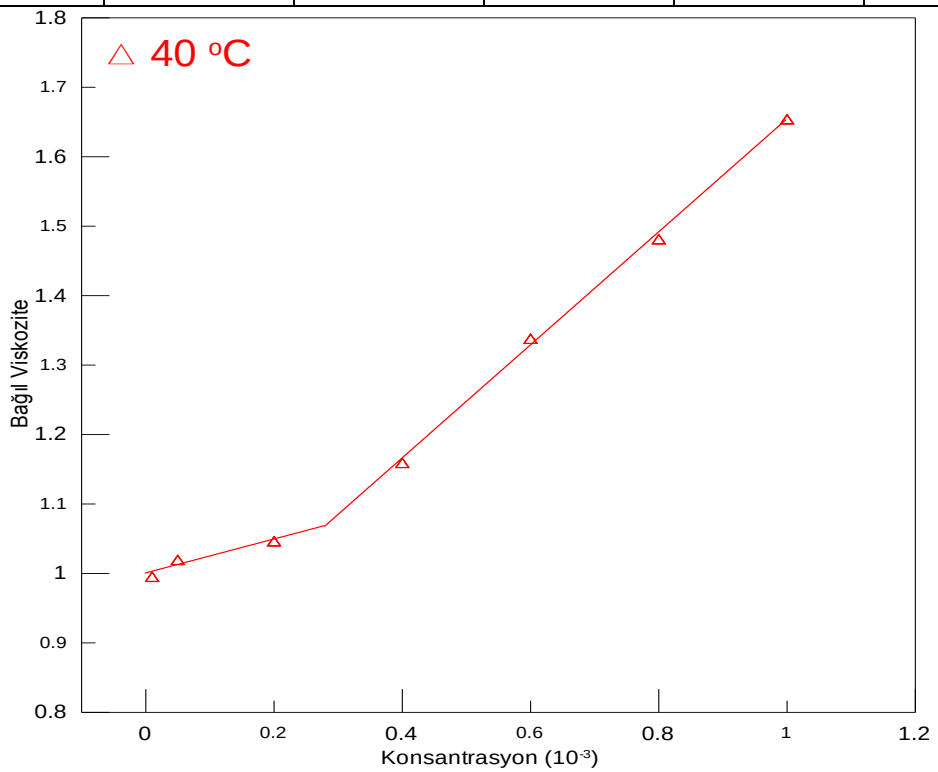
X MOL KESRİ	N_{agg}	N_{gem}	N_{CTAB}	$K_{sv}/10^5(M^{-1})$	I_1/I_3 (4.5 mM)	D Değerleri
0.0	38	38	0	1.104	1,062	4,6
0.2	39	31	8	1.133	1,065	4,8
0.4	47	19	28	1.590	1,076	5,7
0.5	48	24	24	1.730	1,079	5,9
0.6	55	33	22	2.124	1,091	6,9
0.8	66	53	13	2.855	1,114	8,7
1.0	84	0	84	3.988	1,125	9,6

4.10.6. Karışımların Bağıl Viskozite Değerlerinden KMK Hesaplaması

Karışımları hazırlanan maddelerin farklı sıcaklıklar için Efflux zamanları ölçüldü. Hesaplamaların suyun viskozitesine bölümü sonucu her bir karışımın bağıl viskozite değerleri Tablo 4.10.6.1-5 verildi ve her bir karışımın 40 ^{o}C için grafikleri şekil 4.10.6.1-5 çizildi.

Tablo 4.10.6.1. 0.2/0.8 karışımın farklı sıcaklık ve konsantrasyonda bağıl viskoziteleri

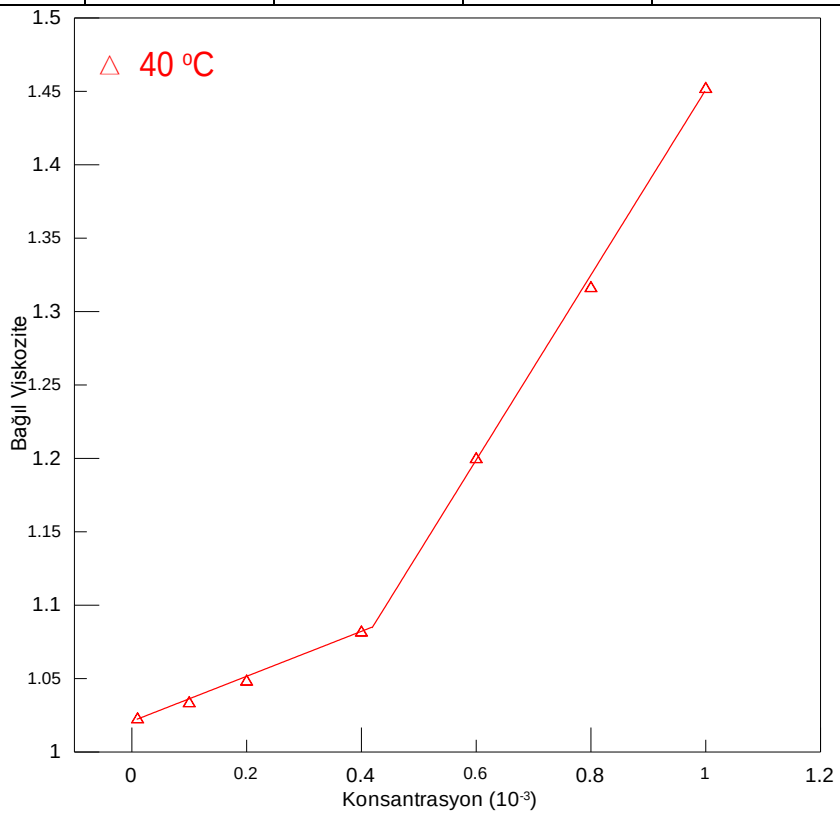
Konsantrasyon (mmol)	40 ^{o}C	45 ^{o}C	50 ^{o}C	55 ^{o}C	60 ^{o}C
0.01	0,9954	1,0052	1,0162	1,0146	1,0116
0.05	1,0196	0,7591	0,8557	0,9445	1,0242
0.1	1,0342	0,7728	0,8638	0,9523	1,0485
0.2	1,0234	0,7724	0,8490	0,9372	1,0300
0.4	1,1544	0,8519	0,8868	0,9452	1,0377
0.6	1,3382	0,9230	0,9452	0,9811	1,0397
0.8	1,4814	0,9580	0,9873	0,9934	1,0517
1	1,6542	1,0693	1,1077	1,0493	1,0551
2	2,1136	1,2790	1,3077	1,3031	1,1038



Şekil 4.10.6.1. 0.2/0.8 karışımın konsantrasyona karşı 40^{o}C' ta bağıl viskozite grafiği

Tablo 4.10.6.2. 0.4/0.6 karışımın farklı sıcaklık ve konsantrasyonda bağıl viskoziteleri

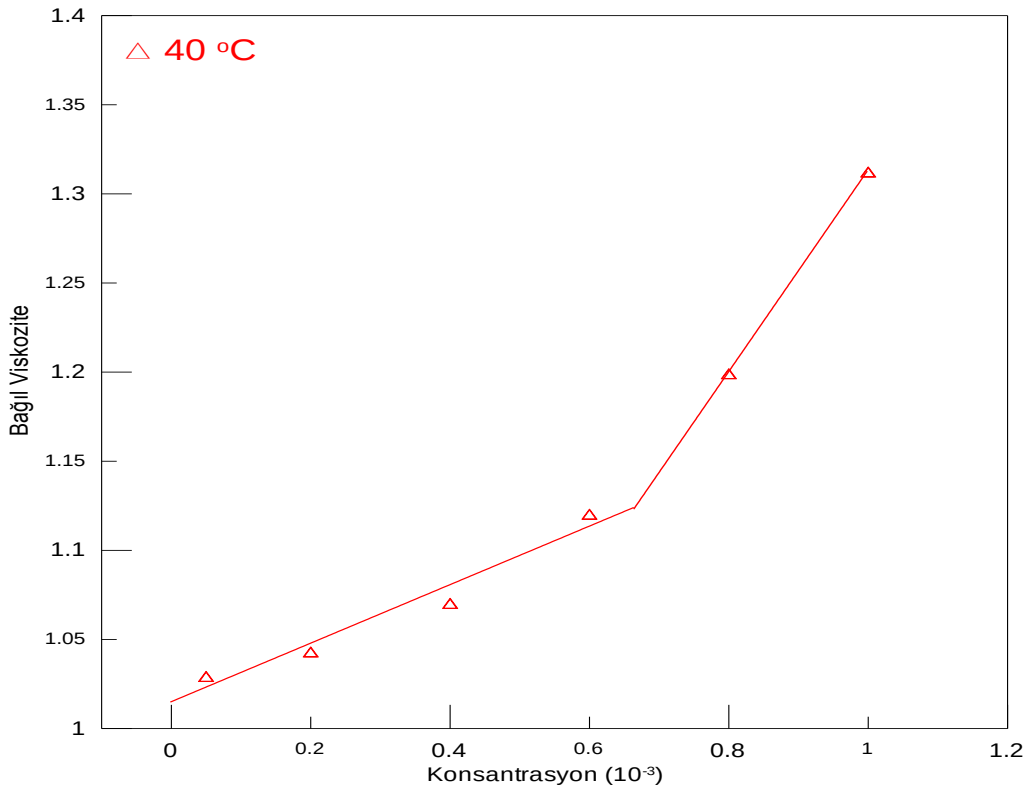
Konsantrasyon (mmol)	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
0.01	1,0374	1,0351	1,0258	0,9858	1,0296
0.05	1,0420	0,7817	0,8692	0,9396	1,0349
0.1	1,0343	0,7676	0,8640	0,9161	1,0244
0.2	1,0371	0,7697	0,8732	0,9436	1,0328
0.4	1,0685	0,7912	0,8743	0,9461	1,0343
0.6	1,2336	0,8940	0,9753	1,0042	1,0388
0.8	1,2471	0,9083	1,0015	1,0209	1,0399
1	1,4527	0,9630	1,0656	1,1118	1,0452
2	1,5306	0,9970	1,0688	1,1232	1,0467



Şekil 4.10.6.2. 0.4/0.6 karışımın konsantrasyona karşı 40°C'de bağıl viskozite grafiği

Tablo 4.10.6.3. 0.5/0.5 karışımın farklı sıcaklık ve konsantrasyonda bağıl viskoziteleri

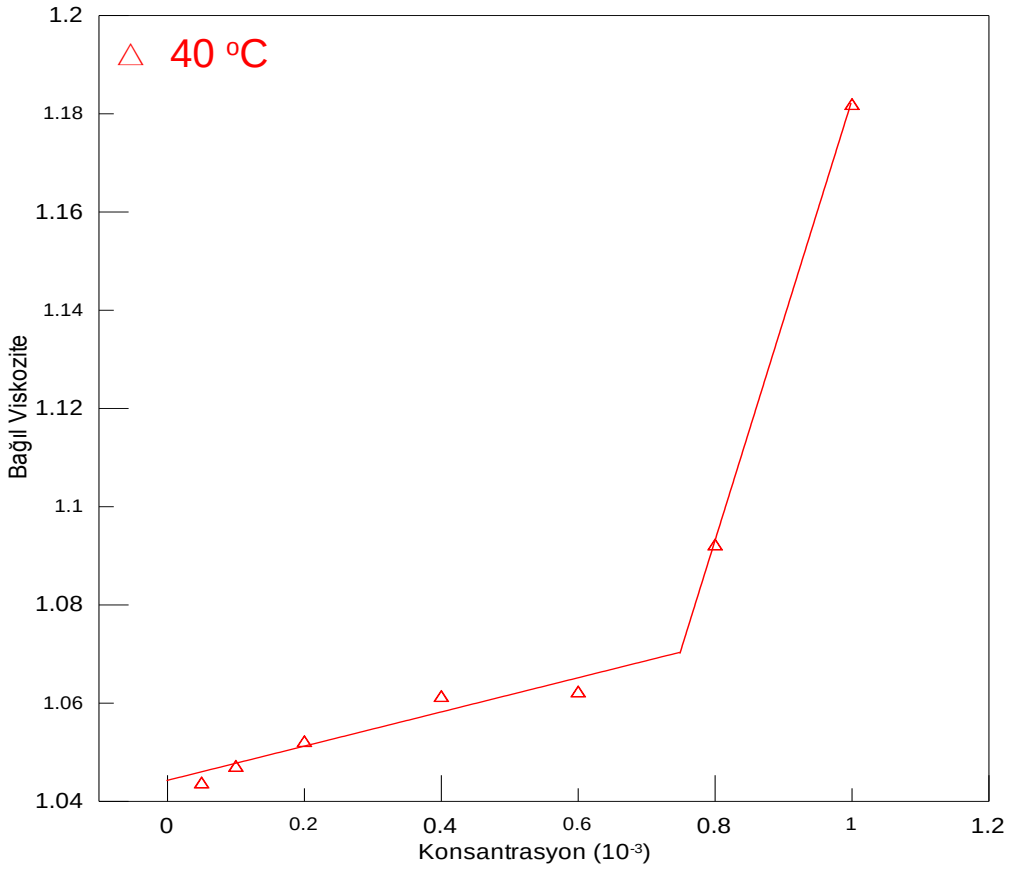
Konsantrasyon (mmol)	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
0.01	1,0470	1,0411	1,0288	1,0320	1,0520
0.05	1,0292	0,7638	0,8860	0,9387	1,0435
0.1	1,0376	0,7661	0,8511	0,9419	1,0302
0.2	1,0430	0,7673	0,8589	0,9523	1,0301
0.4	1,1243	0,7697	0,8615	0,9795	1,0303
0.6	1,1283	0,7802	0,8784	0,9857	1,0450
0.8	1,1341	0,7818	0,8799	0,9842	1,0446
1	1,1993	0,8646	0,8852	0,9867	1,0488
2	1,5118	1,0631	0,8978	0,9920	1,1099



Şekil 4.10.6.3. 0.5/0.5 karışımın konsantrasyona karşı 40°C'de bağıl viskozite grafiği

Tablo 4.10.6.4. 0.6/0.4 karışımın farklı sıcaklık ve konsantrasyonda bağıl viskoziteleri

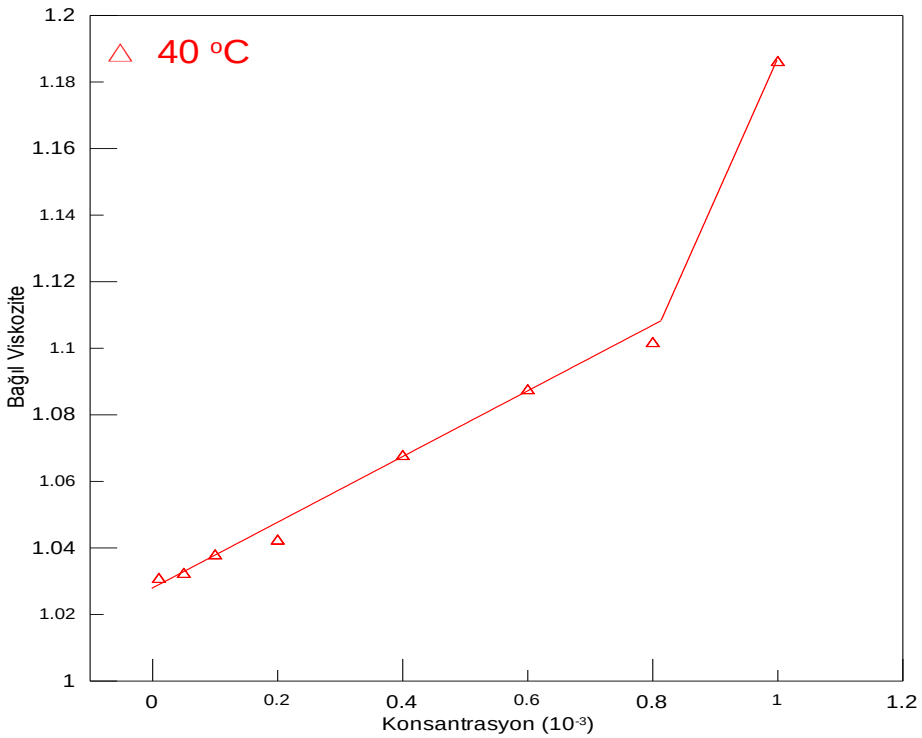
Konsantrasyon (mmol)	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
0.01	1,0316	1,0276	0,9992	1,0275	1,0372
0.05	1,0339	1,0564	1,0246	1,0281	1,0399
0.1	1,0473	1,1366	1,0357	1,0251	1,0372
0.2	1,0523	1,0309	1,0379	1,0503	1,0457
0.4	1,0885	1,0389	1,0249	1,0199	1,0192
0.6	1,1652	1,1218	1,0519	1,0318	1,0352
0.8	1,1023	1,0700	1,0279	1,0276	1,0300
1	1,2600	1,0265	1,0961	1,0451	1,0333
2	1,0895	1,0376	0,9409	1,0326	1,0311



Şekil 4.10.6.4. 0.6/0.4 karışımın konsantrasyona karşı 40°C' ta bağıl viskozite grafiği

Tablo 4.10.6.5. 0.8/0.2 karışımın farklı sıcaklık ve konsantrasyonda bağıl viskoziteleri

Konsantrasyon (mmol)	40 °C	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
0.01	1,0310	1,0466	1,0514	1,0307	1,0618
0.05	1,0325	1,0477	1,0545	1,0421	1,0731
0.1	1,0381	1,0207	1,0448	1,0423	1,0710
0.2	1,0426	1,0342	1,0530	1,1173	1,0507
0.4	1,0680	1,0744	1,0553	1,0402	1,0527
0.6	1,0857	1,0805	1,0641	1,0634	1,0648
0.8	1,0460	1,1181	1,0532	1,0631	1,0727
1	1,0563	1,1229	1,0651	1,0652	1,0583
2	1,1367	1,0319	1,0479	1,0702	1,0855



Şekil 4.10.6.5. 0.8/0.2 karışımın konsantrasyona karşı 40°C' ta bağıl viskozite grafiği

Grafiklerden bulunan KMK değerleri tablo 4.10.6.6da verilmiştir.

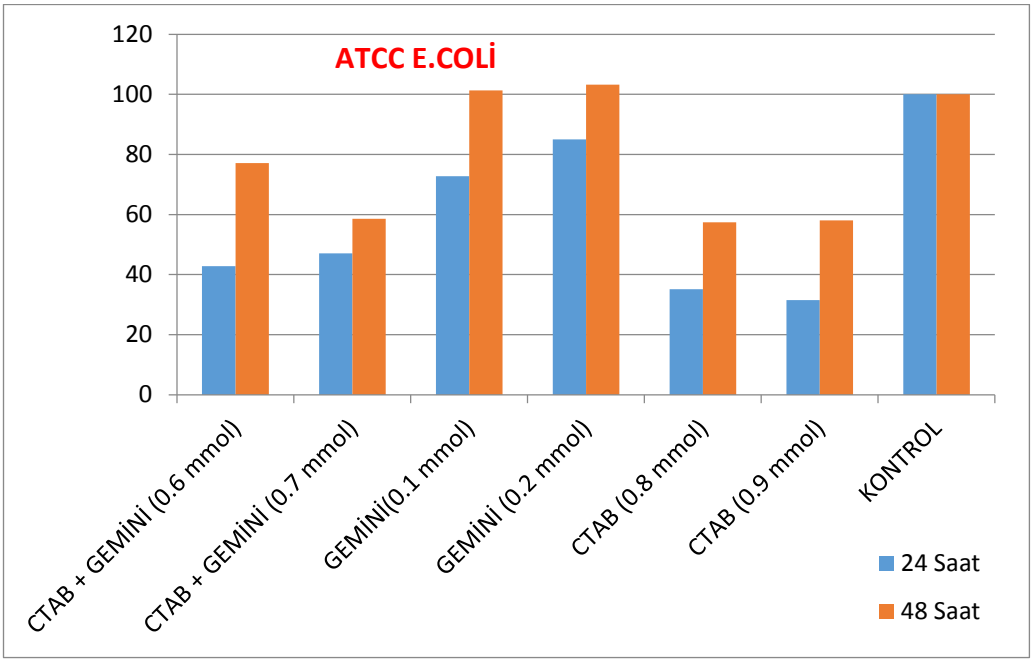
Tablo 4.10.6.6. Karışımların 40 ^{o}C de bağıl viskozite grafiklerinden bulunan KMK değerleri

KARIŞIM	KMK
0.0	1.80 x 10^{-4} M
0.2	2.80 x 10^{-4} M
0.4	4.20 x 10^{-4} M
0.5	6.50 x 10^{-4} M
0.6	7.50 x 10^{-4} M
0.8	8.25 x 10^{-4} M
1.0	9.10 x 10^{-4} M

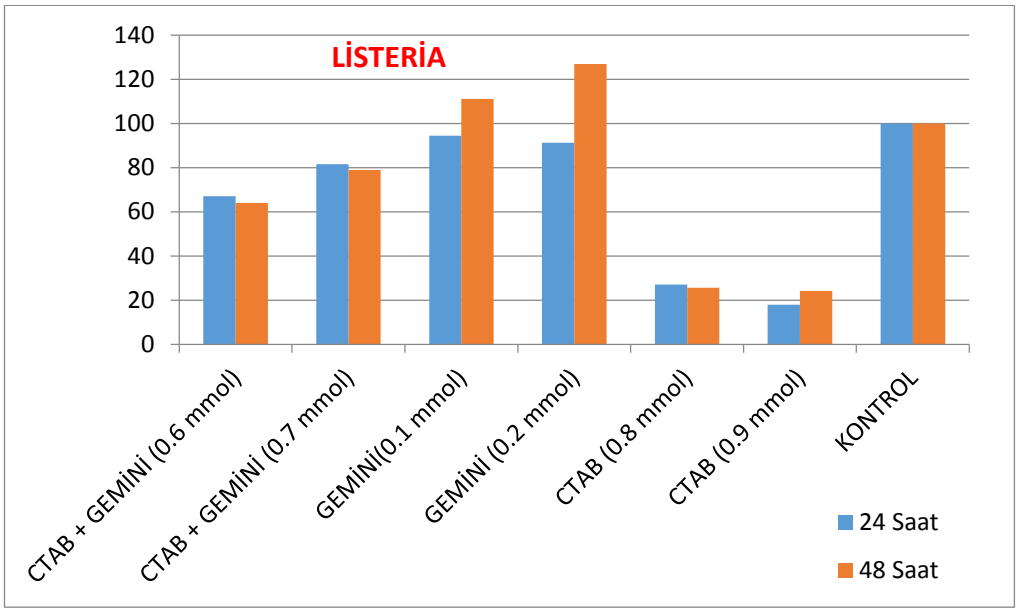
4.11. Antimikrobiyal Ölçümler

Antibakteriyel ölçümler T.Ü TUTAGEM laboratuvarında yapıldı. Bölüm 3.3.9 kısmında hazırlanan bakteriler ve mantarlar üzerine KMK altında ve üstündeki konsantrasyonlarda hazırlanan saf surfaktant ve ikili surfaktant karışım çözeltileri ilave edildi. Bu çözeltiler 37^{o}C de 24 saat ve 48 saat tutuldular. 24 saat ve 48 saat sonunda alınan ölçümler yüzde canlılık olarak verildi. Her bir bakteri için bulunan sonuçlar Tablo 4.11.1-6 da gösterildi.

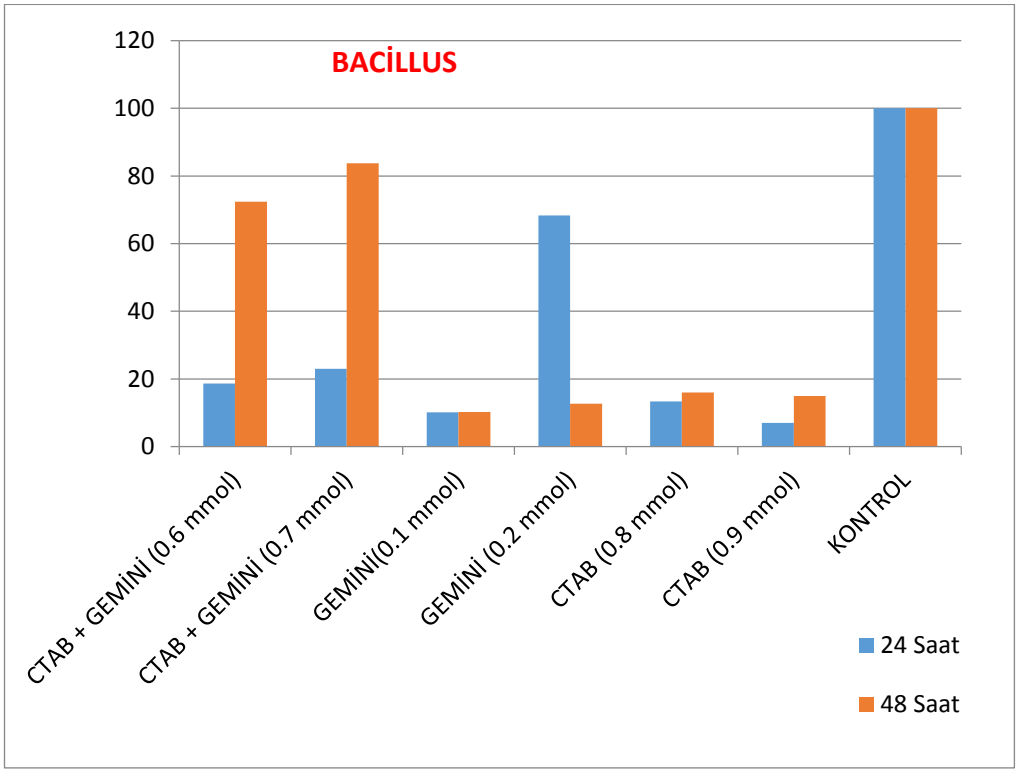
Tablo 4.11.1. Escherichia coli ATCC (Gram-negative) için yüzde canlılık ölçümü



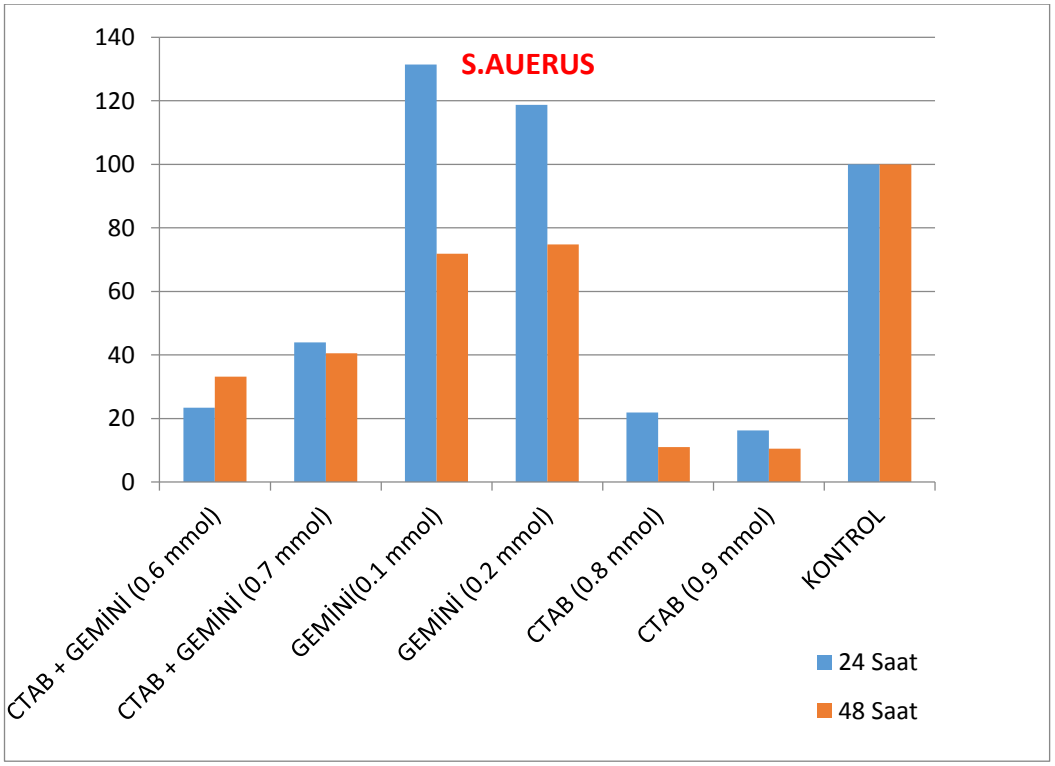
Tablo 4.11.2. Listeria spp. (Gram-positive) için yüzde canlılık ölçümü



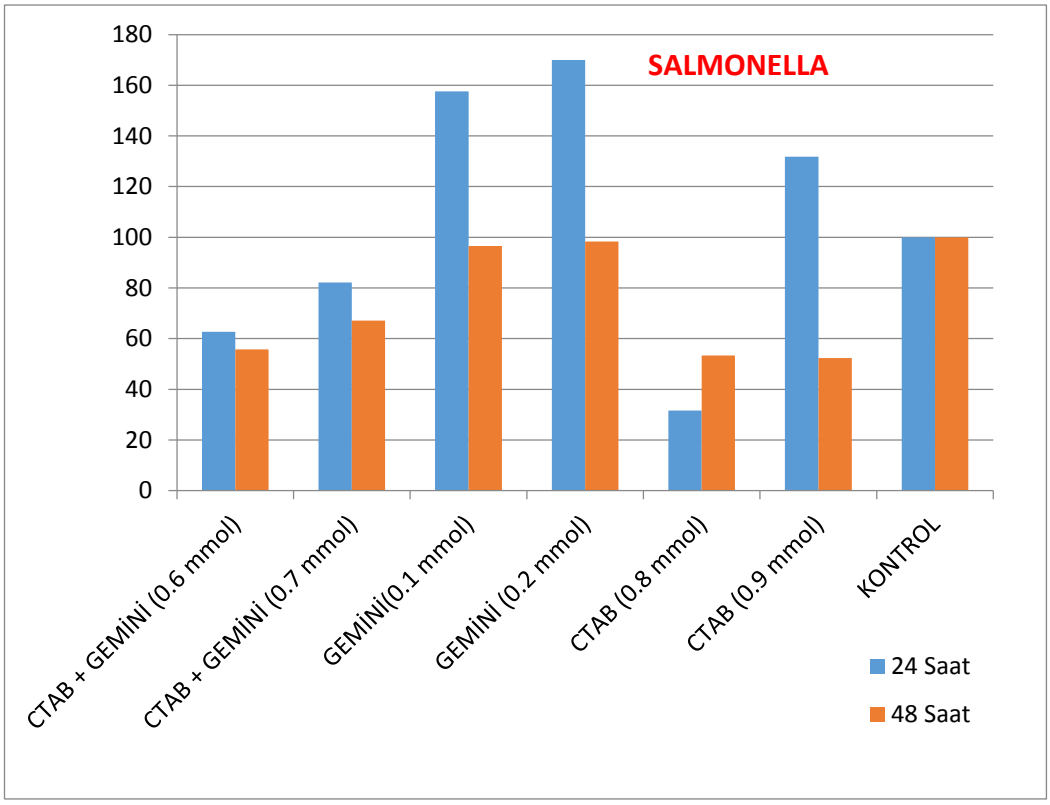
Tablo 4.11.3. Bacillus spp.(Gram-positive) için yüzde canlılık ölçümü



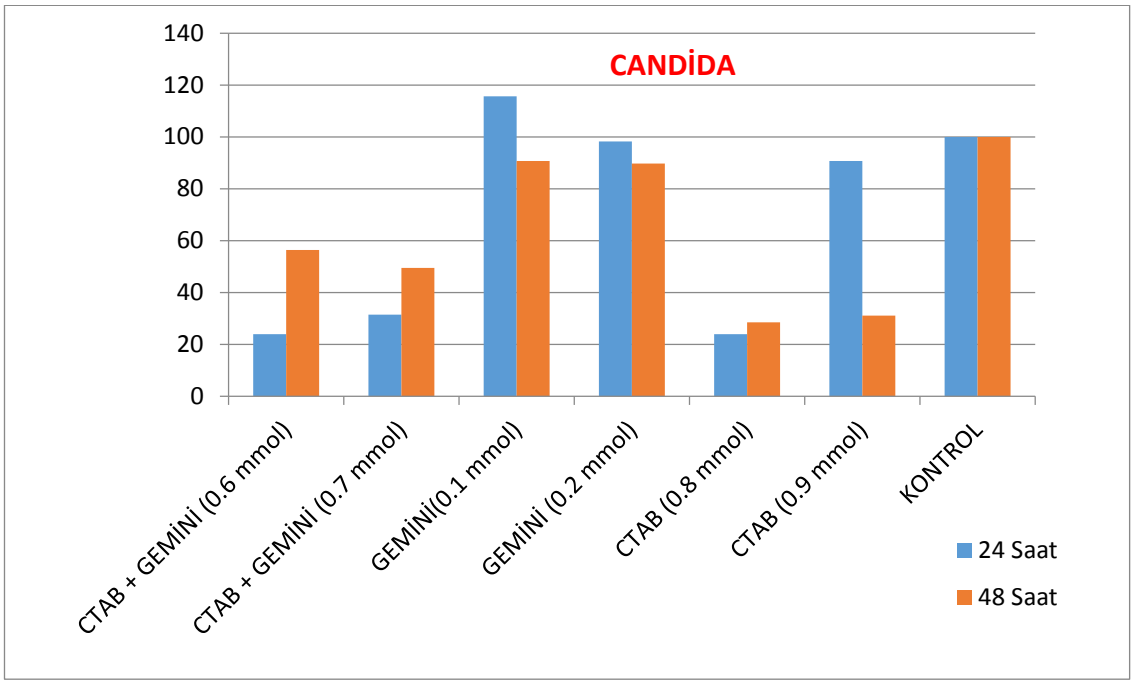
Tablo 4.11.4. Staphylococcus aureus (Gram-positive) için yüzde canlılık ölçümü



Tablo 4.11.5. Salmonella spp. (Gram-negative) için yüzde canlılık ölçümü



Tablo 4.11.6. Candida albicans (Fungi) için yüzde canlılık ölçümü



BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tablo 4.1.1'de verilen 16-3OH-16 surfaktant çözeltilerinin sıcaklığa karşı konduktometre ile ölçülen iletkenlik değerleri kullanılarak çizilen Şekil 4.1.1 incelendiğinde sentezlenen hidroksil spacer gruplu katyonik gemini surfaktantın Krafft sıcaklığı 38,5^{o}C olarak bulundu. Bulunan değer normal bir surfaktant için yüksek bir değerdir. Oda sıcaklığında olması daha kolay kullanılmasını sağlar. CTAB için daha önceki çalışmalarda bulunan 25,8 ^{o}C değeri oda sıcaklığı için daha uygun bir değerdir. Bu çalışma için yapılan tüm çalışmalar Krafft sıcaklığının üzerinde yapılmıştır. 40 ^{o}C ve üzerinde çalışılmıştır. Daha düşük sıcaklıklarda miseller oluşamadığı için 40 ^{o}C ve üzerinde çalışılmıştır.

CTAB ve 16-3OH-16 ile yapılan tüm çalışmalarda 40 ^{o}C ve 60 ^{o}C arasında toplamda 5 farklı sıcaklıkta yapıldı. 60 ^{o}C üzerindeki sıcaklıklarda miselleşme bozulduğu için çalışmalarda uygun sonuçlar bulunamadı..

Tablo 4.2.1'de farklı sıcaklıklarda iletkenliği verilen 16-3OH-16'nın Şekil 4.2.1'de ve 4.2.2'de konsantrasyona karşı iletkenlik grafikleri çizildi. Bu grafiklerden Tablo 4.2.2'de verilen farklı sıcaklıklardaki KMK α ve ΔG_M^o değerleri bulundu. Bu tablodan sıcaklık artışı ile 16-3OH-16'nın KMK ve ΔG_M^o değerlerinin arttığı ve α değerinin ise azaldığı görülmektedir.

Tablo 4.3.1'de verilen CTAB'nin sıcaklığa karşı iletkenlik değerleri ile çizilen Şekil 4.3.1'den bulunan sonuçlara göre düzenlenen. Tablo 4.3.2 incelendiğinde CTAB nın KMK ve α değerlerinin sıcaklık arttıkça artığı ve ΔG_M^o ise azaldığı görüldü.

Tablo 4.4.1'de 16-3OH-16 'nin spektrofotometre ile ölçülen I ve I_3 değerleri veilmiştir. Bu değerlerden hesaplanan I/I_3 değerleri Şekil 4.4.1. de grafiğe geçilmiştir. Bu grafikten elde edilen KMK 1,92 x 10^{-4}M olarak bulunmuştur. Konduktometre ile bulunan KMK değerine yakın bir sonuç elde edilmiştir.

Tablo 4.5.1. ve 4.5.2'de sırasıyla 16-3OH-16 ve CTAB'nin farklı sıcaklık ve farklı molar konsantrasyonlarında yoğunlukları verilmiştir. Bu veriler eşliğinde Tablo

4.6.1. ve 4.6.2'de 16-3OH-16'nın görünür molar hacim değerleri elde edilmiştir. Tablo 4.6.2'de sıcaklık arttıkça görünür molar hacim değerlerinin düştüğü görülmektedir. Tablo 4.6.3'de sıcaklık arttıkça görünür molar hacim arttığı görülmektedir. 60 ^{o}C de sıcaklığın yüksek olmasından kaynaklı bir sapma görülmektedir.

Tablo 4.7.1. ve 4.7.3'te sırasıyla 16-3OH-16 ve CTAB'nin farklı sıcaklıklarda Tensiyometre ile ölçülen yüzey gerilimi değerleri verilmiştir. Bu tablolardan çizilen Şekil 4.7.1. ve 4.7.2'de sırasıyla 16-3OH-16 ve CTAB'nin KMK değerleri bulunmuştur. Bulunan değerler konduktometre ile bulunan KMK değerlerine yakın sonuçlar göstermiştir. Sıcaklık artışı KMK değerini arttırmıştır.

Tablo 4.8.1 ve 4.8.2'de sırasıyla 16-3OH-16 ve CTAB'nin spektrofotometre ile ölçülen I değerleri ve ln(I_o/I) değerleri verilmiştir. Bu tablolardan çizilen Şekil 4.8.1. ve 4.8.2'de 40^{o}C 16-3OH-16'nin agregasyon sayısı 38 olarak bulunmuştur. Benzer hidroksil spacer gruplu gemini surfaktantlara yakın bir değer olarak bulunmuştur. Aynı zamanda CTAB'nin Şekil 4.8.2'de çizilen grafiğinden hesaplanan agregasyon sayısı 84 olarak bulunmuştur. Bu sonuç daha önceki çalışmalarda bulunan sonuçla yakınlık göstermektedir.[33]

Tablo 4.9.1'de 16-3OH-16'nin farklı sıcaklıklardaki Efflux zamanı verilmiştir. Sıcaklık arttıkça zamanın azaldığı görülmektedir. Konsantrasyon arttıkça zamanın arttığı görülmektedir. Bu bilgiler ışığında mutlak viskozite ve bağıl viskozite değerleri artmıştır. Şekil 4.9.1'den Şekil 4.9.5'e kadar olan grafiklerde 16-3OH-16'nın KMK değerleri bulunmuştur. Konduktometre ile bulunan sonuca çok yakın değerler elde edilmiştir.

Tablo 4.9.4'te CTAB'nin Efflux zamanları verilmiştir. Bu zamanlar 16-3OH-16'da olduğu gibi sıcaklık arttıkça azalmış ve konsantrasyon arttıkça artmıştır. Bu etkide bağıl viskozitenin değerlerini arttırmıştır. Tablo 4.9.6'da bulunan KMK değerleri verilmiştir. Aynı 16-3OH-16da olduğu gibi konduktometre ile bulunan değerlere yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Dört farklı ölçüm sonucu 40^{o}C'de bulunan KMK değerleri Tablo 4.9.7 ve 4.9.8'de sırasıyla 16-3OH-16 ve CTAB için karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırmada birbirine yakın sonuçlar elde edilmiştir.

Tablo 4.10.1'de karışımların nasıl hazırlandığı gösterilmiştir. Hazırlanan karışımlar üç farklı yöntemle (konduktometre, tensiyometre ve viskozimetre) ile farklı

sıcaklıklarda ölçülmüş ve bulunan sonuçlardan KMK hesaplamaları yapılmıştır. Yapılan hesaplamaların ardından birbiriyle olan uyumları değerlendirilmiştir.

Tablo 4.10.1.11'de verilen tabloda hazırlanan karışımların KMK, α , ΔG^{o}_{mic} değerleri yanı sıra gemini surfaktantın bir kuyruğunun Gibbs enerjisini bulduğumuz $\Delta G^{o}_{mic:tail}$ hesaplandı. Aynı tabloda surfaktant molekülünün ΔH^{o}_{mic} ve ΔS^{o}_{mic} değerleri de hesaplandı ve karışımların yanı sıra sentezlenen surfaktant ve CTAB'nin de değerleri bulundu. Tabloda ayrıntılı bir şekilde verildi. Tüm hesaplamaların yapıldığı bu tabloda karışımların değerlerinin 16-3OH-16 ve CTAB arasında olduğu görülmektedir. KMK değerlerinin sıcaklıkla birlikte belli bir oranda arttığı görülmektedir. Aynı tabloda sıcaklıkla birlikte iyonizasyon derecesi genellikle arttığı görülmektedir. 0.2 karışım harici diğer karışımların ΔG^{o}_{mic} değerleri 16-3OH-16 ve CTAB'nin arasında çıkması karışımların ideal karışım olduğunun bir göstergesidir.

Tablo 4.10.1.12'de ise hazırlanan karışımların ideal KMK değerleri verilmiştir. Aynı tabloda X_1 , β , β_{ort} değerleri de verilmiştir. Bu değerler yardımıyla hazırlanan karışımların ideal olup olmadığı sonucuna varılabilir. Bulunan sonuçların 16-3OH-16 ve CTAB'nin ideal değerlerine yakın olması ve bu değerlerin 16-3OH-16 ve CTAB'den daha düşük yada yüksek çıkmaması bazı noktalarda sapmalar olsa da bu karışımın ideal olduğunun göstergesidir.

Tablo 4.10.1.12'de eş molar konsantrasyon da sıcaklık arttıkça çok fazla bir değişim olmadığı görülmektedir. Aynı zamanda CTAB mol kesrinin değiştikçe etkileşim parametresinin düştüğü görülmektedir. Synergizm ve antagonizm etki göstermediği bu sonuçlardan belli olmaktadır. İdeal olan surfaktantlarda X_1 , β değerleri pozitif olarak bulunur. 16-3OH-16 ve CTAB karışımı pozitif değer çıkmasından dolayı ideal olarak belirtilir. Ayrıca β_{ort} değeri ne kadar sıfıra yakın ise idealliğe o kadar yakın olduğu yorumu yapılabilir. Saf bir yüzey aktif madde ile iki yüzey aktif madde karşılaştırıldığında karışımların daha yüksek performans gösterdiği görülür. Etkileşim parametresi incelenerek ideal davranışlardan sapma ve sistemin synergizm veya antagonizm gösterip göstermediği araştırılır.[34]

Tablo 4.10.3.6'da tüm karışımların farklı sıcaklıklardaki görünür molar hacim değerleri verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında çözeltideki CTAB oranı arttığında görünür molar hacim değeri düşmektedir. Ayrıca sıcaklık arttığında görünür molar hacim değerinin genellikle arttığı görülmektedir.

Tablo 4.10.4.6'da karışımların farklı sıcaklıklardaki tensiyometrik ölçüm sonucu grafiklerden bulunan KMK değeri verilmiştir. Genellikle değerler konduktometrik ölçüm ile bulduğumuz sonuca yakın olarak bulunmuştur. Ayrıca γ_o , $\gamma_{o,\ KMK,}$ $pC_{20,}$ Π_{KMK}, $10^6\ \Gamma_{max}$, A_{min} , ΔG^o_{ads} , ΔG^o_{mic} değerleri grafiklerden hesaplanarak bulunmuştur. Genellikle bulunan sonuçlarda karışımların değerleri 16-3OH-16 ile CTAB'nin saf haldeki karışımlarının arasında değerler çıkması karışımların ideal olduğunun göstergesidir. Bu tabloda bulunan ΔG^o_{ads} , ΔG^o_{mic} enerjileri gemini ile CTAB arasında bulunamamıştır.

Tablo 4.10.5.3'de hazırlanan karışımların 40^oC 'deki agregasyon sayıları hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlerin 16-3OH-16 ile CTAB'nin saf haldeki karışımlarının arasında değerler çıkması karışımların ideal olduğun belirtir. Bulunan sonuçlar genellikle 16-3OH-16'ya daha yakın değerler çıkmıştır. Bu tabloda elde edilen verilerden K_{sv} ve D değerleri hesaplanmıştır. D değerlerine bakıldığında bulunan sonuçlar 4,6 ile 9,6 arasında bulunmuştur. Bu sonuçlara bakıldığında yakınlık olarak 16-3OH-16 ve CTAB dielektrik sabiti dibrometan ve bromometan arasında sonuçlar göstermektedir

Tablo 4.10.6.6'da tüm karışımların 40^oC'de bağıl viskozite değerlerinden çizilen grafiklerden bulunan KMK değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerler konduktometre ve tensiyometre ile bulunan değerlere yakın olarak bulunmuştur. Bölüm 4.10.6'da tüm karışımların bağıl viskozite değerleri verilmiş ve grafikleri çizilmiştir fakat sadece 40^oC için olan verilmiştir.

Bölüm 4.11'de antimikrobiyal çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda bulunan sonuçlar 24 saat ve 48 saatte yüzde canlılık olarak tablolara yansıtılmıştır. Her bir tabloda (4.11.1-6) farklı bakterilerin ve mantarın yüzde canlılığı iki farklı saatte alınan ölçümlerden (24 ve 48 saat) hesaplanıştır.

Genellikle tüm bakteri ya da mantarda karışım çözeltileri saf haldeki 16-3OH-16 ile CTAB değerlerinin arasında sonuç göstermesi kullanım açısından karışımların daha uygun olduğunu göstermektedir. Bazı bakteriler için öldürücü özellik gösteren CTAB yapılan ölçümlerde Listeria, S.Aureus ve Bacillus için öldürücü özellik göstermiştir. 16-3OH-16 ise genellikle öldürücü özellik göstermemiştir.[35] Tablolarda (4.11.1-6) her bir bakteri için canlılık durumları incelebilir.

Bölüm 4.11.1'de 16-3OH-16, CTAB ve sadece %50 karışımları incelebilmiştir. 16-3OH-16 ve bütçenin azlığından dolayı farklı konsantrasyonlarda ölçümleri alınıp ideal konsantrasyon ölçümleri yapılamamıştır.

Tablo 4.11.1'de 16-3OH-16, CTAB ve 0.5/0.5 karışımları etkili olamamıştır. Escherichia coli ATCC (Gram-negative) bakterisini öldürücü bir özellik gösterememişlerdir. Tablo 4.11.2'de 16-3OH-16 ve 0.5/0.5 etkili olamamıştır. CTAB her iki farklı zamanda da etkili olmuş ve Listeria bakterisini öldürmüştür. Tablo 4.11.3'te Bacillus spp.(Gram-positive) bakterisi için 16-3OH-16 ve CTAB farklı zamanlarda etkili olmuştur. 0.5/0.5 için farklı zamanlarda öldürücü etki gözlenmemiştir. Sadece bu bakteri için 0.5/0.5 saf maddelerin arasında değer göstermemiştir. Tablo 4.11.4'de Staphylococcus aureus (Gram-positive) bakterisi için CTAB ve 0.5/0.5 iyi bir etki göstererek öldürücü özellik göstermiştir. 24 saat ve 48 saat için antibakteriyel özellik göstermiştir. Tablo 4.11.5'de Salmonella spp. (Gram-negative) bakterisi için 16-3OH-16,CTAB ve 0.5/0.5 karışımları etkili olamamıştır. Ayrıca bazı zaman dilimlerinde bakterinin artmasına izin vermiştir. Tablo 4.11.6'da Candida albicans (Fungi) mantarı için 16-3OH-16,CTAB ve 0.5/0.5 karışımları etkili olamamıştır. Sadece 48 saatte CTAB bir miktar etkili olduğu gözlenmiştir.

Sonuç olarak bölümümüz laboratuvarında sentezlenen ve saflaştırılan hidroksil spacerli katyonik Gemini surfaktant (16-3OH-16) karakterize edildi. Ölçülen Krafft sıcaklığı ardından dört farklı ölçme metodu uygulanarak surfaktantların en temel karakteristlik parametresi olan kritik misel konsantrasyonu bulundu. Konduktometrik, tensiyometrik, spektrofotometrik ve viskozimetrik yöntemler kullanılarak farklı sıcaklıklarda ölçümler alındı. Bulunan sonuçların birbiriyle uyumlu olduğu gözlendi İkili surfaktant karışımlarının etkileşimi incelendi ve etkileşim parametresinin sıfır veya sıfıra yakın olduğu gözlendi. Ayrıca ikili karışımların yüzey, termodinamik ve agregasyon özellikleri CTAB' nin molar kesri ve sıcaklık değişimine göre incelendi. Son olarak saf maddenin ve hazırlanan karışım çözeltilerinin mikrobiyal aktivitesine bakıldı.

EK 1.TABLO

Hagenbach (HC) Düzeltme Tablosu

Ubbelohde viscometers for dilution sequences Type No. 531 ..

Correction seconds[1]:

Flow-through time [s]	Capillary No. 0	0c	0a	I	Ic	II
40	-*	-*	-*	-*	(1.03)*	0.15
50	-*	-*	-*	(3.96)*	0.66	0.10
60	-*	-*	-*	(2.75)*	0.46	0.07
70	-*	-*	-*	(2.02)*	0.34	0.05
80	-*	-*	(4.78)*	(1.55)*	0.26	0.04
90	-*	-*	(3.78)*	1.22	0.20	-
100	-*	(7.07)*	(3.06)*	0.99	0.17	-
110	-*	(5.84)*	(2.53)*	0.82	0.14	-
120	-*	(4.91)*	2.13	0.69	0.12	-
130	-*	(4.18)*	1.81	0.59	0.10	-
140	-*	(3.61)*	1.56	0.51	0.08	-
150	-*	(3.14)*	1.36	0.44	0.07	-
160	-*	2.76	1.20	0.39	0.06	-
170	-*	2.45	1.06	0.34	0.06	-
180	-*	2.18	0.94	0.30	0.05	-
190	-*	1.96	0.85	0.28	0.05	-
200	(10.33)*	1.77	0.77	0.25	0.04	-
225	(8.20)*	1.40	0.60	0.20	-	-
250	(6.64)*	1.13	0.49	0.16	-	-
275	(5.47)*	0.93	0.40	0.13	-	-
300	4.61	0.79	0.34	0.11	-	-
325	3.90	0.66	0.29	0.09	-	-
350	3.39	0.58	0.25	0.08	-	-
375	2.95	0.50	0.22	0.07	-	-
400	2.59	0.44	0.19	0.06	-	-
425	2.30	0.39	0.17	0.05	-	-
450	2.05	0.35	0.15	0.05	-	-
475	1.84	0.31	0.13	0.04	-	-
500	1.66	0.28	0.12	0.04	-	-
550	1.37	0.23	0.10	-	-	-
600	1.15	0.20	0.09	-	-	-
650	0.98	0.17	0.07	-	-	-
700	0.85	0.14	0.06	-	-	-
750	0.74	0.13	0.05	-	-	-
800	0.65	0.11	0.05	-	-	-
850	0.57	0.10	0.04	-	-	-
900	0.51	0.09	0.04	-	-	-
950	0.46	0.08	0.03	-	-	-
1000	0.42	0.07	0.03	-	-	-

* These flow-through times should not be used for precision measurements. If necessary, use a viscometer with a narrower capillary tube.

[1] The specified correction seconds are valid for the respective nominal constant.

KAYNAKLAR

[1] P.W. Atkins***, Fizikokimya***, Oxford University Press, Oxford Melbourne Tokyo, (1998).

[2] E.A.G. Anionson, ***Theory of the Kinetics of Micellar Solutions of Ionic Surfactants,*** J. Phys. Chem. 80, 905-922, (1976).

[3] R. Zana, ***Dimeric (Gemini) Surfactants: Effect of the Spacer Group on the Association Behavior in Aaueous Solution***, J. Colloid Interface Sci. 248, 203-220, (2002).

[4] A. Laschewsky, K. Lunkenheimer, R.H. Rakotoaly, L. Wattebled, ***Spacer Effects in Dimeric Cationic Surfactants***, Colloid Polym. Sci. 283, 469-479, (2005).

[5] J.F. Nguyen Rathman, ***Thermodynamics of Mixed Micelle Formation,*** Academic Pres, Oklahama, 438, 444-445, (1985).

[6] J.F. Scamehorn, ***Properties of Aqueous Mixed Surfactant Systems***, Amer. Chen. Soc, Washington, 472-474, (1986).

[7] A.O. Galioglu, ***Yüzey Aktif Maddeler***, İTÜ-Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul, 1-19, (1991).

[8] P.A. Winsor, ***Hydrotropy, Solubilization and Related Emulsification Processes***, I. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 44, 376-382, (1948).

[9] K. Shinoda, H. Arai, ***The Correlation between Phase Invemion Temperature In Emulsion and Cloud Point in Solution of Nonionic Emulsifier,*** J. Phys. Chem. 68, 18, 3485-3490, (1964).

[10] J.N. Philips, ***The Energetics of Micelle Formation,*** Trans. Far. Soc. 51, 561-569, (1955).

[11] D.D. Miller and D.F. Evans, ***Fluorescence quenching in double-chained surfactants. 1. Theory of quenching in micelles and vesicle***, J. Phys. Chem. 93, 323-333, (1989).

[12] C. Tanford, ***The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes***, Kreiger Publishing Company: Malabar FI, (1991).

[13] D. Myers, ***Surfactant Science and Technology***, VCH Inc. New York, (1988).

[14] Nicholas J. Turro, Ahmad Yekta, ***Luminescent probes for detergent solutions. A simple procedure for determination of the mean aggregation number of micelles,*** J. Am. Chem. Soc, 100 5951-5952, (1978).

[15] Y. Wang, E.F. Marques, C.M. Pereiar, ***Monolayers of Gemini Surfactants and Their Catanionic Mixtures with Sodium Dodecyl Sulfate at The Air-Water Interface: Chain Length and Composition Effects***, Thin Solid Films, 516, 7458-7466, (2008).

[16] M.J. Ostro, ***Liposomes***, Marcel Dekker, New York, (1983).

[17] R. Zana, Y. Talmon, ***Dependence of Aggregate Morphology on Structure of Dimeric Surfactants***, Nature, 362, 228-230, (1993).

[18] M. Ao, G. Xu, Y. Zhu, Y. Bai, ***Synhesis and Properties of Ionic Liquid-Type Gemini Imidazolium Surfactants***, 326, 2, 490-495, (2008).

[19] M.S. Borse, S. Devi, ***Importance of Head Group Polarity in Controlling Aggregation Properties of Cationic Gemini Surfactants,*** Adv. Colloid Interfac. 123-126, 387-399, (2006).

[20] A. Dikmen, ***Farklı Fonksiyonel Gruplar Taşıyan Katyonik Gemini Surfaktantların Sentezi***, Trakya Üniversitesi Fen Fakültesi, Kimya Anabilimdalı Yüksek Lisans Tezi, (2014)

[21] H. Akbaş, A. Elemenli, M. Boz***, Aggregation and Thermodynamic Properties of Some Cationic Gemini Surfactants***, J.Surface Deterg,15-33,40, (2012).

[22] X. Wang, J. Wang, Y. Wang, H. Yan, ***Effect of the Nature of the Spacer on the Aggregation Properties of Gemini Surfactants in an Aqueous Solution***, Langmuir, 20, 53-56, (2004).

[23] H. Akbaş, S. Kasapoğlu and M. Boz, ***Aggregation behavior and intermolecular interaction of binary surfactant mixtures based on cationic Geminis and nonionic surfactants,*** Colloid and Polym Sci, 293:3429–3437, (2015).

[24] H. Akbaş, S. Kocaoğlu, M. Boz and A. Dikmen, A ***novel cationic Gemini surfactant with amide group: synthesis and micellization behavior in aqueous solutions*** Colloid Polym Sci 294:1439–1451, (2016)

[25] Magdalena Bielawska, Aleksandra Chodzin´ ska, Bronisław Jan´ czuk, and Anna Zdziennicka ***Determination of CTAB CMC in mixed water + short-chain alcohol solvent by surface tension, conductivity, density and viscosity measurements*** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 424 (2013) 81– 88 (2013)

[26] Fang Li, Milton J. Rosen, and Shireen B. Sulthana ***Surface Properties of Cationic Gemini Surfactants and Their Interaction with Alkylglucoside or –maltoside Surfactants*** Langmuir 17, 1037-1042 (2001)

[27] S. D. Wettig, P. Nowak, and R. E. Verrall, ***Thermodynamic and Aggregation Properties of Gemini Surfactants with Hydroxyl Substituted Spacers in Aqueous Solution*** *18,* 5354-5359 (2002)

[28] Galal Hosni Sayeda, Ferial Mohamed Ghuibab, Mahmoud Ibrahim Abdoub, Emad Abdel Aatty Badrb, Salah Mahmoud Tawfikb, and Nabel Abdel Moneem Negmb, ***Synthesis, surface and thermodynamic parameters of some biodegradable nonionic surfactants derived from tannic acid*** 393, 96–104 (2012)

[29] Laith Al-Araji1, Raja Noor Zaliha Raja Abd. Rahman, Mahiran Basri and Abu Baker Salleh ***Microbial Surfactant AsPac J. Mol. Biol. Biotechnol,*** Vol. 15 (3),99 (2007)

[30] N.K. Bordoloi, B.K. Konwar ***Microbial surfactant-enhanced mineral oil recovery under laboratory conditions*** 63, 73–82 (2008)

[31] Salah M. Tawfik ***Synthesis, surface, biological activity and mixed micellar phase properties of some biodegradable gemini cationic surfactants containing oxycarbonyl groups in the lipophilic part*** Journal of Industrial and Engineering Chemistry 28.171-183 (2015)

[32] S.E. Özdil, H. Akbaş and M. Boz, ***Synthesis and Physicochemical Properties of Double-Chain Cationic Surfaktants*** J. Chem. Eng. Data 61,142-150 (2016)

[33] S. Panmai, R. K. Prud'homme, D. G. Peiffer, S. Jockusch and N. J. Turro "***Interactions between Hydrophobically Modified Polymers and Surfactants: A Fluorescence Study"*** Langmuir, 18, 3860-3864 (2002)

[34] H. Akbaş, M. Boz, A. Elemenli, "***Interaction between cationic gemini surfactant and related single-chain surfactant in aqueous solutions, Fluid phase Equilibria",*** 370, 95-100 (2014)

[35] M. M. Salim, N. A. N. Nik Malek, N. I. Ramli, S. A. M. Hanim and S. Hamdan "***Antibacterial activity of CTAB-modified zeolite NaY with different CTAB loading"*** Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences Vol.10, No.3 129-133 (2014)

ÖZGEÇMİŞ

1988 yılında Edirne'de doğdum. Lise öğrenimimi Edirne Anadolu Lisesinde tamamladım. 2007 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde lisans eğitimime başladım ve 2014 yılında mezun oldum. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Eğitim Fakültesinde Formasyon eğitimimi tamamladım. Aynı yıl Trakya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisansa başladım.